1

METHANDERIVATE

Zu den Methanderivaten ätherischer Öle müssen wir alle diejenigen Moleküle rechnen, deren Kohlenstoffatome derartig aneinander gebunden sind, wie die Glieder in einer Kette. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die Methanderivate von den cyklisch-hydrierten und den Benzolderivaten mehr oder weniger je nach dem vorliegenden Molekül. Wir können den physikalischen Konstanten, wie dem Schmelzpunkt, dem Siedepunkt, den optischen Eigenschaften usw., sowie den chemischen Eigenschaften nicht von vornherein ansehen, ob sie einem Molekül der einen oder andern Klasse angehören. Alle gesättigten Kohlenwasserstoffe zeichnen sich, wie hinreichend bekannt ist, durch große chemische Indifferenz aus. Die Alkohole der drei Klassen unterscheiden sich auch nicht. Im allgemeinen ist zu erwähnen, daß sich die Benzolklasse in allen Derivaten durch größere Kristallisationsfähigkeit auszeichnet, eine Eigenschaft, die die cyklisch-hydrierte Klasse nur dann besitzt, wenn absolut reine Verbindungen vorliegen, da die Möglichkeit von Isomeren gerade in dieser Reihe groß ist und diese sich gegenseitig am Kristallisieren hindern. Die Aldehyde der Methanderivate sind relativ am beständigsten, wohingegen die Aldehyde der cyklisch-hydrierten Reihe sowie der Benzolklasse leicht zur Oxydation neigen. Ganz besonders leicht tritt die Oxydation zur Säure bei der ersteren der letzgenannten Gruppen ein, ich erinnere an das Cyklocitral; aber auch Benzaldehyd, Cuminaldehyd usw. oxydieren sich leicht zu Säuren. Unterschiede in den Säuren, den Estern usw. werden wir in einzelnen Fällen zu konstatieren haben. Die Benzolreihe unterscheidet sich von den anderen Reihen in den meisten Fällen durch ein hohes Volumgewicht, durch den Brechungsexponenten und durch ein anderes spektroskopisches Verhalten, wie wir es früher betont haben. Aliphatische Bestandteile lassen sich in cyklisch-hydrierte oder in Benzolderivate überführen, wie Citral in Cymol, dagegen sind die Benzolringe außerordentlich beständig.

Von der Synthese ist zu erwähnen, daß die aliphatischen Moleküle sich in den meisten Fällen am leichtesten synthetisieren lassen. Geschichtlich ist das Bekanntsein, die Konstatierung der Tatsache des Vorkommens der olefinischen Verbindungen, im großen und ganzen eigentlich erst seit 1887 besonders häufig betont worden, wie wir in den einzelnen Fällen nachher sehen werden; ganze Gebiete, wie die ungesättigten Alko-

hole, Aldehyde, Ketone der Methanreihe sind überhaupt erst in diesem Zeitabschnitt entdeckt worden. Ebenso ist es mit der Konstitutionsaufklärung der hierher gehörigen Verbindungen, die ebenfalls erst in dieser Zeit erfolgte. Anderseits gehören in den ätherischen Ölen nachgewiesene Bestandteile der aliphatischen Reihe zu den in der organischen Chemie am längsten bekannten. Ich erinnere an den Äthylalkohol, an das Aceton usw., es sind dies allerdings Verbindungen, die vielleicht durch Nebenreaktionen in die ätherischen Öle hineingelangen; aber auch die Essigsäure, die zweifellos ein Bestandteil der ätherischen Öle ist, ist sehr lange bekannt. Schließlich gehören zu den seit Jahrhunderten bekannten, aber in ihrer Konstitution bis heute noch nicht aufgeklärten Verbindungen die sich in vielen ätherischen Ölen findenden Paraffine, anderseits die in ihrer Konstitution bekannten Säuren, wie Palmitin- und Stearinsäure. Es sei ferner das paraffinartige Stearopten des Rosenöls erwähnt, welches man beobachtete, sobald überhaupt Rosenöl durch Destillation gewonnen wurde.

a) Aliphatische Kohlenwasserstoffe in den ätherischen Ölen.

Was das quantitative Vorkommen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe anlangt, so tritt dasselbe stark zurück; am meisten in prozentischer Beziehung in einem ätherischen Öl dürfte sich das Heptan finden, indem es erst neuerdings wiederum konstatiert ist, ferner das n-Pentadekan. Die paraffinartigen gesättigten und ungesättigten Verbindungen bilden nur Bruchteile von Prozenten in ätherischen Ölen. Am meisten in prozentischer Beziehung dürften alsdann noch einige olefinische Terpene, wie das Myrcen im Bayöl vorkommen, obwohl auch deren Menge gering ist.

α) Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Nur selten dürften in den ätherischen Ölen gesättigte Kohlenwasserstoffe vorkommen, da wir wohl annehmen müssen, daß Kohlenwasserstoffe aus sauerstoffhaltigen Verbindungen unter Wasserabspaltung entstehen, so daß zunächst ungesättigte resultieren müssen. Der Einfachheit wegen sollen in diesem Abschnitt außer den Paraffinen auch solche hochmolekulare Kohlenwasserstoffe erwähnt werden, deren Konstitution nicht feststeht, und deren Bruttoformel auf eine doppelte Bindung oder auf ein cyklisches System hinweist. Aber einerseits sind diese Unterschiede im Wasserstoffgehalt geringe, so daß die Analysen mit größter Vorsicht aufgenommen werden müssen; ferner fallen viele physikalische Eigenschaften dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe häufig zusammen, so daß ihre gewisse Zusammengehörigkeit dadurch hervortritt. Flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe sind nur einmal, und zwar im Heptan, konstatiert worden, alle übrigen sind fest.

1. n-Heptan (Abieten) $C_7H_{16} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. WENZELL in San Francisco (THORPE, A. **198**, 364) berichtete im Jahre 1871 über einen neuen Kohlenwasserstoff, das Abieten, welches er bei der Destillation des Terpentins von *Pinus Sabiniana* Dougl., einer Conifere, welche auf trocknen Böden der Sierra Nevada in Kalifornien vorkommt und den Namen Nut oder Digger pine führt, erhalten hatte. Über die Gewinnung des Terpentins siehe Originalarbeit. WENZELL gibt an, daß das Öl fast vollständig bei 100—105° siedet; aus ihm ist das Abieten durch fraktionierte Destillation zu erhalten. THORPE erhielt aus $7^1/_2$ l Rohöl 7 l der reinen Verbindung. — Die Synthese läßt sich leicht ausführen nach den allgemeinen Methoden der Darstellung der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Physikalische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Sdp.: 101° (WENZELL, A. **198**, 365). Sdp. 98,43° (THORPE, A. **198**, 367).

Volumgewicht. Es liegen genaue Messungen von THORPE aus dem Jahre 1879 vor (A. **198**, 368), $d_0 = 0{,}70057$. Auf Wasser von 0° bezogen bei 98,43° = 0,61393; aus dieser berechnet sich das spez. Volumen des Heptans zu 162,54, während die KOPPschen Werte zu der Zahl 165 führen. Daselbst findet sich auch ein ausführliches Material über die Ausdehnung durch Wärme.

Zähigkeit. Ebenso hat THORPE (a. a. O. S. 372) die Zähigkeit sehr genau bestimmt.

Dampfdichte. Die Dampfdichte ergab Werte, welche auf die einfache Formel C_7H_{16} hinweisen (a. a. O. S. 378).

Auch über die Oberflächenspannung des Heptans sind (a. a. O. S. 375) ausführliche Mitteilungen gemacht worden.

Lichtbrechungsvermögen. A. a. O. S. 371 gibt THORPE für n_D die Zahl 1,3879. Das spez. Brechungsvermögen nach der Formel $\frac{n-1}{d}$ berechnet, worin $d_{17,9^0} = 0{,}565$ (?) angenommen ist, ergibt die Zahl 56,4 und stimmt mit dem nach LANDOLTS Werten ($C = 5$ und $H = 1{,}3$) berechneten 55,8 gut überein.

Polarisation. Der Kohlenwasserstoff soll nach THORPE (a. a. O. S. 371) optisch nicht aktiv sein, woraus gefolgert wird, daß bei der geringen Drehung (200 mm = 6′9″) Verunreinigung durch ein aktives Harz oder Terpen vorliegt.

Physiologische Eigenschaften. Nach WENZELL (a. a. O. S. 365) ruft der Dampf beim Einatmen Gefühllosigkeit hervor.

Chemische Eigenschaften. THORPE gibt (a. a. O. S. 378) an, daß dies Heptan ev. mit einem n-Heptan aus Petroleum identisch sei, dagegen soll es nicht ganz mit dem von DALE aus der Azelaïnsäure mit Baryt gewonnenen übereinstimmen.

Heptylchlorid $C_7H_{15}Cl$ und seine Derivate. In einer zweiten Arbeit beschäftigten sich SCHORLEMMER und THORPE 1883 (A. **217**, 149) mit dem n-Heptan und stellen verschiedene Derivate dar. Sie lassen zunächst Cl einwirken und erhalten

Heptylchloride $C_7H_{15}Cl$ (siehe Tabelle), im Gemisch mit Sdp. 143—157,5°. Hieraus werden die Alkohole von der Bruttoformel $C_7H_{15}OH$ gewonnen, welche sich in zwei Fraktionen zerlegen lassen, von denen die eine bei 156—158° und die andere bei 165—175° siedet. Durch Oxydation wurden daraus dieselben Derivate erhalten wie aus dem n-Heptan des Petroleums, nämlich Methylpentylketon und Önanthylsäure.

Methylpentylketon $CH_3COC_5H_{11}$; dieses Keton wurde durch Oxydation mit CrO_3 — Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren in n-Valeriansäure und Essigsäure übergeführt.

Önanthylsäure oder Heptoylsäure $C_6H_{13}COOH$. Hieraus wurde das Silbersalz dargestellt.

Heptylen C_7H_{14}. Dieser Kohlenwasserstoff wurde gewonnen, indem das Gemisch oben erwähnter Chloride mit weingeistiger Kalilösung auf 100° erhitzt wurde. Sdp. 98,5°. Über die Einwirkung von Salzsäure auf diesen Kohlenwasserstoff berichten SCH. und TH. a. a. O. S. 151. Für das Heptylen folgern sie die Konstitution $C_4H_9 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, da es ihnen gelang das Heptylen mit Kaliumbichromat bzw. verdünnter Salpetersäure zu Essigsäure und Valeriansäure zu oxydieren. — Eine weitere Darstellung gibt VENABLE (B. **13** [1880], 1650) an, indem er das Heptyljodid unter gewöhnlichem Druck destilliert, oder indem er Heptylbromid mit Natriumäthylat in Reaktion bringt. Sdp. dieses Heptylens 97—100°.

Vor der Arbeit von SCHORLEMMER und THORPE bringt VENABLE im Jahre 1880 (B. **13**, 1649) Mitteilungen über das Heptan von *Pinus Sabiniana*.

Heptylbromid $C_7H_{15}Br$ und Heptyljodid $C_7H_{15}J$ und ihre Derivate. VENABLE stellt im Gegensatz zu der ersten Arbeit von THORPE mit dem Heptan Versuche nur nach der chemischen Seite hin an; er erkennt die Formel C_7H_{16} an und gewinnt durch Einwirkung von Br usw. Heptylbromid bzw. Heptyljodid und verschiedene Derivate derselben. Das Br wirkt auf Heptan selbst bei Gegenwart von J schwer ein. Wird dagegen Br zu gelinde siedendem Heptan gesetzt, so entweicht BrH; die theoretische Menge wird eingetragen, das Reaktionsprodukt mit Natriumkarbonat und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Volumgewicht dieses Heptylbromids bei 17,5° = 1,422; Sdp. bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 165—167°. Analyse wird angegeben.

Das Heptyljodid gewinnt VENABLE, indem er Heptylbromid mit alkoholischer Jodkaliumlösung kocht. $Sdp._{50} = 98°$; bei gewöhnlichem Druck destilliert zersetzt sich das Heptyljodid in Heptylen und Jodwasserstoff.

Heptylacetessigester $C_{13}H_{24}O_3 = H_3C \cdot CO \cdot \overset{C_7H_{15}}{\overset{|}{C}}H \cdot COOC_2H_5$. Diese Verbindung stellte VENABLE (a. a. O. S. 1651) her, indem er Natrium in absolutem Alkohol löste, dazu Acetessigester setzte und dann unter Hinzufügen von Heptylhaloid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion kochte. Jodheptyl reagiert besser als Bromheptyl. Sdp. des Heptylacetessigesters bei 250—260°.

Methyloktylketon $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} H_{11}C_5 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ läßt sich durch Verseifen aus vorigem Ester gewinnen. Farblose, angenehm ketonartig riechende Flüssigkeit, spez. leichter als Wasser, Sdp. 196—198°.

Heptylmalonsäureester $C_{14}H_{26}O_4 = H_5C_2OOC \cdot \overset{C_7H_{15}}{\overset{|}{C}}H \cdot COOC_2H_5$ erhält VENABLE, indem er eine Mischung von Malonsäureester, Alkohol, Heptylbromid und Natrium kochte. Fast farblose, bei 263—265° siedende Flüssigkeit.

Heptylmalonsäure $C_{10}H_{18}O_4 = HOOC \cdot \overset{C_7H_{15}}{\overset{|}{C}}H \cdot COOH$ wird nach VENABLE durch Verseifen des soeben beschriebenen Esters mittelst alkoholischem Kali erhalten; man säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Absieden des letzteren hinterbleibt ein im Exsikkator allmählich fest werdendes Produkt, welches man mit Petroläther schüttelt; letzterer nimmt nur die Verunreinigungen, nicht aber die Säure auf, so daß diese als weiße Masse hinterbleibt.

Eig. Smp. 97—98°; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Äther. Silber- und Baryumsalz sind weiße, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge.

Heptylessigsäure $C_9H_{18}O_2 = \overset{C_7H_{15}}{\overset{|}{C}}H_2 \cdot COOH$ wird nach VENABLE dargestellt, indem man die freie Heptylmalonsäure im Ölbade auf 160° erwärmt, wobei CO_2 abgespalten wird.

Eig. Farbloses Öl, Sdp. 232°; in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Das Silbersalz ist kristallinisch und etwas löslich in Alkohol und Wasser, das Baryumsalz konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

VENABLE stellt im wesentlichen aus dem Heptan ein Heptylbromid bzw. Jodid her, aus diesen einige Derivate, jedoch wird von ihm die Frage nach der Konstitution des Heptans nicht berührt und auch nicht entschieden.

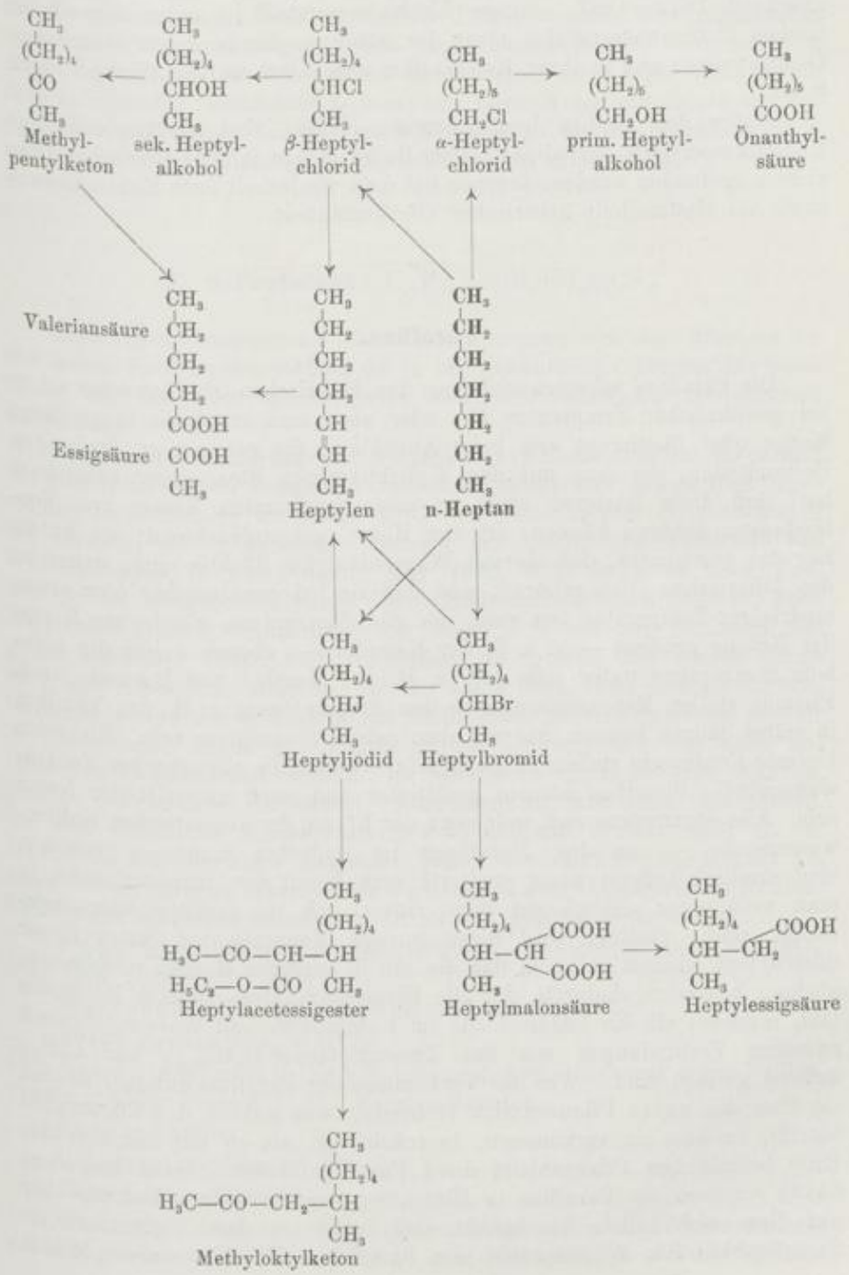
Identifizierung des n-Heptans. Über die Identifizierung finden wir keine Angaben; von allen Eigenschaften dürfte sich am besten die Analyse, das Volumgewicht, der Siedepunkt und der Brechungsexponent eignen. Von den chemischen Reagentien sind die wichtigsten die Überführung in das Heptylen durch das Chlorid hindurch und seine Oxydation zu Essigsäure und Valeriansäure.

Verwendung. WENZELL gibt an (A. **198**, 365), daß das Heptan auf gewisse Insekten wie Petroleum wirkt. Ferner findet das Heptan überall da Verwendung, wo analoge Kohlenwasserstoffe wie Ligroin usw. gebraucht werden, z. B. als Extraktionsmittel, Fleckwasser usw.

Konstitution. Nach den vorliegenden Angaben müssen wir annehmen, daß das Heptan zweifellos in seiner Bruttoformel als C_7H_{16} feststeht, erhärtet durch die Dampfdichtebestimmung. Die Frage nach der Konstitution dieses Heptans, ob ein normales oder ein isomeres vorliegt, dürfte durch die Untersuchungen SCHORLEMMERS und THORPES erledigt sein. Danach liegt das n-Heptan vor, da aus dem Heptylchlorid das Heptylen $C_4H_9CH : CHCH_3$ gewonnen wird, welches bei der Oxydation Essigsäure und Valeriansäure liefert; diese beiden Säuren können aber nur entstehen, wenn wir für das Heptylen die soeben angegebene Struktur annehmen, so daß das Heptan selbst nur das normale sein kann. Eine andere Frage muß jedoch hierbei erwähnt werden. Das Vorkommen dieses n-Heptans in einem ätherischen Öl ist auffallend, erstens da es einzig dasteht als gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff von diesem niedrigen Kohlenstoffgehalt, alsdann aber auch, weil die Anzahl der Kohlenstoffatome eine ungerade, und dabei nicht 5 oder 15, usw. ist. Jedoch dürfte dieser letztere Grund so lange nicht ganz entscheidend sein, bis die Frage in bezug auf die gerade oder ungerade Anzahl der Kohlenstoffatome weiter geklärt ist (vgl. hierüber auch das Sequojen $C_{13}H_{10}$). Am meisten verdächtig ist die Identität des Heptans mit einem Kohlenwasserstoff des Petroleums; es liegt deshalb sehr nahe eine Verfälschung mit letzterem anzunehmen. Aus diesem Grunde ist es dringend erwünscht, daß eine nochmalige Untersuchung des Terpentins von *Pinus Sabiniana* vorgenommen wird; bis diese nicht vorliegt, müssen wir vorläufig obiges Heptan als wirklich in einem ätherischen Öle vorkommend ansehen, ein Grund, der Veranlassung dazu gab, an dieser Stelle darüber zu berichten. Während der Drucklegung dieses Werkes erschien eine neue Arbeit von WENZELL (Pharm. Rev. **22** [1904], 408), in welcher er feststellt, daß das Abieten C_7H_{16} wirklich das unverfälschte Destillat von *Pinus Sabiniana* Dougl. und *Pinus Jeffreyi* Murray, die beide in Kalifornien heimisch sind, ist. Hiernach würde in der Tat das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs C_7H_{16} in einem ätherischen Öle eine Ausnahme von der allgemeinen Regel sein, daß darin nur Kohlenwasserstoffe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen oder doch mit C_5 oder einem Multiplum davon enthalten sind.

Geschichte. Entdeckt wurde das Heptan 1871 von WENZELL; er gibt nur wenige physikalische Eigenschaften an. Die erste ausführliche Untersuchung rührt alsdann von THORPE aus dem Jahre 1879 (a. a. O.) her. Er bringt ausführliche Angaben über Siedepunkt, Volumgewicht, optische Eigenschaften usw. In bezug auf die chemischen Eigenschaften deutet er nur an, daß es wahrscheinlich mit dem n-Heptan aus Petroleum identisch sei. — VENABLE bringt einige neue Derivate im Jahre 1880 (a. a. O.). Erst SCHORLEMMER und THORPE klären im Jahre 1883 (a. a. O.)

n-Heptan und seine Derivate.



die Konstitution als n-Heptan auf. Es fällt demnach die Entdeckung dieses Kohlenwasserstoffs vor 1872, seine Aufklärung dagegen in den Zeitabschnitt 1872—1887. Dieser Kohlenwasserstoff ist unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen einer der wenigen, die in einem ätherischen Öl vorkommen und in ihrer Konstitution aufgeklärt wurde. (Siehe Tabelle S. 327.)

Außer dem soeben besprochenen n-Heptan sind gesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe bisher in den ätherischen Ölen nicht aufgefunden worden, dagegen hat man wiederholt feste Kohlenwasserstoffe als Bestandteile ätherischer Öle konstatiert.

Paraffine.

Die Paraffine scheiden sich aus den ätherischen Ölen entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, oder aber man erhält sie in größerer Menge oder überhaupt erst beim Abkühlen. Sie gehören zu denjenigen Bestandteilen, die man mit dem Kollektivnamen Stearoptene bezeichnet hat; daß diese letzteren nicht zu einer bestimmten Klasse von Verbindungen gehören können, ist von Hause aus einleuchtend; sie haben nur das gemeinsam, daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, daher zu den ätherischen Ölen gehören, und daß sie bei gewöhnlicher oder etwas niedrigerer Temperatur fest sind. Es gibt Stearoptene, welche zur Klasse der Ketone gehören — so z. B. der Kampfer —, ebenso weisen die Alkohole Stearoptene unter sich auf, z. B. das Menthol und Borneol, auch Phenole stellen Repräsentanten zu den Stearoptenen, z. B. das Vanillin, ja selbst Säuren können, wie wir oben sahen, Stearoptene sein. Nicht das kleinste Kontingent stellen zu dieser Körperklasse die aliphatischen Kohlenwasserstoffe; dieselben können gesättigter und auch ungesättigter Natur sein. Alle Stearoptene nun, welche zu der Klasse der aliphatischen Kohlenwasserstoffe — zu den Paraffinen im weitesten Sinne — gehören, sind sämtlich äußerst wenig studiert; man kennt ihre Struktur nicht, ja man weiß sogar vielfach gar nicht einmal, ob sie gesättigt oder ungesättigt sind. Bedingt wird diese geringe Kenntnis der Natur dieser Stearoptene einmal dadurch, daß sie nur in geringen Mengen vorkommen, alsdann besonders dadurch, daß die Elementaranalyse vielfach im Stiche läßt, insofern, als die Unterschiede im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zwischen Verbindungen von der Zusammetzung C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} äußerst geringe sind. Was das Vorkommen der Paraffine anlangt, so sind sie über das ganze Pflanzenreich verbreitet; was sodann den Pflanzenteil betrifft, in dem sie vorkommen, so scheint es, als ob nur die über der Erde befindlichen Pflanzenteile diese Paraffine liefern. Ganz besonders häufig scheinen die Paraffine in Blütenölen vorzukommen. Daß sie aber auf diese nicht allein beschränkt sind, geht aus dem Vorkommen im Sassafrasblätteröl, Wintergrünöl usw. hervor. — Die Besprechung dieser

Kohlenwasserstoffe erfolgt so, daß zuerst diejenigen Erwähnung finden, von denen man einigermaßen die Bruttoformel kennt. Alsdann erfolgt die Anordnung nach dem natürlichen Pflanzensystem, eine Anordnung, welche in allen zukünftigen Fällen innegehalten werden wird, auch in allen jenen Fällen, wo wir nur die Bruttoformel oder noch weniger von dem betreffenden Bestandteil kennen; auf diese Weise erleichtern wir ein Aufsuchen und geben dadurch auch Fingerzeige für die Richtung, nach welcher ev. die Aufklärung der Konstitution zu erfolgen hat.

2. n-Pentadekan $C_{15}H_{32} = CH_3(CH_2)_{13}CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet den Übergang von den flüssigen zu den festen Kohlenwasserstoffen, da er bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig ist, sich aber alsbald beim Abkühlen vollständig kristallinisch abscheidet.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. VAN ROMBURGH hat wiederholt das ätherische Öl von *Kaempferia Galanga* L. untersucht; gelegentlich einer solchen Untersuchung im Jahre 1902 (On some further constituents of the essential oil of *Kaempferia Galanga* L.; Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. May **1902**, 618) findet er nach Entfernung des Hauptbestandteiles, des p-Methoxyzimtsäureäthylesters, noch Zimtsäureäthylester. Außerdem war aber noch ein mit letzterem fast gleich siedender Bestandteil vorhanden; er trennte die beiden durch 80%igen Alkohol, in welchem sich der Ester löste. Das alsdann Zurückbleibende wurde durch Kochen mit Kali, sowie durch Digerieren mit Br in Chloroform, ferner mit konzentrierter Schwefelsäure von noch anhaftenden Bestandteilen befreit. Es resultierte nunmehr eine inaktive, geruch- und farblose Flüssigkeit. Interessant ist, daß dieser Bestandteil, der sich alsbald als Kohlenwasserstoff Pentadekan erwies, mehr als die Hälfte des Kämpferiaöles ausmacht; sehen wir nämlich vom Heptan ab, so gehört ein derartig prozentuales Vorkommen eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs in einem ätherischen Öl zu den größten Seltenheiten.

Physik. Eig. Bei gegewöhnlicher Temperatur flüssig, beim Abkühlen fest; Smp. + 10°.

Siedepunkt: Der Sdp. liegt bei 738 mm bei 267,5°.

Volumgewicht: $d_{26} = 0{,}766$.

Molekulargewicht: Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{15}H_{32}$ übereinstimmten.

Farbe: Farblos.

Polarisation: Inaktiv.

Physiol. Eig. Geruchlos.

Chem. Eig. Die Art seiner Darstellung zeigt, daß konzentrierte Alkalien, konzentrierte Schwefelsäure usw. ohne Einfluß auf das Molekül

sind. Die Analyse lieferte Zahlen, welche sich mit den Werten für einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} decken.

Identifizierung. Die Feststellung der Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs schließt sich an die Untersuchung von VAN ROMBURGH an. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entfernt man zerstörbare Körper, alsdann behandelt man mit starken Alkalien und starken Säuren. Smp. 10°, Analyse und Sdp. dürften zur Identifizierung genügen.

Verwendung liegt bisher nicht vor.

Konstitution. VAN ROMBURGH gibt an, daß er seinen Kohlenwasserstoff mit dem n-Pentadekan $CH_3(CH_2)_{13}CH_3$, welches von KRAFFT (B. **15**, 1700) dargestellt wurde, für identisch hält (vgl. auch MAI, B. **22**, 2134). Der Smp. dieses Kohlenwasserstoffs liegt bei + 10°, $Sdp._{760} = 270{,}5°$; d_{20} (gegen Wasser von 4°) = 0,7689. VAN R. zweifelt an der Identität mit diesem Kohlenwasserstoff nicht.

Synthese. Die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs läßt sich ausführen entweder durch Reduktion der Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ mit HJ und Phosphor bei 240° (KRAFFT) oder durch Destillation im Vakuum von palmitinsaurem Baryum mit essigsaurem Natrium.

Geschichte. Die Entdeckung sowohl wie die Untersuchung des Pentadekans aus dem Kämpferiaöl erfolgt verhältnismäßig spät, erst in dem letzten Jahrzehnt; die Arbeit VAN ROMBURGHS fällt in das Jahr 1902, ist also bedeutend jünger als die Untersuchungen über das Heptans. Interessant an diesem ganzen Vorkommen ist, daß wir es in diesem Pentadekan mit einem gewissermaßen vollkommen hydrierten Sesquiterpen zu tun haben; von dieser Körperklasse dürfte es sich aber dadurch unterscheiden, daß diese, wenn sie auch zu den hydrierten Naphthalinen gehört, doch immerhin Seitenketten enthalten muß, so daß bei der vollkommenen Reduktion niemals ohne Umlagerung ein n-Pentadekan entstehen kann.

---

3. Paraffin $C_{16}H_{34}$ und andere Paraffine der Rosenöle.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. In den Rosenölen, wie sie von den verschiedenen Spezies und Varietäten gewonnen werden, befinden sich mehrere Stearoptene, von denen es feststeht, daß sie aus Kohlenwasserstoffen bestehen, die teils gesättigter aliphatischer Natur sind, teils zu den ungesättigten Verbindungen dieser Reihe gehören. Die Rosenöle sind zu den seit Jahrhunderten dargestellten Ölen zu rechnen. Wir finden im Dispensatorium, Parisiis **1548**, 349, eine Stelle, wo von einem Rosenöl, die Rede ist, welches mit dem Öle abgefallener Oliven aus den Blütenknospen roter Rosen hergestellt wurde. Es ist hieraus ev. zu schließen, daß damals das reine Rosenöl als solches nicht bekannt war. Sicherlich war aber das Rosenwasser bereits den Arabern bekannt, welche die Darstellung desselben dem Mittelalter überlieferten. Obwohl hieraus zu schließen ist, daß man bei der Destillation der Rosen sicher schon eine Abscheidung

von Öl wahrgenommen haben mußte, so finden sich doch bestimmte geschichtliche Nachrichten erst im 16. Jahrhundert. Nach FLÜCKIGER („Pharmakognosie") bemerkte GERONIMO ROSSI in Ravenna schon vor 1574 ein sich aus dem Rosenwasser abscheidendes butterartiges Öl und PORTA hatte das Rosenöl nach FLÜCKIGER bereits 1589 in Magiae naturalis lib. XX. erwähnt. Alsbald finden wir es auch in deutschen Arzneitaxen im siebzehnten Jahrhundert. Hiernach ist anzunehmen, daß unter Umständen das Rosenöl in einzelnen Fällen vielleicht schon vor 1500 beobachtet worden ist.

Für uns ist hierbei jedoch das Wichtigste, daß sofort bei den ersten geschichtlich nachzuweisenden Angaben die butterartige Konsistenz des Rosenöls hervorgehoben wird; dieselbe rührt von dem Gehalt des Rosenöls an Paraffinen her. Zur Abscheidung dieser Paraffine empfiehlt es sich das Öl nach FLÜCKIGER mit wenig Chloroform zu verdünnen und Eisessig oder Weingeist vom Volumgewicht 0,81 solange zusetzten, wie in der Kälte Kriställchen abgeschieden werden. — Diese Kristalle enthalten natürlich Mutterlauge eingeschlossen, so daß selbst bei niedrigem Stearoptengehalt das ganze Öl butterartig erstarrt. Um das Stearopten zu reinigen, kristallisiert man es am besten mehrfach um, indem man einen Teil des Stearoptens in der zehnfachen Menge Chloroform löst und mit 20 Teilen Weingeist fällt. SAUSSURE (Ann. chim. [2] **13** [1820], 337) beschäftigte sich ebenfalls mit der Abscheidung des Stearoptens und trennte es von dem flüssig bleibenden Bestandteil, dem Elaeopten, entweder durch Pressen zwischen Papier oder durch Auflösen in Alkohol, in welchem das Stearopten schwer löslich ist. BLANCHET (A. **7** [1833], 154) untersuchte ebenfalls das Stearopten und schied es auf ähnliche Weise ab. BAUR (Dingl. polyt. Journ. **204** [1872], 253 und J. **1872**, 817) glaubte aus dem Elaeopten das Stearopten durch Reduktion und umgekehrt das Elaeopten aus dem Stearopten durch Oxydation abgeschieden zu haben; es ist jedoch anzunehmen, daß BAUR noch in seinem Elaeopten Stearopten gehabt hat. FLÜCKIGERS Arbeit befindet sich Pharm. Chem. (1888) **2**, 412. MARKOWNIKOW und REFORMATSKI (J. pr. II, **48** [1893], 293) bringen eine ausführliche Untersuchung über das Rosenöl, nachdem vorher im Laboratorium von POLECK in Breslau von ECKART besonders der flüssige Bestandteil des Rosenöls untersucht war. Seite 298 (a. a. O.) geben M. und R. an, daß sie die Trennung des Stearoptens bewirkten, indem sie zuerst bei 0° mittels einer Wasserstrahlluftpumpe absaugten, später bei stärkerer Abkühlung; schließlich wurde durch Chlorcalcium und Eis auf − 45° abgekühlt und filtriert, und dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich kein Stearopten mehr abschied. SCH. u. Co. (SCH. **1890**, II, 43) beschäftigen sich ebenfalls mit der Abscheidung des Stearoptens und zeigten, daß das Stearopten des Rosenöls aus verschiedenen Paraffinen besteht. Alsdann ist zu erwähnen, daß DUYK (C. **1896**, II, 977; J. pharm. chim. [6] **4**, 303—306; 359—364) das Stearopten aus verschiedenen Rosenölen abschied; er fand, daß türkisches Rosenöl 9—13 %, das deutsche 26 % Stearopten enthält. Schließlich müssen wir eine Untersuchung von JEANCARD und SATIE (Bl. III, **31** [1904], 934) über verschiedene Rosenöle erwähnen. Unter

anderem stellten sie ein Öl her, das aus den von den Blumenblättern befreiten Blüten (Kelch, Staubgefäße und Stempel) bereitet war. Dieses Öl enthielt 51,13 % Stearopten. Ferner stellten sie ein Rosenöl aus der Teerose her, welches 72—74 % Stearopten enthielt.

Je nach dem prozentischen Vorkommen des Stearoptens und je nach der chemischen Natur desselben wird natürlich der Erstarrungspunkt der Rosenöle verschieden sein. Es wechselt aber der prozentische Gehalt und die chemische Beschaffenheit hauptsächlich nur mit den Rosenölen verschiedener Herkunft aus verschiedenen Spezies oder Varietäten, während er aus ein und derselben Varietät ziemliche Konstanz bewahrt, wenn nicht zu starke klimatische Unterschiede im Produktionsgebiet der Rose vorliegen. Aus diesem Grunde dürfte bulgarisches Rosenöl oder deutsches Rosenöl jedes für sich im allgemeinen immer denselben Erstarrungspunkt, natürlich in gewissen Grenzen, zeigen, so daß aus dieser physikalischen Konstante ev. auf die Reinheit des Öles und seinen Stearoptengehalt zu schließen ist. Nach Flückiger fand Hanbury den Erstarrungspunkt des türkischen Rosenöls bei + 18,0°; indisches erstarrte bei + 20°, solches aus Grasse bei + 23°, in Paris hergestelltes bei + 29° und Rosenöl, das in Hanburys Laboratorium dargestellt war, hatte bei 32° derbe Butterkonsistenz und enthielt nicht weniger als 68 % Stearopten, während ein türkisches Rosenöl mit dem Erstarrungspunkt 18° nur 7 % Rosenstearopten enthielt (Hanbury, Science Papers 172). Ich führe die Zahlen an, um zu zeigen, daß wahrscheinlich die Destillationsart hierbei eine große Rolle gespielt hat; vgl. über den Erstarrungspunkt als Wertmesser für Rosenöl Sch. **1890**, II, 43 und **1904**, II, 80. G. u. H. geben S. 562 den Erstarrungspunkt an zwischen 15 und 22°, meist 17—21°; Stearoptengehalt 10—15 %, für türkisches Rosenöl; das deutsche Rosenöl (*Rosa damascena* Mil.) enthält mehr Stearopten, der Erstarrungspunkt liegt zwischen 27 und 37°, der Stearoptengehalt beträgt 26 bis 34 %. Dupont und Guerlain (C. r. **123** [1896], 700) geben für französische Rosenöle einen Stearoptengehalt von 35 bzw. 26 % an.

Physik. Eig. Schmelzpunkt. Wie oben erwähnt wurde, hat sich herausgestellt, daß die Paraffine des Rosenöls nicht einheitlich sind, sondern Gemenge darstellen, wie weniger aus der Analyse hervorgeht, sondern vor allen Dingen mit größter Schärfe aus der fraktionierten Kristallisation des Stearoptens zu erkennen ist. Im wesentlichen müssen wir uns hierbei auf die neueren Untersuchungen von Flückiger und seinen Schülern, Schimmel u. Co., Markownikow und Reformatski, Jeancard und Satie usw. verlassen. Es gelang allen diesen Forschern durch fraktionierte Kristallisation Paraffine von verschiedenem Schmelzpunkt zu erlangen, hauptsächlich jedoch tritt immer der Gehalt an einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff hervor, für welchen Flückiger einen Schmelzpunkt von 32,5° angibt, während Markownikow und Reformatski nach wiederholter Reinigung ein Stearopten vom Smp. 36,5 – 36,8° erhalten haben, während die Erstarrungstemperatur dieses Kohlenwasserstoffs bei 34° lag. Die Schmelzpunkte noch vorhandener anderer Paraffine,

die aber in prozentischer Menge zurücktreten, liegen tiefer, so daß sich die folgenden Angaben auf den Hauptbestandteil beziehen.

Siedepunkt. In bezug auf den Sdp. gibt FLÜCKIGER an, daß das Paraffin unzersetzt bei einer Temperatur siedet, welche nicht unter dem Siedepunkte des Quecksilbers liegt; M. u. R. geben den Sdp. 350—380° an.

Molekulargewicht. Die Molekulargewichtsbestimmung wird von M. und R. nach RAOULTS Methode vorgenommen; sie finden 226, berechnet für $C_{16}H_{34}$ 226. Vorher war im Laboratorium FLÜCKIGERS die Molekulargröße $C_{16}H_{34}$ von POWER durch Dampfdichtebestimmung ermittelt worden.

Löslichkeit. Charakteristisch für alle Paraffine ist, da sie zu den Kohlenwasserstoffen gehören, ihre Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol, so daß wir mit diesem Reagens derartige Bestandteile in ätherischen Ölen sofort nachweisen können.

Lichtbrechungsvermögen. Nach FLÜCKIGER (Pharmakognosie des Pflanzenreichs 1883) ist das Rosenölstearopten im polarisierten Licht doppelbrechend.

Kristallform. FLÜCKIGER sagt (a. a. O.) S. 156: „Läßt man dasselbe (Stearopten) zwischen Glastafeln erstarren, so sieht man unter dem Mikroskop sechsseitige abgestumpfte Pyramiden; die Ungleichheit der Winkel spricht jedoch nicht dafür, daß dieselben dem hexagonalen System angehören. Viele Kristalle sind eigentümlich verzerrt und erinnern an das Zeichen §.“ M. und R. geben an, daß das Stearopten weiße glänzende kristallinische Tafeln bildet, welche geruchlos sind.

Physiol. Eig. Geruch. Die Paraffine des Rosenöls sind absolut geruchlos, haben also für den Wert desselben gar keine Bedeutung. Diese Tatsache muß insofern betont werden, als die Chemiker von Hause aus der Ansicht waren, daß das Stearopten Geruch besitzen müsse, da das wichtigste der bis dahin bekannten Stearoptene, der Kampfer, sich durch intensiven Geruch auszeichnet. Jedoch bei der Reinigung des Rosenölstearoptens durch wiederholtes Umkristallisieren stellte es sich heraus, daß es absolut geruchlos ist.

Chem. Eig. Durch Erwärmung oder durch Einwirkung des Lichts und der Elektrizität wurde eine chemische Veränderung des Moleküls bisher nicht konstatiert, so daß sich z. B. das Rosenölstearopten unzersetzt destillieren läßt, allerdings scheint der Schmelzpunkt dabei, wenn auch nur in ganz geringem Maße, herunterzugehen. Die Analyse des Stearoptens wurde vorgenommen, sobald zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts die Elementaranalyse durch Anwendung von CuO etwas ausgebildet war. Man griff natürlich sofort zuerst zu denjenigen Substanzen, welche die meisten Kriterien der Reinheit boten, um durch ihre Analyse einen Einblick in die Konstitution der ätherischen Öle zu gewinnen. SAUSSURE 1820 (a. a. O.) und bald darauf BLANCHET 1833 (a. a. O.) führten die ersten Analysen aus; sie fanden einen geringen Sauerstoffgehalt und schlossen daraus ganz richtig, daß im wesentlichen ein Kohlenwasserstoff vorliegte. BLANCHET hielt den Körper für ein Terpen, indem er ihn mit Terpentinöl verglich. Erst FLÜCKIGER bestimmte im Jahre 1869 (STIERLIN,

Pharm. Journ. X [1869] **147**, auch J. **1870**, 863) das Rosenölstearopten als zur Paraffinreihe gehörig; er sprach es auf Grund der von POWER im Jahre 1880 ausgeführten Dampfdichtebestimmung als Paraffin an, indem er ihm die Formel $C_{16}H_{34}$ gab. Zu demselben Resultate gelangten im Jahre 1893 M. und R., indem auch ihre Analysen scharf stimmende Zahlen auf $C_{16}H_{34}$ lieferten.

Was die weiteren chemischen Reaktionen und Derivate anlangt, so wirken konzentrierte Alkalien und konzentrierte Säuren auf den Kohlenwasserstoff nicht ein, ein Umstand, durch den ebenfalls seine Zugehörigkeit zu den Paraffinen erhärtet wurde. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhielt FLÜCKIGER neben Fettsäuren und Oxalsäure namentlich Bernsteinsäure, also ebenfalls Verbindungen, welche bei der Oxydation von Paraffinen entstehen. FLÜCKIGER begründet seine Ansicht, daß ein Paraffin vorliegt, noch damit, daß auch LAURENT ein bei 33° schmelzendes Paraffin aus Schiefern von Antun erhielt, welches analoge Analysenzahlen gab.

Identifizierung. Das Paraffin $C_{16}H_{34}$ im Rosenöl läßt sich durch seine Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol, seinen Schmelzpunkt, seinen Siedepunkt, seine Kristallform und seine Elementaranalyse indentifizieren.

Verwendung liegt bis jetzt nicht vor.

Die **Konstitution** ergibt sich aus dem chemischen Verhalten und aus der Elementaranalyse und Dampfdichte zu $C_{16}H_{34}$, so daß nur ein aliphatischer Kohlenwasserstoff vorliegen kann. Die übrige Anordnung der Kohlenstoffatome, ob z. B. ein n- oder ein Iso-Kohlenwasserstoff vorliegt, ist nicht bekannt. — Der abnorm hohe Siedepunkt, welcher in der Nähe des Siedepunkts des Quecksilbers liegen soll, stimmt aber nicht mit der Formel $C_{16}H_{34}$ überein, so daß es mir zweifelhaft ist, ob dem Rosenölstearopten ein so kleines Molekül wie $C_{16}H_{34}$ zukommt, wenn anderseits die Siedepunktsangabe eine richtige ist (vgl. Dioktyl). Außerdem müssen wir im Auge behalten, daß das Rosenölstearopten kein einheitlicher Körper ist; wenn $C_{16}H_{34}$ vorkommt, so finden sich sicher noch andere Kohlenwasserstoffe. Vgl. SCH. **1890**, II, 42 und BERTRAM und GILDEMEISTER J. pr. II, **49**, 196, die bereits zwei Körper vom Smp. 22° und 40—41° abscheiden konnten.

Synthese ist daher bis jetzt nicht ausgeführt worden, dürfte aber leicht zu bewerkstelligen sein nach den allgemein üblichenMethoden.

Geschichte. Geschichtlich gehören die Paraffine des Rosenöls zweifellos zu den am längsten beobachteten Bestandteilen ätherischer Öle. Sobald das Rosenöl im Beginne des sechzehnten Jahrhunderts dargestellt wird, ist auch seiner butterartigen Konsistenz Erwähnung getan. Daß diese von einem festen Körper herrührt, der zu den Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist, diese Erkenntnis verdanken wir den Elementaranalysen SAUSSURES und BLANCHETS aus dem Jahre 1820 bzw. 1833. Der Nachweis schließlich, daß ein Paraffin vorliegt, ist von FLÜCKIGER im Jahre 1869 geführt worden; die Bestätigung desselben erfolgte 1893 durch M. und R. Wir sehen daraus, daß, obwohl dies Paraffin sehr lange bekannt ist, seine chemische Natur dennoch nur bis zu einem gewissen

Grade feststeht; eingehendere Versuche müssen über die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül entscheiden. Erwähnt mag noch werden, daß der Gehalt an diesen Paraffinen im Rosenöl nicht so gering ist, so daß dieses als bestes Ausgangsmaterial dienen dürfte, um endlich einmal die definitive Struktur eines derartigen Paraffins festzulegen.

4. Triakontan $C_{30}H_{62}$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Triakontan ist aus dem Wintergrünöl (*Gaultheria procumbens* L., Ericaceae) isoliert worden. Die Gewinnung des ätherischen Öles aus dieser Pflanze ist verhältnismäßig jung und dürfte im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts zuerst in Amerika stattgefunden haben. Der Geruch der Pflanze tritt besonders hervor, wenn sie längere Zeit mit Wasser behandelt wird; wahrscheinlich ist noch der größte Teil des Öles in dem Glykosid Gaultherin gebunden. Als Hauptbestandteil des Öles wurde 1846 gleichzeitig von Procter in Philadelphia und Cahours in Paris der Salicylsäuremethylester nachgewiesen. Aber außer diesem Molekül enthält das Wintergrünöl nach Power und Kleber (Pharm. R. [N. Y.] **13** [1895], 228) noch 1,05 % andere chemische Verbindungen. Sie entfernten den Ester durch wiederholtes Ausschütteln mit 7,5 %iger Kalilauge. Diese 1,05 % sind aber nicht einheitlicher Natur, sondern bestehen 1. aus einem Paraffin C_nH_{2n+2}, 2. einem Aldehyd oder Keton, 3. einem Alkohol, 4. einem Ester. Das Paraffin ist fest, kann durch Abkühlung zur Abscheidung gebracht, alsdann abgesaugt werden.

Physik. Eig. Smp. 65,5°.

Chem. Eig. Konstitution. Aus der Indifferenz chemischen Reagentien gegenüber, sowie aus der Analyse folgern Power und Kleber, daß ein Triakontan vorliegt; besonders ist seine Beständigkeit gegen Salpetersäure und Schwefelsäure hervorzuheben.

Geschichte. Dieses Paraffin ist nach den soeben gemachten Angaben verhältnismäßig spät nachgewiesen worden; sämtliche Angaben stammen aus dem Jahre 1895.

Die nunmehr zu erwähnenden Paraffine müssen wir nach ihrem Vorkommen in den einzelnen Pflanzen besprechen; wir ordnen diese, wie oben angegeben, nach dem natürlichen Pflanzensystem.

5. Paraffin aus dem Pappelknospenöl (Salicaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Blattknospen der Schwarzpappel (*Populus nigra* L.) liefern bei der Wasserdampfdestillation ca. $^1/_2$ %

ätherisches Öl von angenehmem Geruch, der an Kamillen erinnert (SCH. **1887**, I, 36), Sdp. im wesentlichen von 255—265°, $d_{15} = 0{,}900$. PICCARD (B. **6** [1873], 890 und **7** [1874], 1486) beschäftigte sich zuerst mit diesem Öl und stellte einen Kohlenwasserstoff in ihm fest. FICHTER und KATZ (B. **32**, 3183) bringen im Jahre 1899 eine erneute Untersuchung; sie fraktionieren bei 12—14 mm Druck und erhalten 1. einen kleinen Vorlauf, der sich durch den angenehmen Duft des Öles besonders auszeichnet. 2. Hauptfraktion $Sdp._{13} = 132—137°$, 263—269° bei gewöhnlichem Druck, ferner 3. höher siedende, im Vakuum von 170—200° übergehende Anteile, die in der Vorlage butterartig erstarrten. Diese Anteile bilden ein Gemenge homologer Paraffine mit steigendem Schmelzpunkte (53—54°, 57—58°, 62—63°, 67—68°). Die Autoren folgern aus der Analyse usw. die Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$ und höhere Homologen; die Menge des Stearoptens im Pappelöl beträgt ca. $^1/_2$ %.

Konstitution. Nach der Analyse usw. zu urteilen müssen gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vorliegen, nach dem Schmelzpunkt ziemlich hochmolekulare.

6. Paraffin aus Birkenknospenöl (Betulaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Birkenknospenöl wurde zuerst in der Fabrik von H. HAENSEL, Pirna, dargestellt mit folgenden Eig.: $d_{20} = 0{,}9592$; Pol. $-6° 52'$ (C. **1902**, II, 1208). Mit der Untersuchung dieses Öles beschäftigten sich v. SODEN und ELZE (B. **38** [1905], 1636). Sie fanden, daß das Öl zu 47,4 % einen freien Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ enthält, den sie Betulol nennen, ferner 31,44 % Ester, hauptsächlich wahrscheinlich das Acetat des Betulols. Außerdem findet sich in dem Öl ein Paraffin (ca. 1 %), welches sich durch verd. Weingeist abscheiden läßt.

Eig. Smp. 50°, kristallisiert aus Methylalkohol in geruch- und geschmacklosen Nadeln, die sich leicht in Äther, Benzol und Petroläther lösen.

7. Paraffin aus dem Hanföl (Moraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das ätherische Öl des Hanfes (*Cannabis indica*) ist verschiedentlich untersucht worden. PERSONNE (Journ. de Pharm. et de Chim. III, **31** [1857], 48) will im Cannabenhydrat einen festen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$ festgestellt haben. VALENTE (G. **10** [1880], 540 und **11** [1881], 191; B. **13** [1880], 2431 und **14** [1881], 1717) untersucht das Öl aus italienischem Hanf (*Cannabis sativa*), er isoliert ein Sesquiterpen. VIGNOLO (G. **25**, I [1895], 110) destilliert die weibliche blühende Hanfpflanze mit Wasserdampf. Beim Sieden über Natrium hinterbleibt ein Stearopten. Vgl. ferner SCH. **1895**, II, 57.

Aus diesen Angaben ist ev. zu folgern, daß das in fettglänzenden Schüppchen kristallisierende Cannabenhydrat PERSONNES und das Stearopten VIGNOLOS Paraffine sind.

WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD (Soc. **69** [1896], 539) bringen ebenfalls Angaben über das ätherische Öl des indischen Hanfes. Es gelingt ihnen unter anderem ein Paraffin vom Smp. 63,5—64° zu isolieren. Der Sdp. liegt bei 15 mm von 285—290°, die Analyse gibt Werte für $C_{29}H_{60}$, eine Formel, welche sie bevorzugen, indem sie die Kohlenwasserstoffe KRAFFTS (B. **15** [1882], 1702) zum Vergleich heranziehen und für einen Kohlenwasserstoff von der Bruttoformel $C_{29}H_{60}$, den Smp. 63—64° und $Sdp._{15} = 285—286°$ berechnen. Molekulargew. gef. 391, berechnet für $C_{29}H_{60} = 408$. Der Kohlenwasserstoff ist beständig gegen Kaliumpermanganat und absorbiert kein Brom.

Konstitution. Nach der Analyse und dem chemischen Verhalten zu urteilen liegt ein aliphatischer, gesättigter, hochmolekularer Kohlenwasserstoff vor.

8. Paraffin im Sassafrasblätteröl (Lauraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Blätter des Sassafrasbaums (*Sassafras officinalis* Nees) sind selten destilliert worden, nach den Angaben von G. u. H. nur ein einziges Mal. POWER und KLEBER (Pharm. Rev. **14** [1896], 103 ff.) erhielten bei der Destillation frischer Blätter ein Öl, in welchem sie Pinen, Myrcen, Phellandren, Citral, Linalool, Geraniol, Essig- und Baldriansäureester dieser beiden Alkohole, ein Sesquiterpen und einen paraffinartigen Körper nachwiesen. Dieser letztere kann isoliert werden, indem man das Rohöl mit Bisulfitlösung schüttelt und nach Entfernung der Bisulfitverbindung den zurückbleibenden Anteil mit Wasserdampf rektifiziert; es hinterbleibt das Paraffin.

Eig. Smp. 58°.

Konstitution. Aus der Indifferenz gegen Reagentien usw. ist zu folgern, daß ein paraffinartiger Kohlenwasserstoff der aliphatischen Reihe vorliegt.

Geschichte. Sämtliche geschichtliche Angaben stammen aus der jüngsten Zeit, und zwar von POWER und KLEBER aus dem Jahre 1896.

9. Paraffin im Öl der Blüten von *Spiraea*spec. (Rosaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Werden die Pflanzenteile von Spiraeaarten der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so erhält man ätherische Öle, die in ihrer Zusammensetzung je nach dem Pflanzenteil etwas schwanken. Das Öl der Blüten von *Spiraea Ulmaria* L. wurde

im Jahre 1835 von PAGENSTECHER (Repert. f. Pharm. **49** [1835], 337) dargestellt. LOEWIG untersuchte es, erkannte jedoch nicht die Konstitution. DUMAS konstatierte alsdann, daß der Hauptbestandteil dieses Öles mit demjenigen identisch sei, welchen er kurz vorher aus dem Salicin hergestellt bei Piria gesehen hatte; diese Auffassung ist richtig, da es sich in beiden Fällen um Salicylaldehyd handelt. Die nächsten Arbeiten rühren von ETTLING aus dem Jahre 1839 (A. **29**, 309) und aus dem Jahre 1840 (A. **35**, 241) her. ETTLING konstatierte zum ersten Mal im Gegensatz zu allen anderen Forschern, daß das Öl mindestens zwei, vielleicht auch drei flüchtige, ölartige Stoffe enthalte. Er sagt S. 309 (a. a. O.) über den einen Bestandteil: „Das Öl enthält außerdem eine kampferartige, in weißen, perlmutterglänzenden Schuppen kristallisierende Materie, die bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt.“ Aber auch PAGENSTECHER hatte bereits Blättchen beobachtet. ETTLING gibt (A. **35**, 248) an, daß er das Öl auf -18^0 bis -20^0 R. abgekühlt habe, alsdann sei dasselbe teilweise erstarrt; von diesen festen Bestandteilen trennte er durch Abgießen die flüssigen und preßte den festen Rückstand zwischen Fließpapier ab. Letzterer stellte äußerst zarte perlmutterglänzende Blättchen dar, welche bei jeder Lufttemperatur festblieben, doch war ihre Menge zu gering, als daß damit weitere Versuche hätten angestellt werden können.

Physik. Eig. Von den physikalischen Eigenschaften wird nur angegeben, daß es kristallinische perlmutterglänzende Blättchen sind, die bei gewöhnlicher Temperatur fest bleiben.

Chem. Eig. werden nicht weiter angegeben.

Konstitution. Die wenigen Angaben über Herstellung und Eigenschaften legen den Schluß nahe, daß wir es ev. mit einem paraffinartigen Körper zu tun haben.

Geschichte. Die Entdeckung dieses festen Bestandteils fällt mit der Darstellung des Spiraeaöls durch PAGENSTECHER im Jahre 1835 zusammen; seine Isolierung gelingt jedoch erst ETTLING in den Jahren 1839 bzw. 1840. Sowohl die Schwierigkeit der Darstellung des Rohöls, als auch das geringe prozentische Vorkommen im Rohöl selbst hat das Studium dieser Verbindung bisher nicht weiter fördern lassen.

10. Paraffin im Pelargoniumöl (Geraniaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Gattung *Pelargonium* ist von Syrien bis Südafrika einheimisch und nach PIESSE erst 1690 in Europa kultiviert worden. Die Blätter der Gattung *Pelargonium* sind wegen des Gehalts an einem Öl wohlriechend; dieses wurde wahrscheinlich zuerst von RECLUZ (Pharm. Journ. [London] I, **11** [1852], 325) im Jahre 1819 in Lyon durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Die Produktion an ätherischem Öl hat seit dieser Zeit ganz außerordentlich zugenommen. Es werden verschiedene Pelargoniumspezies

zur Herstellung des Öles verwendet, namentlich *Pel. capitatum* Ait., *Pel. odoratissimum* Willd., *Pel. roseum* Willd., welche als Varietät von *Pel. radula* Ait. angesehen wird. Die chemische Untersuchung des Geraniumöls, welches nicht verwechselt werden darf mit dem von Andropogonarten gewonnenen „indischen Geraniumöl", erfolgt erst in den letzten 20 Jahren. Der Name Geraniumöl für das aus *Pelargonium*spezies gewonnene Öl rührt von der Verwandtschaft des Genus *Pel.* mit Genus *Geranium* her. Anderseits hat das indische Geraniumöl, welches aus *Andropogons*spezies destilliert wird, seinen Namen daher, daß es im Geruche dem aus *Pelargonium*arten gewonnenen Öle sehr ähnlich ist. Die Öle, wie sie aus den verschiedenen *Pelargonium*arten und Abarten gewonnen werden, sind in ihrer Zusammensetzung etwas verschieden je nach ihrer Herkunft, da Klima usw. eine Rolle bei der Hervorbringung der einzelnen Bestandteile spielen. Wie wir später sehen werden, sind die Hauptbestandteile Geraniol und Citronellol, außerdem enthält das Öl in geringerer Menge andere Bestandteile. Unter anderem ist auch im Rückstand, welcher kristallinisch erstarrt, und welcher gewonnen wird, wenn alle anderen Bestandteile besonders im Vakuum abdestilliert werden, ein fester Körper von folgenden Eigenschaften.

Physik. und chem. Eig. Barbier und Bouveault (C. r. **119** [1894], 281) geben an, daß der Körper kristallinisch ist und bei 63° schmilzt, und daß er sich wie das Stearopten des Rosenöls zu verhalten scheint. Die Unlöslichkeit in 70%igem Alkohol deutet auf ein Paraffin hin, welches am meisten im spanischen Pelargoniumöl vorhanden zu sein scheint.

Geschichte. So wie die Geraniumöle selbst, aus Pelargoniumarten gewonnen, erst seit ca. 1819 bekannt sind, so sind über die Eigenschaften derselben erst noch viel später Beobachtungen gemacht worden, ein Umstand, der darin seinen Grund hat, daß die Hauptbestandteile zu jenen olefinischen Kampferarten gehören, die äußerst labil sind und erst in der Periode 1887 bis zur Gegenwart aufgeklärt wurden; das Paraffin ist außerdem nur in geringer Menge vorhanden.

---

11. Paraffin im Neroliöl (Rutaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Blüten der bitteren Orange (*Citrus Bigaradia* Risso) sind durch ihren Wohlgeruch bekannt, so daß man sehr früh danach strebte, ihn der Pflanze zu entziehen. Porta (Jo. B. Portae, Neap., Magiae naturalis libri vig. etc. Romae **1563**, 118) gibt zuerst die Destillation an. Ebenso ist das Orangenblütenwasser genau so wie alle anderen destillierten Wässer, welche besonders charakteristische Bestandteile des Öles lösen, seit sehr langer Zeit, wie z. B. das Rosenölwasser, im Gebrauch. Die alkoholische Lösung des Neroliöls ist durch eine sehr schöne violettblaue Fluoreszenz ausgezeichnet, die, wie wir jetzt wissen, von der Gegenwart des Anthranilsäuremethyl-

esters herrührt. Die chemische Untersuchung des Neroliöls wurde zuerst von TIEMANN und SEMMLER in Angriff genommen und verschiedene Bestandteile in demselben konstatiert; der wichtigste Bestandteil jedoch, der soeben erwähnte Ester, wurde erst im Jahre 1895 in der Fabrik von SCHIMMEL u. Co. aufgefunden. Außerdem ist jedoch zu erwähnen, daß man seit langer Zeit die Beobachtung gemacht hat, daß das Neroliöl beim Abkühlen erstarrt. BOULLAY (Journ. de Pharm. **14** [1828], 496 und Trommsd. N. J. der Pharm. **19**, I [1829], 226) dürfte zuerst konstatiert haben, daß dieses Erstarren von einem Stearopten herrührt, welches Nerolikampfer oder Aurade genannt wurde. Auch in dem von SCH. u. Co. aus Orangenblüten, die nach Leipzig transportiert worden waren, selbst destillierten Öle findet sich dieser Bestandteil, so daß er nicht von einem ev. Zusatz, den man immerhin voraussetzen konnte, herrühren kann. Man gewinnt dieses Stearopten, indem man entweder wiederholt abkühlt und absaugt, oder indem man es durch verdünnten Alkohol ausscheidet.

Eig. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Stearoptens ist weiter nichts bekannt, als daß es in reinem Zustande vollkommen geruch- und geschmacklos ist. SCH. **1894**, I, 14 geben an, daß die Schwerlöslichkeit in Alkohol die Zugehörigkeit des Stearoptens zu den Paraffinen außerordentlich wahrscheinlich macht. I. C. UMNEY und C. T. BENNETT (Pharm. Journ. **69** [1902], 146) haben ein chinesisches Neroliöl untersucht, welches von *Citrus triptera* (*trifoliata*) abstammen soll; auch dieses Öl soll ein Paraffin enthalten, ohne daß weitere Angaben darüber gemacht werden. E. THEULIER (Bl. III, **27** [1902], 278) untersuchte ein Blütenöl, welches aus der süßen Orange gewonnen wurde. Als er 90 %igen Alkohol zusetzte, erhielt er eine seidenartige Trübung, die von einem Paraffin herrührte; dasselbe konnte er auch in der Kälte abscheiden; es zeigte den Smp. 55°. — SCH. **1903**, II, 81 bringen Daten über spanische Orangeblütenöle; das Bigaradeöl löst sich nicht ganz in 80 %igem Alkohol und erscheint durch Paraffinabscheidung getrübt; ebenso verhält sich Portugalöl. FLÜCKIGER und HANBURY (Pharmacographia II. Aufl., S. 127) geben den Smp. zu 55° an. — E. ERDMANN und H. ERDMANN (B. **32** [1899], 1214) finden, daß das Neroliöl beim Destillieren im Vakuum bei 12 mm Druck den Hauptbestandteil übergehen lasse. Alsdann hinterbleibe ein Rückstand von 15—18 %, welcher besonders bei künstlicher Abkühlung paraffinartige Kristallblättchen absetze; sie sehen denselben als einen Kohlenwasserstoff an. Dieser Kohlenwasserstoff ist in heißem Alkohol schwer löslich, aus welchem er in silberglänzenden Blättchen vom Smp. 57° kristallisiert. Aus der vorgenommenen Analyse schließen die Genannten auf einen Kohlenwasserstoff mit 27 C-Atomen.

Konstitution. Aus dem Verhalten gegen verdünnten Alkohol, aus dem hohen Siedepunkt, da das Neroliölstearopten zurückbleibt, wenn man die größte Menge abdestilliert, und aus der Indifferenz gegen chemische Reagentien ist zu schließen, daß auch in dem Stearopten des Neroliöls, da es ganz geruch- und geschmacklos ist, ein Paraffin vorliegt.

Geschichte. Obwohl das Neroliöl seit sehr langer Zeit bekannt ist, fällt seine eigentliche chemische Untersuchung erst in die letzten 15 Jahre; allerdings müssen wir feststellen, daß das Paraffin schon sehr lange bekannt ist und von BOULLAY bereits 1828 isoliert wurde. Nichtsdestoweniger wissen wir bis heute nichts über seine weitere chemische Konstitution.

---

12. Paraffin im Öl der Jaborandiblätter (Rutaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Während wir es im Neroliöl mit einem Blütenöl zu tun haben, liegt in dem Jaborandiöl ein Blätteröl vor, welches aus den Blättern von *Pilocarpus Jaborandi* Holmes gewonnen wird. Dieses Öl scheint verhältnismäßig spät dargestellt zu sein, vgl. SCH. **1888**, I, 44; sie stellten einen Ölgehalt von 0,4% fest. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch noch andere Spezies die Jaborandiblätter liefern. SCH. (a. a. O.) geben an, daß sie die Blätter von Pilocarpus pennatifolius destilliert hätten; durch fraktionierte Destillation des gewonnenen Öles erhielten sie einen Hauptteil, welcher bei 260° überging, die über 260° übergehenden Anteile erstarrten in der Kälte. Dieselben Autoren geben (SCH. **1899**, I, 28) an, daß sie dieses Paraffin auch erhalten hätten, als sie ein frisch destilliertes Öl abkühlten; es wurde vollkommen fest, so daß hier ein noch größerer Gehalt an Paraffin vorgelegen zu haben scheint. Sie gewannen das letztere, indem sie das Rohöl direkt abkühlten, die festen Bestandteile absaugten und sie aus 90%igem Alkohol umkristallisierten.

Eig. SCH. u. Co. berichten, daß der Schmelzpunkt des gereinigten Paraffins bei 28—29°, der Sdp. über 260° liegt; ferner ist das Paraffin geruch- und geschmacklos. Über seine chemischen Eigenschaften wird nur angegeben, daß es in Petroläther gelöst beträchtliche Mengen von Brom absorbiert.

Konstitution. Der hohe Siedepunkt, sowie die vielfache chemische Indifferenz lassen darauf schließen, daß hier ein den Paraffinen nur äußerlich ähnlicher Körper vorliegt. Er muß jedoch zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehören, da er Brom addiert. Über seine weitere Konstitution läßt sich nichts Genaueres angeben.

Geschichte. Das Jaborandiöl ist erst in den letzten 20 Jahren gewonnen worden; alsbald konnte der Gehalt an diesem Kohlenwasserstoff, der jedoch nur in sehr geringen Mengen in ihm vorkommt, festgestellt werden.

---

13. Paraffin im Öl einiger *Cistus*species (Cistaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Erst in allerjüngster Zeit wurden von SCH. u. Co. Blätter von *Cistus monspeliensis* und von *Cistus saliviifolius* im Jahre 1903 destilliert (vgl. SCH. **1903**, II, 80).

Die erstere Art gab nur eine Ausbeute von 0,015 %, während die zweite eine solche von 0,024 % lieferte. Wir haben es auch in diesem Falle mit einem Blätteröle zu tun.

Das Paraffin schied sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur ab. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden direkt abgesaugt oder erst nach Zusatz von verdünntem Alkohol.

Eig. Sch. u. Co. geben den Schmelzpunkt zu 64° an; beide Öle verhalten sich in bezug auf die Paraffinausscheidung und den Schmelzpunkt des Paraffins gleich.

Konstitution. Aus dem physikalischen Verhalten läßt sich ev. annehmen, daß hier ein Paraffin vorliegt.

Geschichte. Die Herstellung dieser Cistusöle, welche sich durch ambraähnliches Aroma auszeichnen und mit dem aus Ladanum, dem Harze einer *Cistus*spezies gewonnenen Ähnlichkeit haben, gehört der allerjüngsten Zeit an; das Paraffin dürfte sich nicht in großer Menge in diesem Öle finden.

14. Paraffin im Öl einiger *Turnera*species (Turneraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Verschiedene Species der *Turnera*arten liefern die sogenannten Damianablätter, so *Turnera aphrodisiaca* Ward, *T. diffusa* Ward; aber auch Blätter anderer Arten und Geschlechter sollen sich unter den Damianablättern finden. Diese Blätter, welche in Amerika in arzneilichem Gebrauch sind, wurden von Pantzer im Jahre 1887 destilliert und ergaben 0,5 % eines gelben Öles (Am. Journ. Pharm. **59** [1887], 69).

Dieser Forscher bringt keine weiteren wichtigen Angaben. Auch Sch. u. Co. destillierten die Damianablätter (Sch. **1888**, I, 44 u. **1897**, I, 13). Es wird angegeben, daß sich beim Stehen des Öles in der Kälte auf der Oberfläche kristallinische Ausscheidungen bemerkbar machen, welche sich ähnlich verhalten jenen, die beim Erstarren des Rosenöls zu beobachten sind. Sch. u. Co. nehmen an, daß es sich auch in diesem Falle um ein Paraffin handelt.

Geschichte. Die Herstellung des Damianaöls fällt vollständig in die letzte Periode 1887 bis zur Gegenwart. Der Gehalt des Öles an Paraffin ist jedenfalls sehr gering.

15. Paraffin im Kümmelkrautöl (Umbelliferae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Sch. u. Co. unterwarfen das Kraut von *Carum Carvi* L. (**1896**, II, 46) der Destillation mit Wasserdämpfen, um eine interessante Frage zur Entscheidung zu bringen, nämlich um festzu-

stellen, welche Bestandteile der ätherischen Öle aus den anderen entstehen, ob z. B. die Terpene aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen hervorgehen oder umgekehrt, oder welche Bestandteile in dem einen oder andern überwiegen; denn es ist nicht ausgeschlossen, daß die einzelnen Bestandteile in keiner genetischen Beziehung stehen, sondern daß sie neben- und untereinander in den verschiedenen Entwickelungsstadien nur in prozentisch verschiedenem Verhältnis gebildet werden. Es stellte sich heraus, daß in den früheren Entwickelungsstadien die Terpene überwiegen, dagegen in den späteren das Carvon. — Außerdem wurde in verschiedenen auf diese Weise hergestellten Ölen eine Substanz gewonnen, welche als Paraffin angesprochen wurde. Bei der fraktionierten Destillation der Öle hinterblieb ein fester Rückstand, welcher aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde.

Eig. Weiße kristallinische Schüppchen; Smp. 64°.

Konstitution. Aus dem physikalischen Verhalten, aus dem hohen Siedepunkt, der Schwerlöslichkeit in Alkohol und der chemischen Indifferenz wurde gefolgert, daß ein zur Paraffinreihe gehöriger Kohlenwasserstoff vorliegt.

Geschichte. Die Darstellung des Kümmelkrautöls ist verhältnismäßig jung; ebenso die Untersuchung, welche im Jahre 1896 publiziert wurde.

---

16. Paraffin im Dillöl (Umbelliferae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Werden die Früchte des Dills (*Anethum graveolens* L.) der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so geht ein Öl über. Dieses Öl scheint seit Jahrhunderten bekannt zu sein. Bei der chemischen Untersuchung, die als hauptsächlichen Bestandteil Carvon neben Terpenen konstatierte, hat sich merkwürdigerweise herausgestellt, daß die Dillsamen verschiedener Provenienz außerdem auch verschiedene Bestandteile aufweisen. Ciamician und Silber entdeckten in dem aus ostindischem Samen gewonnenen Öl ein isomeres Apiol (B. **29** [1896], 1799). Sch. **1897**, I, 13 konstatierten im Gegensatz dazu, daß aus deutschem Samen gewonnenes Öl keine Spur des isomeren Apiols enthält; das Öl wurde fraktioniert und alles bis ca. 240° Übergehende aufgefangen. Es hinterblieb ein geringer, zu einer braunen Masse erstarrender Rückstand; dieser wurde aus Petroläther umkristallisiert.

Eig. Bei 64° schmelzende farblose Blättchen; gegen konz. Schwefelsäure indifferent.

Konstitution. Der hohe Siedepunkt einerseits, die Indifferenz gegen konz. Säure anderseits lassen die Ansicht berechtigt erscheinen, daß ein Paraffin vorliegt. Interessant ist, daß dieses Paraffin denselben Schmelzpunkt und im übrigen dieselben Eigenschaften aufweist als jenes Paraffin aus dem Kümmelkrautöl. Dill und Kümmel sind zwei sehr nahe verwandte Pflanzen.

Geschichte. Obwohl das Dillöl seit Jahrhunderten bekannt ist, ist seine chemische Untersuchung erst spät in Angriff genommen worden. Das Paraffin selbst wurde noch später, erst 1897, von Sch. u. Co. beschrieben; es ist in nur geringer Menge vorhanden.

17. Paraffin im Kerbelöl (Umbelliferae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Kerbel (*Anthriscus cerefolium* Hoffmann) liefert bei der Destillation der frischen Früchte ein ätherisches Öl zu 0,0918 % (Charabot u. Pillet, Bl. III, **21** [1899], 368). Es besteht hauptsächlich aus Methylchavicol, welches sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Anethol umlagert. Früher hatte bereits Gutzeit (A. **177** [1875], 382) unreife Kerbelfrüchte destilliert und in dem Destillationswasser Methyl- und Äthylalkohol nachgewiesen. Ch. u. Pill. konstatierten ferner bei längerem Stehen des Öles, daß sich einige wenige Kristalle an der Oberfläche der Flüssigkeit abschieden. Diese Kristallisation wurde durch starke Abkühlung nicht vermehrt, „ce qui semble bien prouver que les cristaux ne sont pas constitués par de l'anéthol, mais par une paraffine analogue à celles, qui ont été signalées dans un certain nombre d'huiles essentielles".

Eig. und Konstitution. Es finden sich keine weiteren Angaben über die Kristalle, so daß nur ein Analogieschluß mit anderen Ölen vorliegt.

Geschichte. Die Beobachtung eines Paraffins gehört den letzten Jahren an, da sie erst 1899 durch Ch. u. Pill. erfolgte.

18. Paraffin im Verbenaöl (Verbenaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die zur Familie der Verbenaceae gehörige Gattung *Verbena* liefert in ihren verschiedenen Spec. äußerst wohlriechende Öle, die alle aber erst im wesentlichen in der letzten Periode, von 1887 bis zur Gegenwart, dargestellt und teilweise wissenschaftlich untersucht sind. Theulier (Rev. gén. de Chimie pur. et appl. **5**, 324) hat eine Untersuchung des Grasser Verbenaöls vorgenommen, welches aus frischen Blättern der *Verbena triphylla* gewonnen war, und zwar in einer Ausbeute von 0,072 %. Dieses Öl war vorher bereits von Kerschbaum (B. **33** [1900], 885) untersucht worden, welcher darin außer Aldehyden usw. das Verbenon konstatiert hatte. Theulier fand Citral, l-Limonen, Geraniol, und ein wahrscheinlich links drehendes Terpen, außerdem ließ sich ein Estergehalt nachweisen. Auf Zusatz von verdünntem Alkohol trat Ausscheidung eines Stearoptens ein, so daß sich das Öl nicht in 80 %igem Alkohol, wohl aber im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols löste, wogegen bei weiterem Zusatz dieses Lösungs-

mittels Abscheidung von Kristallen statthatte. Dieselben Kristalle konnten auch abgeschieden werden, wenn man das Verbenaöl stark abkühlte und alsdann die Kristalle von der Mutterlauge absaugte.

Eig. Kleine, weiße, geruchlose Kriställchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 62,5° schmolzen.

Konstitution. Nach den physikalischen Eigenschaften dürften wir es auch hier mit einem Paraffin zu tun haben.

Geschichte. Sowohl die Darstellung der verschiedenen Verbenaöle, als auch ihre Untersuchung hat hauptsächlich in den letzten Jahren stattgefunden. Der paraffinartige Körper wird erst 1902 von THEULIER erwähnt; ob dieser mit den ähnlich schmelzenden Paraffinen des Kümmelkrautes und Kerbelöles identisch ist, muß dahingestellt bleiben.

Wir haben es in diesem Falle mit einem Blätteröle zu tun.

---

19. Paraffin im Öl von *Monarda didyma* L. (Labiatae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die an ätherischen Ölen reiche Familie der Labiaten liefert im Genus *Monarda* Pflanzen, welche sich durch hohen Gehalt an ätherischem Öl in ihrem Kraut auszeichnen. FLÜCKIGER (Ar. **212** [1878], 488) gibt die Darstellung eines Öles aus *Monarda didyma* an, indem er hinzufügt, daß ein Apotheker BRUNN in Güstrow im Jahre 1796 einen kristallinischen Absatz in demselben beobachtete; er fügt hinzu, daß dies wahrscheinlich Thymol gewesen sei, und daß das Öl damals scheinbar aus Amerika eingeführt wurde. SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 101) berichten, daß sie *Monarda didyma* selbst kultiviert und aus dem halbtrockenen Kraut ein ätherisches Öl in einer Ausbeute von 0,049% erhalten haben. Schon vorher liegt eine Arbeit von S. W. BRANDEL (Pharm. Rev. **21** [1903], 109) vor, welcher ebenfalls trocknes Kraut von *Monarda didyma* destillierte; er konnte nicht Carvacrol und Thymol in dem Öl konstatieren. SCH. u. Co. geben für ihr Öl einen ambraähnlichen Geruch und ein Volumengewicht von $d_{15} = 0{,}8786$ an, das Öl löste sich außerdem in 1,5—2 Volumen 70%igen Alkohols; bei weiterer Verdünnung trat alsbald starke Trübung ein.

Eig. Es werden über dieses Stearopten keine weiteren Angaben gemacht; es ist wahrscheinlich, daß der bereits von BRUNN beobachtete kristallinische Absatz nicht Thymol, sondern ebenfalls ein paraffinartiger Körper gewesen ist.

Konstitution. Die Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol spricht für die Zugehörigkeit zu den Paraffinen.

Geschichte. Wir haben es auch hier mit einem Krautöl zu tun. Obwohl verhältnismäßig früh, bereits 1796, dieses Öles Erwähnung geschieht, ist seine chemische Untersuchung bis heute noch nicht in abschließender Weise vorgenommen worden. Das Paraffin selbst scheint allerdings eben-

falls schon 1796 von BRUNN beobachtet worden zu sein, es ist aber erst 1904 von SCH. u. Co. abgeschieden worden; sein prozentisches Vorkommen scheint äußerst gering zu sein.

20. Paraffin im Hollunderblütenöl (Caprifoliaceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Blüten des Hollunderstrauches (*Sambucus nigra* L.) sind sowohl im frischen, als auch im getrockneten Zustande verschiedentlich destilliert worden (ELIASON, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **9**, I [1824], 246. — WINCKLER, Pharm. Centralbl. **1837**, 781. — Repertor. f. d. Pharm. **73** [1841], 35. — MÜLLER, Ar. **95** [1846], 153). Ihr Gehalt an ätherischem Öl ist äußert gering, so daß das bei der Destillation gewonnene Wasser ausgesalzen und dann mit Äther extrahiert werden mußte, der das in Wasser gelöste Öl aufnahm. SCH. u. Co. erhielten aus frischen Blüten 0,037, aus trocknen 0,0027 % Öl. Gewöhnlich ist das Öl eine butterartige Masse; bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so kann es nach WINKLER durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden. Die Kristalle werden alsdann abgesaugt.

Eig. GLADSTONE gibt über diese Kristalle an (Soc. [2] **17**, 1) (J. **1863**, 548), daß sie sich wenig in Alkohol, nicht in Alkali und Ammoniak lösen, farblos sind und aus Äther umkristallisieren lassen.

Konstitution. Nach den wenigen vorliegenden Angaben dürfte ein paraffinartiger Körper in diesem Stearopten vorliegen. Eine neuere Arbeit (HAENSEL, Bericht, Pirna 1905 u. Pharm. Zeit. **39** [1905], 412) sieht dieses Paraffin als hauptsächlich aus Tricosan $C_{23}H_{48}$ bestehend an, dem Palmitinsäure beigemengt ist (Gemischsmp. = 18,5 °). Über Tricosan vgl. KRAFFT (B. **15**, 1713; B. **21**, 2261; B. **29**, 1316); Smp. 47,7° und Sdp.$_{15}$ = 234°, *d* (eben geschmolzen) = 0,7785.

Geschichte. Wie erwähnt, wurde das Hollunderblütenöl bereits 1824 dargestellt; die butterartige Konsistenz wurde erst durch GLADSTONE erklärt, indem er 1863 die Abscheidung eines kristallinischen Körpers vornahm.

21. Paraffin im Kamillenöl (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Schon vor Jahrhunderten hat man aus der gemeinen Kamille (*Matricaria Chamomilla* L.) das ätherische Öl dargestellt. Bereits im fünfzehnten Jahrhundert muß es bekannt gewesen sein, indem es von SALADIN (Saladini Asculi, Comp. aromatariorum. Venetii 1488. Ind.) erwähnt wird. Auch in den deutschen Arzneitaxen wird es bald darauf vielfach aufgeführt. Über den blauen Bestandteil wird an anderer Stelle berichtet werden. Die auffallende Eigenschaft

des Kamillenöls, bei niederer Temperatur zu einer butterartigen Masse zu erstarren, scheint ebenfalls schon früher beobachtet worden zu sein, aber erst spät gelang es (Sch. **1894**, I, 13) die Ursache hiervon zu ermitteln. Man kann die Abscheidung durch Ausfällen mit verdünntem Alkohol bewirken oder aber durch wiederholtes Ausfrierenlassen und Absaugen das Stearopten gewinnen.

Eig. Sch. u. Co. geben an, daß der Schmelzpunkt des Stearoptens bei 53—54° liege, und daß letzteres alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe zeige. In ganz auffallender Weise hält dies Stearopten blaue Anteile des Öles zurück, während es in ganz reinem Zustande schneeweiß ist. Es wird hinzugefügt, daß die Einheitlichkeit des Kohlenwasserstoffs nicht bewiesen sei, sondern daß man es nach den Erfahrungen mit dem Rosenölstearopten wahrscheinlich mit einem Gemenge homologer Kohlenwasserstoffe zu tun habe.

Konstitution. Nach den angegebenen physikalischen Eigenschaften dürften in der Tat eines oder mehrere Paraffine vorliegen; eine Identifizierung kann jedoch bisher nicht stattfinden, da weitere Angaben fehlen.

Geschichte. Wir dürften es in diesem Falle hauptsächlich mit einem Blütenöle zu tun haben, welches seit langer Zeit bekannt, in chemischer Hinsicht bisher recht wenig erforscht ist. Erst 1894 ist von Sch. u. Co. der Grund des Erstarrens des Öles bei niederer Temperatur aufgeklärt und das Paraffin isoliert worden. In bezug auf das frühe Bemerken des Stearoptens ist eine Notiz von Bornträger (A. **49**, 244) aus dem Jahre 1844 nachzutragen, indem Wöhler wörtlich referiert: „Wird das blaue Öl bis unter 0° abgekühlt, so wird es so dickflüssig, daß es fast wie erstarrt ist. Indessen ließ sich auf diese Art kein Stearopten daraus abscheiden, wiewohl man nicht selten in dem im Handel vorkommenden Öl, wenn es recht dick ist, deutlich Blättchen eines farblosen Stearoptens bemerkt."

---

22. Paraffin im Römisch-Kamillenöl (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Von dem deutschen Kamillenöl müssen wir das Römisch-Kamillenöl trennen, welches aus *Anthemis nobilis* L. gewonnen wird. Schon von den Griechen und Römern wurde diese Pflanze kultiviert; destilliertes Römisch-Kamillenöl finden wir zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt aus dem Jahre 1587, wo gleichzeitig das Oleum Chamomillae vulgaris erwähnt wird. Die chemischen Bestandteile des Römisch-Kamillenöls sind verschiedentlich, wie wir später sehen werden, untersucht worden. G. u. H. geben S. 878 an, daß sich das Öl in der Regel in sechs Teilen 70%igen Alkohols klar auflöst, daß eine geringere Löslichkeit durch einen größeren Paraffingehalt bedingt sein kann, ohne daß eine Verfälschung vorliegt. Naudin (Bl. II, **41**, 483)

berichtet im Jahre 1884, daß er die Blüten von *Anthemis nobilis*, um das ätherische Öl zu gewinnen, mit Petroläther extrahiert habe. Unter anderem gelang es ihm durch Trennung mit Petroläther und gewöhnlichem Äther einen Körper zu isolieren, welcher seiner Analyse nach ein Kohlenwasserstoff ist. — Obwohl die Analyse auf einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} hindeutet und dieser ev. zu den cyklisch-hydrierten gehört, so ist er dennoch hierher gestellt, da einmal der Unterschied im Wasserstoffgehalt bei der Analyse gering ist, anderseits diese festen Kohlenwasserstoffe am besten im Zusammenhange besprochen werden.

Eig. Feine weiße mikroskopische Nadeln, welche weder Geruch noch Geschmack besitzen und einen scharfen Schmelzpunkt von 63—64° aufweisen. Der Kochpunkt liegt bei 440°, ohne daß dabei eine bemerkenswerte Zersetzung eintritt. Die Dichte bei 15° beträgt 0,942; in Wasser ist der Kohlenwasserstoff unlöslich, löslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff usw., ziemlich löslich im siedenden absoluten Alkohol, aus welchem er sich beim Abkühlen abscheidet. Die ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab 127, während die Theorie für $C_{18}H_{36}$ 126 verlangt; die ausgeführte Analyse stimmt mit dieser Formel $C_{18}H_{36}$ einigermaßen überein.

Konstitution. Naudin gibt an, daß der Kohlenwasserstoff mit Brom selbst nach monatelangem Stehen in der Sonne nicht reagiert. Er wird langsam durch Salpetersäure und Chromsäure beim Kochen unter Bildung von Fettsäure angegriffen. Gegen Schwefelsäure ist er indifferent. Dieses ganze Verhalten würde auf einen cyklischen Kohlenwasserstoff hindeuten, wie sie im kaukasischen Petroleum vorkommen. Naudin gibt diesem Kohlenwasserstoff den Namen Anthemen. Es ist wahrscheinlich, daß sich dieser Kohlenwasserstoff auch in dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Öl findet.

Geschichte. Der Kohlenwasserstoff Anthemen wurde zuerst von Naudin 1884 aus den Blüten von *Anthemis nobilis* durch Extraktion hergestellt und näher untersucht; die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül ist noch nicht bekannt.

---

23. Paraffin im Öl von *Arnica montana* (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die unter dem Namen Wohlverleihblüten bekannten Blüten von *Arnica montana* sind von schwachem Geruch; sie sind wohl meistenteils in getrocknetem Zustande der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen worden. Flückiger gibt 1883 an, daß die Blüten in diesem Zustande $^4/_{10}$ pro Mille eines ätherischen Öles von schwach saurer Reaktion ergeben (Pharmakognosie des Pflanzenreichs S. 776). Sch. u. Co. (Sch. **1889**, II, 5) stellten das Öl ebenfalls her und erhielten es nicht von butterartiger Konsistenz, vielmehr erstarrte es erst

bei der Abkühlung. Ebenfalls finden wir Daten (Sch. **1891**, II, 4), nach welchen ein neues Destillat bei + 15 bis −20° zu einer butterartigen Masse erstarrte; das Arnikawurzelöl besitzt diese Eigenschaften nicht. 1892 untersuchte Börner (Inauguraldissert. Erlangen 1892) einen Petrolätherextrakt, den er aus den Blüten herstellte. Da der in diesem konstatierte Körper mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so muß er sich auch in dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öl der Blüten finden und wahrscheinlich dessen butterartige Konsistenz bedingen, die besonders beim Abkühlen hervortritt.

Eig. Börner gibt an, daß ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} vorliegt, dessen Schmelzpunkt bei 63° liegt.

Konstitution. Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei der römischen Kamille, aus deren Blüten Naudin ebenfalls durch Petroläther einen Kohlenwasserstoff isolierte, der jedoch ev. ein gesättigter cyklisch-hydrierter ist. Nähere Angaben über den Kohlenwasserstoff dieses Blütenöls von *Arnica montana* nach dieser Richiung hin liegen nicht vor.

Geschichte. Wegen des geringen Gehalts der *Arnica montana* an ätherischem Öl scheint dieses erst sehr spät im vergangenen Jahrhundert gewonnen zu sein; aus dem Öl selbst wurde das Paraffin bisher nicht isoliert, während es 1892 Börner aus den Blüten mit Petroläther extrahierte.

---

24. Paraffin im Öl von *Chrysanthemum japonicum* (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das an Arten und Varietäten reiche Genus *Chrysanthemum* liefert bei der Destillation der Blüten zahlreiche ätherische Öle. So wurde von Perrier (Bl. III, **23** [1900], 216) das ätherische Öl aus den Blüten von *Chrysanthemum japonicum* gewonnen, wobei er einen Gehalt von 0,16 % konstatierte. Der Geruch des Öles erinnert an jenen der Minze und Kamille. Das Öl löst sich in 10 Teilen 95 %igen Alkohols klar auf und ist fast unlöslich in 70 %igem Alkohol. Abgekühlt auf −15° fällt eine geringe Menge eines festen amorphen Produkts aus; bei − 24° wird es sehr dickflüssig und erstarrt vollständig in einer Mischung von Äther und Kohlensäure.

Konstitution. Perrier spricht den sich in der Kälte abscheidenden Körper für ein Paraffin an. — Über Kohlenwasserstoff Smp. 64° aus *Chrys. cinerariaefolium* vgl. Zuco G. **19** [1889] 209. —

Geschichte. Die Untersuchung von Perrier stammt erst aus dem Jahre 1900; sonst sind keine weiteren Angaben über dieses Paraffin gemacht worden.

---

25. Paraffin im Öl von *Inula viscosa* Desf. (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Sch. u. Co. (Sch. **1903**, II, 80) stellten aus den getrockneten Pflanzen von *Inula viscosa* ein ätherisches Öl dar, welches zu 0,062 % in ihnen vorhanden war. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine reichliche Abscheidung von Kristallen ein.

Konstitution und Geschichte. Aus den physikalischen Eigenschaften wurde der Analogieschluß gezogen, daß im vorliegenden Stearopten ein Paraffin zu sehen. Außer dieser im Jahre 1903 publizierten liegen keine weiteren Angaben vor.

---

26. Paraffin im Öl von *Helichrysum angustifolium* Sweet (Compositae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Genau so wie das Material der soeben erwähnten Pflanze an der Riviera gesammelt worden war, stammte auch das zur Destillation mit Wasserdämpfen zur Verwendung gelangende *Helichrysum angustifolium* von diesem Standort (Sch. **1903**, II, 80). Zur Abscheidung des Paraffins wurde 90 %iger Alkohol verwendet.

Eigenschaften, Konstitution und Geschichte. Der Smp. des Kohlenwasserstoffs wird zu 67° angegeben, weitere Angaben liegen nicht vor; es dürfte in den beiden letzten Fällen das Paraffin im wesentlichen aus den Blüten herstammen.

Fassen wir die Ergebnisse über die Eigenschaften der im vorhergehenden beschriebenen Paraffine zusammen, so ist in bezug auf die chemische Natur zunächst zu konstatieren, daß in den allermeisten Fällen Kohlenwasserstoffe gesättigter Natur vorliegen dürften, da sie in der Regel gegen konzentrierte anorganische Säuren beständig sind. Nur ausnahmsweise dürften ungesättigte feste Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vorhanden sein; mit einem solchen haben wir es aber zweifelsohne in dem aus den Jaborandiblättern (*Pilocarpus*) stammenden zu tun; jedoch der Übersicht halber sind sie bereits hier abgehandelt worden. Neue Versuche müßten in der Weise angestellt werden, daß die ev. vorhandenen doppelten Bindungen durch Halogen oder Hydroxyl ($KMnO_4$ in indifferenten nicht angreifbaren Lösungsmitteln) unter Bildung kristallinischer Produkte festgelegt werden. — Hauptsächlich, aber nicht ausnahmslos, wie wir sahen, ist das Vorkommen dieser Paraffine auf Blütenöle beschränkt, indem sich diese Kohlenwasserstoffe als wachsartiger Überzug auf den Blumenblättern befinden, aber auch die somit gleichzeitig destillierten anderen Blätter dürften hierbei eine Hauptrolle spielen. Mit Wasserdampf gehen die Kohlenwasserstoffe um so schwerer über, je höher ihr Molekulargewicht ist. —

Geschichtlich ist zu bemerken, daß diese Paraffine teilweise seit langer Zeit bekannt sind, hauptsächlich aber wurden sie erst in den letzten Jahrzehnten gewonnen. Dies hat seinen Grund darin, daß die Destillation der ätherischen Öle heute gewöhnlich mit hochgespannten Wasserdämpfen stattfindet, also auch die Gewinnung aller mit Wasserdämpfen übergehenden Bestandteile, auch der schwer flüchtigen, eine vollständige ist. Hieraus ist es auch zu erklären, daß z. B. das Paraffin des Rosenöls selbst bei unvollständiger Destillation erhalten wird, da es teilweise ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht besitzt, während die Paraffine von höherem Schmelzpunkt, also in den meisten Fällen von höherem Molekulargewicht, erst in den letzten Jahrzehnten mit Hilfe der verbesserten Destillation gewonnen werden. — Die weitere Aufklärung der chemischen Konstitution steht bei den meisten Paraffinen noch aus.

β) Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Bisher ist gezeigt worden, daß sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle Kohlenwasserstoffe der Methanreihe finden, für welche mit wenigen Ausnahmen die gesättigte Natur nachgewiesen worden ist. Flüssig bei gewöhnlicher Temperatur war von diesen Verbindungen nur das n-Heptan aus *Pinus Sabiniana* und das Pentadekan $C_{15}H_{32}$ aus *Kaempferia Galanga*, aber letzteres erstarrte auch schon bei 10°. Alle diese Kohlenwasserstoffe, namentlich die festen, tragen zum Geruch der ätherischen Öle nichts bei oder sind doch nur in untergeordneter Weise von Einfluß auf ihn. Konnten wir die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe unter den Paraffinen bereits wahrscheinlich machen, so ist diese Klasse von Verbindungen mit positiver Gewißheit erst in den letzten Jahren in der Natur nachgewiesen worden.

Erst nachdem Semmler (B. **24** [1891], 210) von den Kampferarten einen großen Teil in die Methanreihe verweisen konnte, z. B. das Citronellol, Citronellal, Geraniol, Linalool, Citral, nachdem ferner derselbe Forscher aus diesen Alkoholen der Methanreihe Kohlenwasserstoffe erhalten hatte, welche auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften als olefinische angesprochen werden mußten, konnte man mit der Möglichkeit rechnen, unter den ätherischen Ölen ebenfalls auf derartige Bestandteile zu stoßen. Besonders war es aber die Klasse der Terpene bzw. Sesquiterpene, Verbindungen von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ bzw. $C_{15}H_{24}$, welche Aussicht auf die Auffindung derartiger Repräsentanten der Methanreihe bot. Semmler hatte gelegentlich der erwähnten Untersuchungen nachgewiesen, daß alle cyklischen Verbindungen ein höheres spezifisches Gewicht und einen niedrigeren Brechungsexponenten besitzen als die zugehörigen olefinischen Moleküle, aus denen sie ev. durch Invertierung teilweise synthetisiert werden konnten. Alsbald gelang es im letzten Jahrzehnt Chapman, Power und Kleber, Gildemeister und Stephan usw. z. B. im Hopfen-,

Bay-, Rosmarin-, Smyrnaer Origanumöl usw. Terpene aufzufinden, welche sich durch ein sehr niedriges spez. Gewicht und einen für dasselbe verhältnismäßig hohen Brechungsexponenten auszeichneten; auf Grund dieser physikalischen Daten, sowie der Ähnlichkeit mit dem künstlich dargestellten Geranien, wurden diese Kohlenwasserstoffe als olefinische angesprochen.

Auch unter den Verbindungen, welche ein höheres Multiplum von C_5H_8 waren, also z. B. unter den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, mußte man ev. gewärtig sein auf Verbindungen zu stoßen, welche der olefinischen Reihe angehören. In der Tat scheint z. B. im Citronellaöl ein derartiges Sesquiterpen vorzuliegen. Nebenher mag an dieser Stelle noch Erwähnung finden, daß Weber (B. **33** [1900], 779), eine Autorität in der Kautschukchemie, annimmt, daß Kautschuk ev. durch Polymerisation aus olefinischen Terpenen entstehe; ebenso weist Harries (B. **35** [1902], 3256) in einer interessanten Abhandlung, welche er mit seinen Schülern veröffentlicht, darauf hin, daß das polymerisierte Myrcen zum Teil dieselben Derivate gibt wie Parakautschuk. In seiner neuesten Abhandlung (B. **38** [1905], 1195) gibt Harries an, daß sich der Kautschuk ev. doch von einem anderen Kohlenwasserstoff C_5H_8 als dem Isopren herleiten könne, indem sich zwei Moleküle dieses supponierten Kohlenwasserstoffs C_5H_8 zu einem Achtring vereinigen. Ausgeschlossen ist eine derartige Bildung eines Achtrings von Hause aus nicht; weitere Versuche müssen zeigen, wieweit sich diese Annahme bestätigt bzw. weiter übertragen läßt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe haben die Bruttoformel C_nH_{2n+2}; die nächst niedrigere Gruppe, welche demnach eine doppelte Bindung enthält, hat die Bruttoformel C_nH_{2n}; von dieser Gruppe ist bisher nur eine Verbindung in den ätherischen Ölen konstatiert worden. Die Gruppe C_nH_{2n-2} ist gar nicht vertreten, dagegen finden sich mehrere Kohlenwasserstoffe der Bruttoformel C_nH_{2n-4}, während noch ungesättigtere Moleküle bisher nicht aufgefunden worden sind.

Olefinische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

27. Oktylen C_8H_{16}.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Wiederholt wurde betont, daß wir zu unterscheiden haben zwischen Bestandteilen ätherischer Öle, welche prozentisch in größerer Menge in ihnen vorkommen, und solchen, welche oft nur in Zehnteln eines Prozents und in noch geringerer Menge auftreten. Häufig sind diese sich in so geringen Mengen findenden Verbindungen Spaltungsprodukte eines ev. den Hauptbestandteil ausmachenden anderen Moleküls. So ist z. B. das Methylheptenon häufig in Ölen angetroffen worden, in denen sich Geraniol oder Linalool bzw. deren

Derivate befinden, aus denen es durch Abbau gewonnen werden kann. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß dieser Abbau bereits in der Pflanze oder während der Gewinnung des Öles vor sich gegangen ist. Burgess und Page sind im Bergamott- und Citronenöl auf einen Kohlenwasserstoff gestoßen, welcher genau so wie das Methylheptenon nur acht Kohlenstoffatome enthält (Proceed. **20**, 181; C. **1904**, II, 1652). Es muß dahingestellt bleiben, ob dieser Kohlenwasserstoff in irgendwelcher Beziehung zu Bestandteilen steht, die sich außerdem in den Ölen befinden, welche beide hauptsächlich cyklisches Limonen enthalten, außerdem aber auch, namentlich das Bergamottöl, olefinische Bestandteile. Über die Isolierung finden wir weiter keine Angaben, als daß sie durch fraktionierte Destillation erfolgt ist, die wegen des niedrigen Siedepunkts des Oktylens sehr gut bewirkt werden kann. Derartige Verbindungen wie das Oktylen, die ev. als Teile anderer in demselben Öl vorkommender Moleküle anzusehen sind, müssen auch bedeutend niedriger sieden als letztere; leider ist der Vorlauf, in dem sie sich befinden müssen, in den meisten Fällen vernachlässigt und chemisch nicht untersucht worden.

Physik. Eig. Sdp.$_{768}$ 123—124°.

Volumgewicht: $d = 0{,}7275$.

Molekulargewicht: Bestimmungen liegen nicht vor.

Optische Eig.: $n_{D_{15}} = 1{,}4066$.

Polarisation: $[\alpha]_D = 0°$.

Chem. Eig. Oxydation: Durch Kaliumpermanganat findet Oxydation des Oktylens zu Buttersäure statt.

Identifizierung. Das Oktylen dürfte sich durch seinen Sdp., durch sein Volumgewicht usw. identifizieren lassen.

Konstitution. Über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs finden wir bei Burgess und Page keine weiteren Angaben. Es ist mir jedoch nicht zweifelhaft, daß nach dem Volumgewicht eine cyklische Verbindung ausgeschlossen ist; berechnet man nach den angegebenen Daten die Molekularrefraktion, so erhält man 38,3, während eine Verbindung C_8H_{16} mit keiner doppelten Bindung 36,8, dagegen mit einer doppelten Bindung 38,3 verlangen würde. Über die Konstitution läßt sich aus den geringen Angaben kein Schluß ziehen.

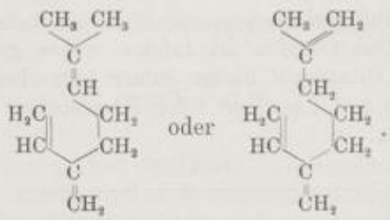
Geschichte. Das Oktylen ist infolge seines geringen Vorkommens im Bergamott- und Citronenöl bisher immer übersehen worden; erst 1904 gelang es Burgess und Page auf seine Anwesenheit in diesen Ölen aufmerksam zu werden.

Diolefinische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Während bei den bisher besprochenen Kohlenwasserstoffen die Anzahl der Kohlenstoffatome außerordentlich wechselte, begegnen wir bei den Kohlenwasserstoffen mit der Bruttoformel C_nH_{2n-4} ständig einem Molekül

mit 10 Kohlenstoffatomen. Kohlenwasserstoffe mit der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ bezeichnen wir als Terpene; der Name dürfte, wie bereits oben erwähnt, zuerst von KEKULÉ in seinem Lehrbuch in den sechziger Jahren eingeführt sein. Schon früher hat man sich mit diesen Molekülen in der organischen Chemie beschäftigt. Die erste Analyse rührt von LABILLIARDIÈRE aus dem Jahre 1817 her, die er mit dem Terpentinöl ausführte. Die von GAY-LUSSAC studierten Eigenschaften der Gase, sowie besonders die von DUMAS ausgearbeitete Methode der Dampfdichtebestimmung zeigten alsbald, daß meistenteils Verbindungen der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$ vorliegen. Über die Konstitution suchte man sich natürlich auch alsbald Rechenschaft zu geben; dadurch, daß man die Moleküle $C_{10}H_{16}$ vielfach mit dem Cymol in Verbindung bringen konnte, nahm man Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre keinen Anstand die Terpene $C_{10}H_{16}$ für hydrierte Cymole zu erklären. Jedoch wußte man nicht einmal, ob wirklich cyklische Verbindungen vorliegen oder nicht, da die chemischen Reaktionen im Stiche ließen, indem z. B. das bicyklische Pinen genau so wie das monocyklische Limonen dasselbe Dichlorhydrat lieferte. Erst die durch BRÜHL usw. ausgearbeitete Bestimmung der Molekularrefraktion entschied darüber, daß die meisten Terpene, wenn sie in einigermaßen einheitlichem Zustande vorlagen, zu den cyklischen Verbindungen gehörten. Es gelang im Verein mit den chemischen Reaktionen festzustellen, daß wir tricyklische Terpene ohne doppelte Bindung, bicyklische mit einer doppelten Bindung, monocyklische mit zwei doppelten Bindungen, aliphatische mit drei doppelten Bindungen vor uns haben können. Alle näheren und ausführlichen Angaben über die Terpene siehe bei den cyklischen Terpenen. Wie oben angegeben, fällt die Entdeckung der olefinischen Terpene in die letzte Periode „1887 bis zur Gegenwart". Die partielle Synthese dieser Körperklasse geht demnach ihrem Auffinden in den ätherischen Ölen vorauf.

28. Myrcen $C_{10}H_{16}$.



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Als Bayöl ist das Destillat der Blätter verschiedener Spezies der Gattungen *Myrcia* und *Pimenta*, welche zur Familie der Myrtaceae gehören, im Gebrauche. Es repräsentieren diese Spezies Bäume und Sträucher, welche hauptsächlich auf den westindischen Inseln zu Hause sind.

Der Hauptbestandteil des Bayöls ist das Eugenol, welches zuerst von Markoe (Proceed. Am. Pharm. Assoc. **25** [1877], 438) in ihm festgestellt zu sein scheint. MITTMANN (Ar. **227** [1889], 529) fand im Laboratorium von POLECK in Breslau in diesem Öle das Methyleugenol, außerdem machte er die Anwesenheit zweier Terpene wahrscheinlich, welche er glaubte als Pinen und Dipenten ansprechen zu dürfen. POWER und KLEBER (Pharm. R. [N. Y.] **13** [1895], 60) beschäftigten sich ebenfalls mit dem Bayöl; sie entfernten die Phenole und konnten von dem Rückstande ca. 80% bei 20 mm Druck zwischen 67—68° übertreiben, der Rest destillierte über 160°. Die bei 67—68° übergehenden Anteile erwiesen sich als ein Terpen, welches sie Myrcen nannten. Die Isolierung des Myrcens erfolgte demnach durch fraktionierte Destillation. Ob die anderen Terpene, die ähnliche Eigenschaften wie das Myrcen haben, wirklich mit ihm identisch sind, muß dahingestellt bleiben; es werden vielmehr diese Terpene nach dem Myrcen besonders abgehandelt, um keine Verwirrung auf diesem Gebiete hervorzurufen. Mit Recht glaubten dagegen POWER und KLEBER das Myrcen als verschieden von den in der Natur bisher aufgefundenen Terpenen ansehen zu müssen. Später beschäftigte sich BARBIER (C. r. **132**, 1048 und Bl. III, **25** [1901], 687) mit dem Myrcen; er konstatiert, daß sich Myrcen im Vorlaufe des Öles von *Lippia citriodora* finde und in den Dehydratationsprodukten des Linalools mit $KHSO_4$ enthalten sei. Gleichzeitig mit BARBIER nimmt SEMMLER (B. **34**, 3122) im Jahre 1901 die Untersuchung des Myrcens auf; auch dieser Forscher isolierte den Kohlenwasserstoff durch fraktionierte Destillation aus dem Bayöl. Wir haben bisher kein anderes Ausgangsmaterial, ebensowenig kennen wir ein Derivat des Myrcens, aus welchem wir es ohne Umlagerung isolieren könnten.

Physik. Eig. Sdp. POWER und KLEBER (a. a. O.) geben den Siedepunkt zu 67—68° bei 20 mm an, $d = 0{,}8023$. SEMMLER (B. **34**, 3126) fand bei 20 mm denselben Siedepunkt, bei gewöhnlichem Druck 171—172°.

Dampfdichte. Aus Dampfdichte und Molekulargewichtsbestimmung folgern POWER und KLEBER, daß eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ vorliegt.

Löslichkeit. Myrcen löst sich wie alle anderen Terpene am schwersten in mit Wasser versetztem Alkohol, so daß es aus seinen Lösungen durch verdünnten Alkohol sofort ausgeschieden wird.

Farbe. Farblos, durch Verharzung bald in gelb übergehend.

Lichtbrechungsvermögen. POWER und KLEBER fanden für $n_D =$ 1,4673, SEMMLER beobachtete dasselbe; daraus berechnete Molekularrefraktion ist 47,1, womit die für ein Terpen mit drei doppelten Bindungen berechnete übereinstimmt (46,93).

Polarisation. Optisch inaktiv.

Physiol. Eig. POWER und KLEBER geben an, daß das Myrcen einen charakteristischen, aber von dem der bekannten Terpene ganz abweichenden Geruch besitzt.

Chem. Eig. Durch Sieden bei gewöhnlichem Druck verändert sich das Molekül des Myrcens, wobei wahrscheinlich Polymerisation eintritt, so daß die fraktionierte Destillation und auch die Reinigung des Myrcens

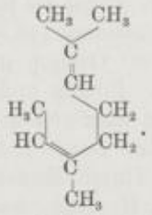
am besten durch Destillation im Vakuum über metallischem Kalium erfolgt, jedoch können nach SEMMLER geringe Mengen ohne Veränderung bei gewöhnlichem Druck destilliert werden. Auch VAN ROMBURGH (vgl. SCH. **1901**, I, 11) gibt an, daß das Myrcen nicht so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist.

Die chemischen Veränderungen, welche sich besonders durch Erwärmen in dem Molekül des Myrcens durch Einwirkung physikalischer Kräfte vollziehen, sind von HARRIES und seinen Schülern studiert worden. Im Jahre 1902 (B. **35**, 3264) werden Versuche angegeben, welche dahin zielen ev. durch Polymerisation des Myrcens zu kautschukähnlichen Verbindungen zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde Myrcen im Rohr 4 Stunden auf 300° erhitzt; bei der folgenden Fraktionierung unter 13 mm Druck geht bei 50—100° unverändertes Myrcen oder Cyklomyrcen über (Eig. werden weiter nicht angegeben), das Thermometer steigt alsdann schnell, schließlich siedet $^1/_3$ der Gesamtmenge, das Dimyrcen, von 160—200°; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Unterbricht man nunmehr die Destillation, so hinterbleibt ein Rückstand, das Polymyrcen. Dieses wird beim Abkühlen zähfest, schmilzt beim Erwärmen und ist in Benzol löslich.

Dimyrcen. Farbloses Öl, im Geruch an Myrcen erinnernd; $Sdp._{13}$ bei 160—200°. Leitet man trockne salpetrige Säure in eine benzolische Lösung desselben ein, so entsteht ein dickes rotes Öl, welches beim Reiben allmählich erstarrt. Es ist dies das Dimyrcennitrosit; es kann durch Lösen in Essigester und Fällen mit Äther gereinigt werden. Schöne gelbe kristallinische Masse, Zersetzungspunkt liegt bei 163°; es unterscheidet sich nicht vom Nitrosit „c" des Para-Kautschuks (vgl. HARRIES, B. **35**, 3258). Dieses Nitrosit hat die Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. Molrgw. ber. 578, gef. in Aceton 516.

Polymyrcen. Obiges Polymyrcen wurde ebenfalls in benzolischer Lösung mit trockner salpetriger Säure behandelt. Es entsteht das Polymyrcennitrosit, im Äußeren dem Dimyrcennitrosit ähnlich, nur besser kristallisiert; schräge Tafeln aus Essigesterlösung vom Zersetzungspunkt 163°.

Reduktion. SEMMLER führt (a. a. O.) S. 3126 die Reduktion des Myrcens mit Natrium und Alkohol aus; verfährt man hierbei in bekannter Weise, indem man das Myrcen in absolutem Alkohol löst, die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in diese siedende Lösung allmählich die doppelte Menge Na einträgt und alsdann mit Wasserdämpfen übertreibt, so erhält man das

Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$:  .

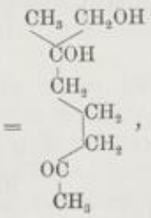
Sdp. = 171,5—173,5; d_{20} = 0,7802; optisch inaktiv; n_D = 1,4501.

M. R. = 47,5, berechnet für $C_{10}H_{18}$ = 47,34; hieraus muß geschlossen werden, daß Myrcen 2 H-Atome aufgenommen hat und in ein Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ übergegangen ist, dessen Konstitution sich wie angeführt ergeben hat.

Gegen Reduktionsmittel ist das Dihydromyrcen absolut beständig.

Gegen die Halogene verhält es sich folgendermaßen: Br wird von ihm absorbiert und zwar werden vier Atome aufgenommen, so daß das Tetrabromhydromyrcen entsteht, welches natürlich nur die vier Atome Brom an die beiden doppelten Bindungen des Dihydromyrcens angelagert enthalten kann; dieses Tetrabromid stellt ein schweres Öl dar, welches nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man aus dem Dihydromyrcen ein

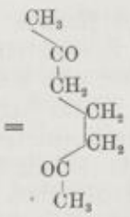
Ketoglykol $C_8H_{16}O_3$ =



,

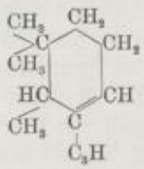
welches mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert ein

Diketon $C_7H_{12}O_2$ =



liefert, das wahrscheinlich ein δ-Diketon ist, außerdem entsteht bei der Oxydation Aceton; über die Konstitution aller dieser Verbindungen s. die Tabelle. Das Dihydromyrcen verhält sich gegen Schwefelsäure ähnlich wie das Linaloolen, wenn man es, am besten durch Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure, invertiert; man erhält hierbei das

Cyklodihydromyrcen $C_{10}H_{18}$, dem ev. folgende Konstitution zukommt:



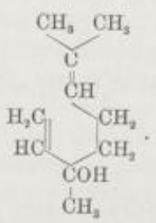
(vgl. Citral- und Cyklocitralreihe).

Sdp. 169—172°; d_{20} = 0,828; n_D = 1,462, woraus sich die Molekularrefraktion zu 45,63 ergibt, wohingegen $C_{10}H_{18}$ 46,09 erfordert.

Das Cyklodihydromyrcen absorbiert zwei Atome Brom unter Bildung eines öligen Dibromids $C_{10}H_{18}Br_2$ vom Volumgewicht $d_{20} = 1{,}524$. Bei der Oxydation liefert das Cyklodihydromyrcen eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche noch nicht näher untersucht ist.

Verhalten des Myrcens gegen Halogene $C_{10}H_{16}Br_4$: Das Myrcen absorbiert Br; hat man vier Atome Br hinzugefügt, so hört die weitere Absorption auf, indem alsbald Substitution eintritt. Dieses Verhalten gegen Br steht in vollem Einklang mit der Konstitution und den Reduktionsergebnissen, die es wahrscheinlich machen, daß zwei von den drei doppelten Bindungen benachbart stehen, so daß das Br an diese beiden nur endständig addiert wird. Weitere Eigenschaften dieses Tetrabromids sind nicht bekannt.

Verhalten des Myrcens gegen wasseranlagernde Reagentien, Linalool.



Schon Power und Kleber stellten fest, daß, wenn man auf das Myrcen Eisessig und Schwefelsäure (nach dem Bertramschen Hydratationsverfahren) einwirken läßt, man das Acetat des Linalools erhält; durch Verseifen stellten sie daraus Linalool dar, welches sie durch die Überführung in Citral charakterisierten. Dieselbe Hydratation führte Barbier (a. a. O.) aus; er glaubt jedoch hierbei einen neuen Alkohol erhalten zu haben, dem er die Konstitution gibt, welche ich nebenstehend für das Linalool angegeben habe, und dem er den Namen Myrcenol beilegt.

Myrcenol (Barbier). Barbier findet folgende Eigenschaften: $Sdp._{10} = 99—101°$; $d_{14,5} = 0{,}9012$; $n_D = 1{,}47787$; Molekularrefraktion gef.: 48,35, berechnet für $C_{10}H_{18}O|'' = 48{,}60$. Das Acetat des Myrcenols, dargestellt durch Kochen des Myrcenols mit Essigsäureanhydrid, besitzt: $Sdp._{10} = 111—112°$. Barbier spricht den Alkohol als tertiär an. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhielt er Aceton, ferner einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher ein Oxim liefert vom $Sdp._{10} = 148—150°$; aus diesem Oxim wird mit Oxalsäure der Aldehyd $Sdp._{10} = 110°$ regeneriert; das Semicarbazon des Aldehyds schmilzt bei 195—196°. Außerdem entsteht bei der Oxydation Lävulinsäure. — Semmler (B. **34**, 3128) gibt hingegen an, daß bei der Behandlung des Myrcens mit Eisessig-Schwefelsäure weder von Power und Kleber, noch von Barbier ein einheitliches Acetat erhalten worden ist, sondern daß hierbei eine teilweise Isomerisation zu cyklischen Verbindungen stattgefunden hat; es ist bekannt, daß sich das Linalool und Geraniol in Terpineol umlagern. Demnach ist es nicht ausgeschlossen, daß dem Linalylacetat Terpenylacetat beigemengt ist, so daß

bei der Verseifung Linalool und Terpineol entstehen. Durch diese Beimengung des Terpineols wäre das spezifische Gewicht, welches BARBIER für Myrcenol (0,9012) erhalten hat, zu erklären, da dem Linalool nur ein solches von 0,87 zukommt. Die Existenz des Myrcenols als einheitlichen Alkohols müßte demnach von neuem erwiesen werden; durch Oxydation des Myrcenols könnte demnach neben Citral, welches sich aus dem vorhandenen Linalool bildet, noch ein anderer Aldehyd oder ein Keton entstehen, wodurch der Schmelzpunkt des Semicarbazons, der von jenem des Citralsemicarbazons abweicht, zu erklären wäre. (Vgl. auch Nerol.)

Oxydation des Myrcens. Myrcen wird von Oxydationsmitteln äußerst leicht angegriffen; Salpetersäure wirkt explosionsartig ein, auch beim Zusatz von Chromsäure muß man unter sehr guter Kühlung arbeiten. Die besten Resultate sind bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erzielt worden, POWER und KLEBER erhielten hierbei Bernsteinsäure; zu demselben Resultat gelangte SEMMLER.

Identifizierung. Um das Myrcen in einem ätherischen Öl nachzuweisen, greift man zuerst zur wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum und fängt die unter 13 mm Druck bei ungefähr 60—65° übergehenden Anteile auf, deren physikalische Daten genommen werden. Alsdann muß diese Fraktion nach der von SEMMLER angegebenen Methode reduziert werden; es findet hierbei Reduktion zu $C_{10}H_{18}$ statt, dessen Entstehung durch Konstatierung des Volumgewichts zu erkennen ist, und welches sich leicht zu Cyklodihydromyrcen invertieren läßt; so dürfte damit die Anwesenheit von Myrcen erwiesen sein. Gestützt werden kann dieser Beweis noch durch die Überführung des Kohlenwasserstoffs in Linalylacetat nach dem BERTRAMschen Verfahren.

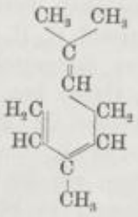
Konstitution. Die Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ ist durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung festgestellt. Die Molekularrefraktion und die übrigen physikalischen Daten beweisen die olefinische Struktur. Die weitere Anordnung der Atome im Molekül ergibt sich durch die Überführung des Myrcens in Linalool. Demnach ist die Anordnung der Kohlenstoffatome festgestellt, wenn wir die von SEMMLER für Linalool angenommene Formel zugrunde legen; es bleibt noch die Festlegung der drei doppelten Bindungen übrig. Zwei davon dürften an den Stellen liegen, wo sie sich im Linalool befinden, für die Lage der dritten liefert die Reduktion zu Dihydromyrcen den Beweis, woraus nämlich folgt, daß zwei doppelte Bindungen benachbart sein müssen. Hält man nun mit dieser Tatsache den Erfahrungssatz zusammen, daß nämlich bei der Hydratisierung nach BERTRAM diese nur dann leicht erfolgt, wenn ein CH_2 entständig mit doppelter Bindung an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, so kommen wir eindeutig zu der von SEMMLER vorgeschlagenen obigen Formel. Gestützt wird diese durch die Aboxydation des Dihydromyrcens, welche nicht mehr Bernsteinsäure liefert wie beim Myrcen, sondern Lävulinsäure. Die Bildung des Acetons veranlaßt noch zu folgenden Erörterungen: auch die Aboxydation des Linalools, Citronellols, Geraniols, Citrals, Citronellals ergibt Aceton. Nun hat HARRIES (B. **34**, 1498 und 2981) nachgewiesen,

daß im Citronellal eine Isopropenylgruppe vorhanden ist. Aus diesen verschiedenen Oxydationsergebnissen ist zweifellos zu folgern, daß in dieser ganzen Reihe nebeneinander zwei Formen vorkommen können, die ich als Terpinolen —

und als Limonentypus

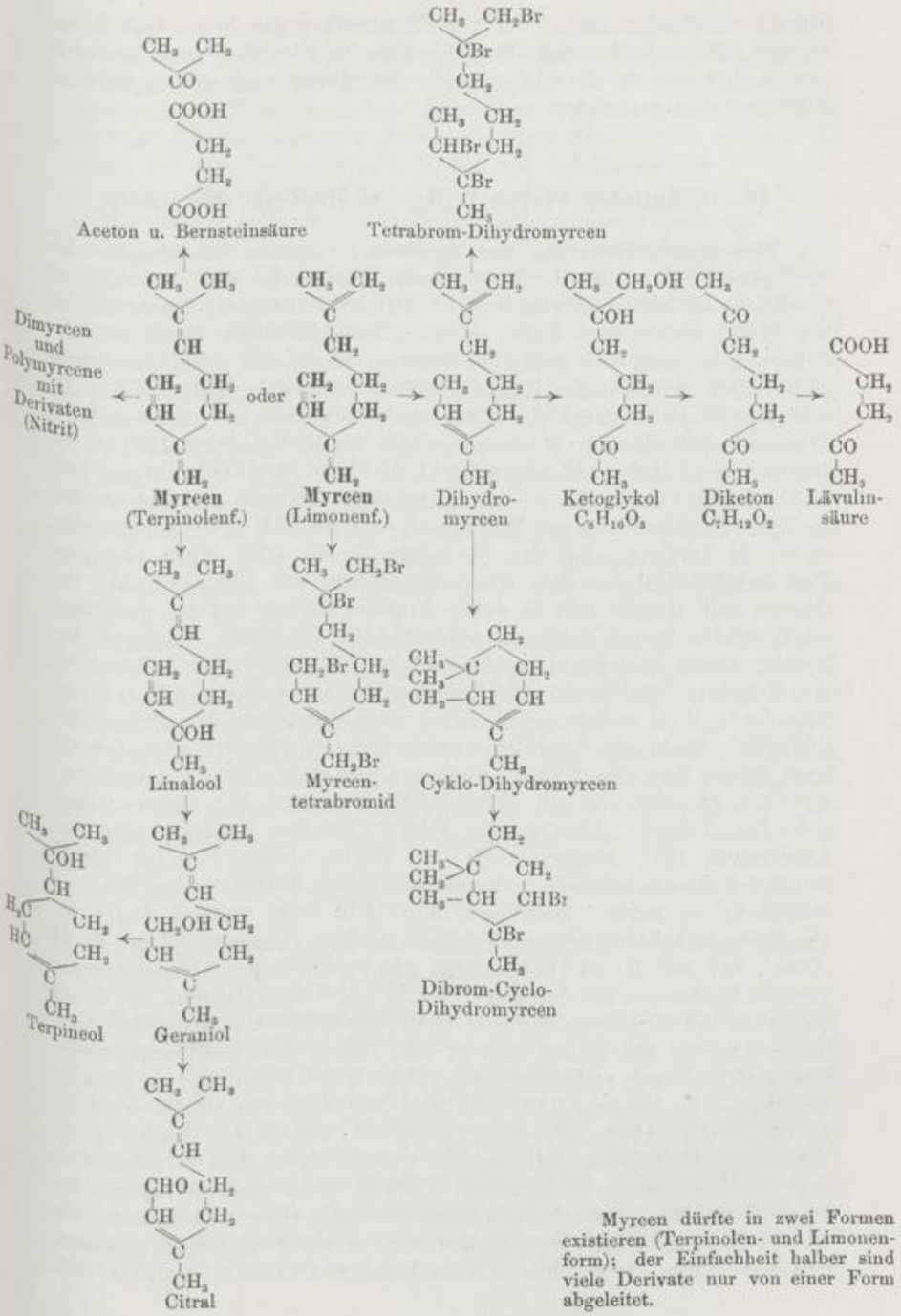
bezeichnen will. Es ist klar, daß bei dem ständigen Vorkommen von Säuren in den Pflanzen die eine Form sehr leicht in die andere übergehen kann, genau so wie Limonen durch Einwirkung von Säuren leicht in Terpinolen übergeführt wird. Ich werde deshalb häufig nur eine Form für diese Gruppe anführen, indem ich dabei stillschweigend die Voraussetzung der Möglichkeit mache, daß sich auch die zweite Form daneben findet.

Geschichte. Das Myrcen wurde im Jahre 1895 von Power und Kleber im Bayöl (a. a. O.) entdeckt, und damit das erste olefinische Terpen überhaupt in einem ätherischen Öl aufgefunden; sie stellten für das Bayöl die Anwesenheit folgender Verbindungen fest: 1. Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, 2. Myrcen $C_{10}H_{16}$, 3. Chavikol $C_9H_{10}O$, 4. Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2$, 5. Methylchavikol $C_{10}H_{12}O$, 6. Phellandren, 7. Citral. Genannte Forscher brachten die Konstitution des Myrcens zu der des Linalools in Beziehung. Barbier einerseits und Semmler anderseits beschäftigten sich 1901 mit dem Myrcen, indem ersterer folgende Formel vorschlug:



Aus dieser Formel wäre die Bildung von Bernsteinsäure nicht zu erklären, welche sich jedoch leicht aus der von Semmler aufgestellten obigen Formel ergibt. Die Existenz des Myrcenols ist sowohl nach Semmler, wie nach Sch. u. Co. (Sch. **1902**, I, 92) ev. noch zu beweisen. Semmler stellt 1902 das Dihydromyrcen, das Cyklodihydromyrcen und Abbauprodukte derselben her. In das Jahr 1902 fällt alsdann die Arbeit von Harries über die Polymerisierung das Myrcens, durch welche versucht wird zu kautschukähnlichen Substanzen zu gelangen. (Vgl. Tabelle S. 361.)

In verschiedenen ätherischen Ölen finden sich Terpene $C_{10}H_{16}$, welche in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit Myrcen zeigen; anderseits ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sie dennoch von diesem



Myrcen dürfte in zwei Formen existieren (Terpinolen- und Limonenform); der Einfachheit halber sind viele Derivate nur von einer Form abgeleitet.

Terpen verschieden sind. Um zur Entscheidung der Frage deshalb anzuregen, ist das Vorkommen dieser Terpene im folgenden noch besonders abgehandelt, indem wir wiederum die Anordnung nach dem natürlichen Pflanzensystem vornehmen.

29. Olefinisches Terpen $C_{10}H_{16}$ aus Hopfenöl (Moraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Aus den Fruchtzapfen der weiblichen Pflanzen des Hopfens (*Humulus Lupulus* L.) wird das Hopfenöl gewonnen; die unbefruchteten weiblichen Blütenstände werden zum Brauen des Bieres verwendet. Unter ihren dachziegelförmigen Blättchen bzw. Schuppen befinden sich goldgelbe Drüsen, welche sich abklopfen lassen und als Hopfenmehl in den Handel kommen; außer dem Bitterstoff Lupulin enthalten die Drüsen auch bis zu 2 % eines ätherischen Öles, welches durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden kann. Im Jahre 1821 dürfte es zuerst von Payen und Chevallier (J. de Pharm. **8** [1822], 214 und 533) erhalten sein, ohne daß weitere Mitteilungen darüber gemacht werden. Im Jahre 1853 wurde es von Wagner (J. pr. I, **58**, 351) etwas näher untersucht; er gibt an, daß das Öl bereits unter 100° etwas abdunste. Den sechsten Teil des Öles siedet er alsdann von 125—175° ab; der Geruch nach Hopfen tritt in dieser Fraktion zurück und der nach Rosmarin stärker hervor, indem es wahrscheinlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, dessen Siedepunkt anscheinend bei 175—180° liegt und welches mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat gibt. Im weiteren will er einen Kampfer $C_{10}H_{18}O$ isoliert haben, ferner einen Anteil vom Sdp. 225—235°; schließlich bleibt ein Destillationsrückstand, der $^1/_6$ des Öles beträgt. Kurz darauf liegt eine Untersuchung aus dem Jahre 1854 von Personne vor (C. r. **38**, 309); er will ebenfalls ein Terpen $C_{10}H_{16}$ isoliert haben, außerdem Valerol. Die nächste Arbeit über das Hopfenöl wird von Kühnemann 1877 ausgeführt (B. **10**, 2231); dieser Forscher glaubt mehrere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Körper in dem Hopfenöl festgestellt zu haben. Stohmann führt 1880 keine weiteren Daten an, aus denen sich Konstitutionsaufschlüsse ergeben. Ossipoff (J. pr. II, **28** [1883], 447 und II, **34** [1886], 238) gibt in der ersten Abhandlung allgemeine Reaktionen mit Salzsäure, Br, 50 %iger Schwefelsäure an; durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhält er Essigsäure und Valeriansäure. In der zweiten Abhandlung teilt er mit, daß in dem Destillationswasser verschiedene Säuren vorhanden sind, welche durch Fraktionierung getrennt werden. — In das Jahr 1893 fällt eine Mitteilung von Chapman (Chem. N. **68**, 97; C. **1893**, II, 650); er erhält aus 80 kg Hopfen durch Wasserdampfdestillation 140 ccm Öl. Untersuchte er dies Öl unmittelbar nach der Destillation, so konnte er Terpene, einen sauerstoffhaltigen Bestandteil und wenig Sesquiterpen feststellen; nach einer Aufbewahrung von 10—11 Monaten erhielt er jedoch wesentlich ein Sesquiterpen (vgl. auch Chapman, Chem. N. **68**, 97). Ferner berichtet Chapman im Jahre 1895

über Hopfenöl (Soc. **67**, 54 und 780). Er fraktionierte das Öl und konstatierte einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der jedoch etwas zuviel Wasserstoff ergab, ferner einen Körper $C_{10}H_{18}O$ und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$; diesen letzteren Kohlenwasserstoff bearbeitete er dann besonders. Schließlich liegt von CHAPMAN eine Arbeit aus dem Jahre 1903 vor (Soc. **83** [1903], 505 und Pharm. Rev. **21**, [1903], 155 und Proceed. **19** [1903], 72; vgl. auch vorher CHAPMAN, Soc. **67**, 54 und 780). In dieser gibt er an, daß die niedrig siedende Fraktion aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ besteht, der höchstwahrscheinlich identisch ist mit Myrcen; außerdem glaubt er in dem Körper $C_{10}H_{18}O$ Linalool zu sehen. Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Hopfenöl zweifellos ein Terpen enthält, welches CHAPMAN im reinsten Zustande isoliert zu haben scheint; die Abscheidung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Physik. Eig. $Sdp._{33} = 74—75^0$; $Sdp._{774} = 166—168^0$. Polarisation: optisch inaktiv; $n_{D_{20}} = 1{,}4645$; Volumgewicht $d^{15}_{15} = 0{,}8046$ und $d^{20}_{20} = 0{,}8020$; M. R. gef. 46,8, berechnet für $C_{10}H_{16}^{\text{IV}} = 46{,}78$.

Chem. Eig. Wird sehr leicht polymerisiert, wobei es in ein farbloses Harz übergeht; absorbiert aus der Luft Sauerstoff und wird bei der Oxydation zu Bernsteinsäure oxydiert. Bei der Hydratisierung nach BERTRAM erhält man einen lavendelartig riechenden Ester.

Identifizierung. Die Identifizierung dieses Terpens im Hopfenöl dürfte ähnlich jener des Myrcens sein.

Konstitution. Zwar stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr nahe überein mit jenen des Myrcens; nichtsdestoweniger ist es unmöglich auf die wenigen bekannt gewordenen Eigenschaften hin die Identität beider Kohlenwasserstoffe auszusprechen.

Geschichte. Zur Geschichte des Terpens im Hopfenöl ist zu bemerken, daß es schon von WAGNER 1853 bemerkt worden ist; aber erst CHAPMAN ist es 1903 gelungen, auf die Ähnlichkeit dieses Terpens mit den olefinischen Terpenen SEMMLERS bzw. mit dem Myrcen hinzuweisen.

---

30. Olefinisches Terpen aus dem ätherischen Öl des indischen Hanfes (Moraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD (Soc. **69** [1896], 539) untersuchten Charas, das Harz des indischen Hanfes (*Cannabis indica*). Sie wiesen nach: 1. ein Terpen, 2. ein Sesquiterpen, 3. ein Paraffin, 4. ein rotes Öl der Formel $C_{18}H_{24}O_2$. — Das Terpen siedete hauptsächlich bei 170—175°, $d^{17}_{4} = 0{,}819$, linksdrehend, verharzt leicht an der Luft und bildet mit Salzsäure Monochlorhydrat, beim Hinzugeben der ersten Tropfen entsteht eine prachtvoll violette Färbung.

Konstitution. Das niedrige Volumgewicht, sowie die schnelle Verharzung an der Luft sprechen für ein olefinisches Terpen.

---

31. Olefinisches Terpen $C_{10}H_{16}$ aus Sassafrasblätteröl (Lauraceae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Über die Darstellung des Sassafrasblätteröls vgl. S. 337. Power und Kleber (Pharm. Rev. **1896**; C. **1897**, II, 42) geben an, daß das Öl Citral, Myrcen, Ester des Linalools und Geraniols, sowie die Alkohole im freien Zustande, ferner Pinen und Phellandren, ein Sesquiterpen und einen paraffinartigen Körper enthalte. Zur Isolierung des ev. Myrcens wird am besten so verfahren, daß man sie durch fraktionierte Destillation im Vakuum vornimmt, indem wiederholt über metallischem Kalium destilliert wird; die bei 13 mm von ca. 60—65° übergehenden Anteile dürften die Hauptmenge des vermuteten olefinischen Terpens enthalten.

Eig. Power und Kleber geben nur an, daß ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vorliege und daß seine Eigenschaften jenen des Myrcens außerordentlich nahe kämen. Bei der Hydratisierung wurde der Ester des Linalools erhalten, welches seinerseits durch Überführung in Citral charakterisiert wurde. Geruch und Siedepunkt des entstehenden Alkohols, sowie des Aldehyds deckten sich mit jenen des Linalools und des Citrals; vom Citral selbst wurde durch Kondensation mit Naphtylamin und Brenztraubensäure die Naphtocinchoninsäure des Citrals hergestellt.

Konstitution. Allerdings zeigen die angegebenen Daten große Ähnlichkeit mit jenen des Myrcens; solange wir jedoch keine kristallinischen Derivate des Myrcens kennen, die ohne Umwandlung seines Moleküls zu erhalten sind, dürfen wir nicht ohne weiteres das olefinische Terpen des Sassafrasblätteröls mit dem Myrcen für identisch erklären.

Geschichte. Die Herstellung des Sassafrasblätteröls erfolgte erst 1896 durch Power und Kleber (a. a. O.), so daß das olefinische Terpen selbst auch erst in dem letzten Jahrzehnt von jenen Forschern nachgewiesen wurde. Inwieweit Identität mit Myrcen vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden.

---

32. Olefinisches Terpen des Rosmarinöls (Labiatae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Rosmarinöl wird vom Rosmarinstrauch (*Rosmarinus officinalis* L.), der besonders in den Mittelmeerländern zu Hause ist, gewonnen. Die Pflanze wurde seit sehr langer Zeit schon bei den Griechen und Römern besonders zu medizinischen Zwecken verwendet. In Deutschland wurde sie bereits von Karl d. Gr. wegen ihrer Eigenschaften, nicht zuletzt wegen des Gehalts an ätherischem Öl, eingeführt. Über die Darstellung des ätherischen Öles des Rosmarins liegt eine Notiz bei Arnoldus Villanovanus aus dem 13. Jahrhundert (Arnoldi Villanovani opera omnia. Cap. De vinis, Ven. **1595**, 589) vor. Später findet es sich auch in den verschiedenen Arzneitaxen der Apotheken. Auch die

Untersuchung des Öles wurde frühzeitig vorgenommen, so von dem Apotheker GEOFFROY in Paris im Jahre 1720 (Mémoires de l'académie des sciences de Paris **1721**, 163); jedoch erst 1820 (Ann. de Chim. et de Phys. II, **13** [1820], 278) konnte DE SAUSSURE einige chemische Angaben darüber machen; ebenso 1837 R. KANE (Transact. of the Royal Irish Acad. **18**, 135 und J. pr. **15** [1838], 156). Auf den Rosmarinkampfer und auf weitere Angaben über das Rosmarinöl werden wir später wiederholt Gelegenheit haben zurückzukommen. Die wichtigsten neueren Arbeiten sind von BRUYLANTS (Journ. d. Pharm. et Chim. IV, **29** [1879], 508. — Pharm. Journ. [London] III, **10** [1879], 327. — J. **1879**, 944) und im Laboratorium von SCH. u. Co. von GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **235** [1897], 585) ausgeführt worden. Frühere wichtige Arbeiten stammen von LALLEMAND (A. **114** [1860], 197), von MONTGOLFIER (Bl. II, **25** [1876], 17), sowie von WEBER (A. **238** [1887], 89). In dem Rosmarinöl ist nachgewiesen worden: 1. Pinen, 2. Kampfen, 3. ein olefinisches Terpen, 4. Cineol, 5. Kampfer, 6. Borneol-Bornylacetat. Auch GLADSTONE (J. **1863**, 545) gibt an, daß der niedrig siedende Anteil des Rosmarinöls ganz aus Terpen bestehe, wie auch schon KANE vorher festgestellt hatte. Die Arbeiten HALLERS betreffen im wesentlichen den Rosmarinkampfer (C. r. **108** [1889], 1308). Die uns in diesem Falle am meisten interessierenden Terpene enthalten zweifellos Pinen und Kampfen; man scheidet die Terpene auch in diesem Falle am besten durch fraktionierte Destillation ab, indem man wiederholt über metallischem Kalium im Vakuum destilliert. Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, daß man etwa vorhandene olefinische Terpene nicht mit unseren bisherigen Hilfsmitteln von gleichzeitig anwesendem Pinen und Kampfen trennen kann.

Eig. GILDEMEISTER und STEPHAN (a. a. O.) haben deshalb diese Trennung nicht ausgeführt; sie erhielten bei der Hydratisierung mittels Eisessig-Schwefelsäure ein Acetatgemisch, welches deutlich den Geruch nach Linalylacetat besaß.

Konstitution. Die Bildung des Linalylacetats würde auf die Anwesenheit eines olefinischen Terpens schließen lassen; jedoch läßt sich nach den wenigen vorliegenden Angaben nichts über seine Konstitution sagen, auch nicht ob es ev. mit dem Myrcen identisch ist.

Geschichte. Obwohl das Rosmarinöl eines der am längsten bekannten Öle ist, verhinderten verschiedene Umstände die Erkenntnis der chemischen Bestandteile desselben. Betrachten wir das Gemenge von Verbindungen, welches im Rosmarinöl vorkommt, so nehmen wir zunächst wahr, daß es größtenteils hydriert-cyklische Verbindungen sind, deren Konstitution erst seit 1887 erschlossen wurde. Schließlich ist die Trennung der Terpene und die Identifizierung eines olefinischen Terpens eine so schwierige Aufgabe, daß der Nachweis des letzteren erst spät, im Jahre 1897 durch GILDEMEISTER und STEPHAN erfolgen konnte.

33. Olefinisches Terpen aus Smyrnaer Origanumöl (Labiatae).

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Mit dem Namen „Kretisch Dosten" oder „Spanisch-Hopfenöl" bezeichnet man die ätherischen Öle, welche aus einer Anzahl verschiedener Origanumarten gewonnen werden (*Origanum hirtum* Lk., *Orig. smyrnaeum* Benth. usw.). Es ist ganz klar, daß bei dieser Sachlage die ätherischen Öle selbst verschieden zusammengesetzt sein werden, da das Rohmaterial vielfach durcheinandergeworfen werden dürfte. Die Gewinnung der Öle selbst wird bereits vor längerer Zeit vor sich gegangen sein, jedoch finden wir keine Angaben, welche über das vorige Jahrhundert hinausgehen. ROCHLEDER (J. pr. **64** [1855], 29) hat das Öl untersucht und festgestellt, daß es neben einem Terpen einen sauerstoffhaltigen Körper aufweist. Von JAHNS (Ar. **215** [1879], 1) rührt alsdann die erste ausführliche Untersuchung her; er wies nach, daß der Hauptbestandteil des Öles aus Carvacrol besteht. Die Angaben von JAHNS beziehen sich auf Triester Origanumöle. Aus der letzten Zeit stammt eine Untersuchung über das Smyrnaer Origanumöl von GILDEMEISTER (Ar. **233** [1895], 182); auch hier wurde sehr viel Carvacrol gefunden, außerdem konnte ein Gehalt an Terpenen nachgewiesen werden. Die Trennung dieser Terpene erfolgt wiederum am besten durch fraktionierte Destillation usw.

Eig. GILDEMEISTER gibt an, daß die bei 155—163° überdestillierende Fraktion ein Volumgewicht $d_{15} = 0{,}826$ besitzt; ferner wurde eine Polarisation von $\alpha_D = -3^0\ 28'$ festgestellt.

Konstitution. Aus dem geringen spez. Gewicht, aus dem Siedepunkt usw. schließt GILDEMEISTER, daß wahrscheinlich ein olefinisches Terpen vorliegt. Es ist möglich, daß sich dieses Terpen als identisch oder nahe verwandt mit dem Myrcen erweist.

Geschichte. Der Gehalt an Terpenen im Spanisch-Hopfenöl wurde bereits 1855 von ROCHLEDER erwiesen; der Gehalt an Linalool sowie an olefinischem Terpen wurde 1895 von GILDEMEISTER konstatiert. JAHNS hingegen hatte 1879 den Carvacrolgehalt festgelegt. Auffallend ist die Ähnlichkeit in der Zusammensetzung des gewöhnlichen Hopfenöls (*Humulus Lupulus*) mit der des Spanisch-Hopfenöls in bezug auf den Gehalt an olefinischem Terpen und Linalool, obwohl die beiden Familien der Moraceen und Labiaten im natürlichen System der Pflanzenfamilien weit auseinanderstehen; anderseits tritt jedoch die Zugehörigkeit der Origanumarten zu einem engen Kreise von Labiaten in dem charakteristischen Carvacrol- bzw. Thymolgehalt hervor.

---

34. Olefinisches Terpen aus Basilicumöl (Labiatae): Ocimen $C_{10}H_{16}$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Basilicumöl wird ebenso wie die zuletzt besprochenen Öle aus einer Labiate gewonnen, und zwar

aus *Ocimum Basilicum* L.; der Gehalt an ätherischem Öl ist nicht groß, er beträgt 0,02—0,04 %. Die Basilicumpflanze wird in sehr vielen Ländern angebaut; für uns ist hierbei wichtig, daß die aus dem Kraut gewonnenen Öle aus Pflanzen verschiedenen Standorts auch verschieden zusammengesetzt sind, namentlich was die prozentische Zusammensetzung anlangt; aber auch qualitativ wechseln die einzelnen Bestandteile in solchen Fällen. Das Öl selbst gehört zweifellos zu den am längsten bekannten und dürfte bereits um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts hergestellt worden sein; noch früher, bereits im fünfzehnten Jahrhundert, war das Basilicumwasser bekannt. Das Öl ist in Deutschland in der Frankfurter Taxe im Jahre 1582 genannt. Von BONASTRE (J. d. Pharm. II, **17** [1831], 647) rührt alsdann die erste Beobachtung über einen festen Bestandteil im Basilicumöl her, welchen er dem damaligen Sprachgebrauch gemäß Basilicumkampfer nannte. DUMAS und PELIGOT (A. **14** [1835], 75) analysierten diesen Kampfer und stellten seine Formel zu $C_{10}H_{22}O_3$ fest, wahrscheinlich war es demnach Terpinhydrat, welches sich aus dem gleichzeitig anwesenden Pinen unter Wasseranlagerung gebildet haben dürfte. Die eigentliche chemische Zusammensetzung des Öles ist bis in die jüngste Zeit hinein unbekannt geblieben. Erst 1896 untersuchten DUPONT und GUERLAIN (Bl. III, **19** [1896], 151 und C. r. **124** [1897], 300) französisches Basilicumöl und ermittelten als Hauptbestandteile Linalool und Methylchavikol. Zu ähnlichen Resultaten gelangten BERTRAM und WALBAUM (Ar. **235** [1897], 176), als sie deutsches Öl untersuchten, indem sie Methylchavikol zu 24 %, Linalool und außerdem noch Cineol konstatierten. Im Basilicumöl von Réunion wurde von denselben Forschern Pinen, Cineol, d-Kampfer und Methylchavikol aufgefunden; letzteres findet sich zu ungefähr 67,8 % in diesem Öl, wohingegen hier Linalool fehlt. Aus noch späterer Zeit liegt sodann eine Untersuchung aus dem Jahre 1901 von VAN ROMBURGH vor (Over de aetherische olie uit *Ocimum Basilicum* L.; Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. **1900**, 446, ferner Jahresber. d. bot. Gart. in Buitenzorg **1898**, 28). Dieser Forscher untersuchte auf dem ostindischen Archipel gewachsenes Basilicumkraut (vgl. auch SCH. **1900**, I, 5 und **1901**, I, 10). Nebenher mag hier bemerkt werden, daß eine Basilicumart (*Ocimum rasictum*) in Ostindien medizinische Anwendung genießt, die wohl in der desinfizierenden Wirkung, welche ihrerseits durch den Gehalt an ätherischem Öl bedingt ist, begründet sein dürfte. Es muß dahingestellt bleiben, inwieweit diese Ocimumart mit der von VAN ROMBURGH untersuchten in bezug auf das darin enthaltene Öl zusammenfällt oder nicht. VAN ROMBURGH untersuchte verschiedene Öle von Varietäten des Basilicumkrautes und fand abweichend von den bisher ermittelten Resultaten in einer Abart außer Methylchavikol auch noch einen Gehalt von 30—46 % Eugenol. Diesen Eugenolgehalt entfernte er durch verdünnte Natronlauge, alsdann trennte er den Rest durch Destillation mit Wasserdampf, wobei etwa der dritte Teil desselben leicht überging. Hierauf wurde im Vakuum fraktioniert und im wesentlichen, nachdem etwa mitübergegangene geringe

Anteile von Eugenol entfernt waren, ein Terpen von folgenden Eigenschaften erhalten:

Physik. Eig. Sdp.$_{21}$ = 73—74°; Volumgew. d_{22} = 0,794, d_{15} = 0,801; n_D = 1,4861; Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung stimmten auf ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches Ocimen genannt wurde.

Chem. Eig. Reduktion. C. J. Enklaar hat im Utrechter Laboratorium 1904 (vgl. auch van Romburgh, Koninklijke Akad. van Wetensch. te Amsterd., Repr. from Proceed. of the Meeting of Sat. March 19, **1904** [April 19, **1904**]) das Ocimen mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei er erhält das

Dihydroocimen $C_{10}H_{18}$. Eig. Stimmt im spez. Gew. nicht mit dem Dihydromyrcen Semmlers überein und liefert bei der Bromierung ein

Bromdihydroocimen. Eig. Kristallinisch.

Oxydation des Ocimens. van Romburgh gibt an, daß Ocimen außerordentlich leicht Sauerstoff aufnimmt und dabei verharzt. Bringt man z. B. etwas Ocimen in einem Rohr mit Sauerstoff über Quecksilber zusammen, so wird der Sauerstoff von dem Ocimen alsbald vollständig absorbiert, so daß er nach kurzer Zeit ganz verschwunden und das Rohr vollständig vom Quecksilber eingenommen ist. Hiermit hängt es auch zusammen, daß man das Ocimen nicht unter gewöhnlichem Luftdruck sieden darf. Bei einem derartigen Versuch stieg der Siedepunkt des Ocimens von 176—178° bis auf 195°; das überdestillierte Produkt hatte nunmehr ein bedeutend höheres Volumgewicht und höheren Brechungsexponenten.

Konstitution. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führen für das Ocimen zur Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dem niedrigen Volumgewicht und dem verhältnismäßig hohen Brechungsexponenten folgt zweifellos, daß ein olefinisches Terpen vorliegt. Vergleichen wir die Eigenschaften mit den bisher bekannten gleichartigen Verbindungen, so weisen sie Ähnlichkeit mit jenen des Myrcens auf; aber trotz der Ähnlichkeit tritt eine Verschiedenheit in einzelnen wichtigen Punkten hervor. Von den physikalischen Eigenschaften ist das Volumgewicht und besonders der Brechungsexponent verschieden; unter den chemischen Eigenschaften fällt vor allem die abnorme Absorptionsfähigkeit für den Sauerstoff auf. Schon Semmler machte darauf aufmerksam, daß das Myrcen nicht so luftempfindlich ist, wie man zuerst glaubte; zu gleichen Resultaten kam van Romburgh, welcher Myrcen monatelang aufbewahren konnte, ohne eine Veränderung wahrzunehmen. Es ist hiernach nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen mit dem Myrcen ein zweites olefinisches Terpen vorkommt, welches luftempfindlicher ist. Die weitere Untersuchung des Ocimens wäre für uns von der größten Wichtigkeit, da uns die leichte Polymerisierbarkeit ev. einen Fingerzeig für die Ermittelung der Konstitution des Kautschuks geben könnte, welcher ja ebenfalls weiter nichts als ein Polymerisationsprodukt ist.

Geschichte. Trotz des langen Bekanntseins des Basilicumöls und trotzdem man schon Basilicumöle verschiedener Herkunft untersuchte, ist es doch erst VAN ROMBURGH im Jahre 1901 gelungen, auf ein olefinisches Terpen in einem ostindischen Basilicumöl aufmerksam zu machen und es näher zu untersuchen; vielleicht ist dies Terpen im Basilicumöl anderer Herkunft überhaupt nicht vorhanden. Die nächste Untersuchung fällt sodann in das Jahr 1904 und ist von ENKLAAR ausgeführt worden.

Olefinische Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$.

Wenn man die chemische Zusammensetzung der sich in den ätherischen Ölen findenden Kohlenwasserstoffe betrachtet, ist die Tatsache auffallend, daß wir es in den meisten Fällen mit C_5 oder einem Multiplum desselben zu tun haben. Hiernach scheint die Ansicht derer richtig zu sein, welche die Terpene $C_{10}H_{16}$ und Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ sich durch Polymerisation aus C_5H_8 entstanden denken. Lassen wir es dahingestellt, wie dieses C_5H_8 in der Pflanze entsteht, ob aus der zuerst gebildeten Glukose, oder ob gar als erstes Produkt aus CO_2 und H_2O unter gleichzeitiger Reduktion, so muß unter allen Umständen, wenn die soeben angegebene Ansicht die richtige ist, als erstes Polymerisationsprodukt ein olefinisches Terpen bzw. Sesquiterpen auftreten. Sind dagegen sowohl die Terpene, als auch die Sesquiterpene z. B. aus Kohlehydraten, entstanden, so liegt auch in diesem Falle die Bildung eines olefinischen Sesquiterpens durchaus in der Möglichkeit. In der Tat scheinen sich in den verschiedenen ätherischen Ölen Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ zu finden, welche olefinischer Natur sind; allerdings werden diese sich noch viel leichter zu cyklischen Verbindungen umlagern wie die olefinischen Terpene. Was die Eigenschaften der olefinischen Sesquiterpene anlangt, so muß ihr Volumgewicht niedriger sein als jenes der cyklischen Sesquiterpene; der Brechungsexponent wird sich nach dem Volumgewicht richten. Auf alle Fälle muß jedoch die Molekularrefraktion eine höhere sein als bei allen cyklischen Sesquiterpenen.

35. „Leichtes" Sesquiterpen aus Citronellöl $C_{15}H_{24}$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die in Ostasien außerordentlich verbreiteten Andropogonarten, welche zu den Gramineen gehören und dort grasartig wachsen, liefern sehr viele ätherische Öle. Merkwürdigerweise sind es die in der Nähe der Tropen wachsenden Andropogonarten, die besonders reich an ätherischem Öl sind, während sonst der Gehalt einer Pflanze an ätherischem Öl weniger von ihrem warmen Standort

abhängig ist. Es sei hier nur erwähnt, daß *Andropogon Schoenanthus* L. das Palmarosa- oder indische Geraniumöl liefert, während das Lemongrasöl von *Andropogon citratus* D. C. stammt, das Vetiveröl von *Andropogon muricatus* Retz und das Citronellaöl von *Andropogon Nardus* L. Die Andropogongräser wurden in Deutschland erst im siebzehnten Jahrhundert bekannt. Das erste Andropogonöl, und zwar ein Lemongrasöl, dürfte 1717 von den Molukken nach Europa gelangt sein (vgl. G. und H. S. 361). Aber erst im neunzehnten Jahrhundert wurden diese sämtlichen Öle im großen destilliert, ihr Verbrauch in der Parfümerie und vorzüglich in der Seifenindustrie hat aber erst in den letzten 50 Jahren erheblich zugenommen. Alle diese Öle zeichnen sich durch den Gehalt an olefinischen Kampferarten, an Geraniol, Citronellol, Citral und Citronellal aus, wohingegen merkwürdigerweise Linalool zurücktritt. Das Citronellöl wird besonders auf Ceylon und Java gewonnen. Von Gladstone (Soc. **25** [1872], 1 ff.; Pharm. J. [London] III, **2** [1872], 746; J. **1872**, 815) dürfte die erste chemische Untersuchung des Citronellöls herrühren; er gibt für den Hauptbestandteil fälschlicherweise die Formel $C_{10}H_{16}O$ an und nennt ihn Citronellol. Wright (Pharm. J. [London] III, **5** [1874], 233) findet alsdann in richtiger Weise die Formel $C_{10}H_{18}O$. Die nächste Arbeit stammt von Kremers (Proceed. of the Am. Pharm. Assoc. **35** [1887], 571; C. **1888**, 898), welcher mit Alkalibisulfit einen Aldehyd, den er für Heptylaldehyd ansah, isolierte. Die weitere Bearbeitung des Citronellals (s. dasselbe) erfolgte alsdann später durch Sch. u. Co., Dodge und Semmler, welcher die Aldehydnatur nachwies und es zu den olefinischen Kampferarten stellte, ferner durch Tiemann und Schmidt sowie Harries. Die Kohlenwasserstoffe, welche sich im Citronellaöl finden, sind von Bertram und Walbaum (J. pr. II, **49** [1894], 16) untersucht worden; sie sprechen diese teilweise als Kampfen an, weil sich daraus bei der Hydratisierung Isobornylacetat bildet, ferner als Dipenten, welches durch das Dipententetrabromid Smp. 124° identifiziert wurde. Über die weiteren Bestandteile, z. B. Methyleugenol usw., soll später berichtet werden.

Aus den höchstsiedenden Anteilen konnten Sch. u. Co. (Sch. **1899**, II, 20 u. **1900**, I, 11) zwei Sesquiterpene isolieren, von denen das eine spezifisch schwerer war als das andere. Zur Isolierung dieser Sesquiterpene wurde mit Wasserdampf fraktioniert destilliert, was sich sehr mühsam gestaltete, indem ca. 18 Wasserdampffraktionen aufgefangen wurden. In Wasserdampffraktion 17 wurden Methyleugenol, Geraniol und Sesquiterpene festgestellt. Zur Entfernung des noch vorhandenen Geraniols wurde im Vakuum bei 18 mm Druck bis 146° abdestilliert. In dem nunmehr bleibenden Rückstande befinden sich Methyleugenol und die Sesquiterpene; letztere sind in 60%igem Alkohol schwer löslich, ersteres ist löslich. Man schüttelt demnach mit 60%igem Alkohol gut durch und läßt klar absitzen. Die nicht alkoholische Schicht wurde noch 8 mal mit 70%igem Alkohol gewaschen, darauf wiederholt bei vermindertem Druck fraktioniert. Man erhielt alsdann einen Körper von folgenden

Physik. Eig. $Sdp._{15} = 157°$, bei gewöhnlichem Druck 270—280°

unter starker Zersetzung; Volumgew. $d = 0{,}8643$; $n_{D_{15}} = 1{,}51849$; Polarisation bei $15^0 = +1^0 28'$.

Chem. Eig. Durch Erhitzen wird dieses Sesquiterpen zersetzt, so daß der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck nicht genommen werden kann. Die Verharzung tritt bereits ein, wenn das Sesquiterpen einen Tag lang an der Luft steht, alsdann bildet es eine sirupdicke Flüssigkeit, die sich nicht einmal mehr in 10 Vol. 95 %igen Alkohols löst; die mangelhafte Löslichkeit vieler Citronellöle dürfte nach Sch. u. Co. diesem Umstande zuzuschreiben sein. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entstehen aus dem Sesquiterpen Kohlensäure, Oxalsäure und ein glykolartiger in Wasser löslicher Körper. Halogene und Halogenwasserstoff bewirken selbst im Kältegemisch Zersetzung, so daß auf chemischem Wege die Anzahl der doppelten Bindungen nicht festzustellen war.

Physiol. Eig. Der Geruch des Sesquiterpens ist eigenartig und gleicht jenem des Cedernholzes.

Konstitution. Die Analyse ergab noch einen geringen Sauerstoffgehalt; nichtsdestoweniger dürfte dem Siedepunkte nach nicht daran zu zweifeln sein, daß in der Tat ein Sesquiterpen vorliegt. Vergleichen wir die übrigen Daten mit jenen der bekannten Sesquiterpene, so finden wir ein auffallend niedriges spezifisches Gewicht, welches sich noch mehr erniedrigen dürfte, wenn das spezifisch sehr schwere noch mitanwesende Methyleugenol ganz entfernt ist. — Semmler (Chem. Z. **13** [1889], 1158) gibt für ein Sesquiterpen im Eberwurzöl das Volumgewicht zu 0,873 an; nach neueren Forschungen dieses Forschers kommen dem Carlinen ein Ring und drei doppelte Bindungen zu. Ziehen wir nun in Betracht, daß das leichte Sesquiterpen aus dem Citronellöl ein noch geringeres Volumgewicht, dagegen einen noch höheren Brechungsexponenten wie das Carlinen besitzt, so ist nicht daran zu zweifeln, daß in der Tat in diesem leichten Sesquiterpen ein olefinisches vorliegt; damit stimmt auch die Molekularrefraktion überein, die sich aus den angeführten Zahlen zu 71,6, während sich für $C_{15}H_{24}\overline{''} = 69{,}5$ berechnet. Diese Zahlen werden sich auch voraussichtlich nicht sehr ändern, wenn das Sesquiterpen vollständig vom Methyleugenol befreit ist. Für die Zugehörigkeit zur olefinischen Reihe spricht auch die enorme Polymerisationsfähigkeit.

Geschichte. Die Existenz olefinischer Sesquiterpene wurde erst erwogen, als man olefinische Terpene kennen lernte. Semmler wies gelegentlich der Carlinaöluntersuchung auf die Möglichkeit des Vorkommens derartiger Verbindungen hin, aber erst durch sorgfältige Untersuchung des Citronellöls gelang es in der Fabrik von Sch. u. Co. sichtlich zuerst aus einem ätherischen Öl ein olefinisches Sesquiterpen oder doch einen diesem nahe verwandten Kohlenwasserstoff zu erhalten.

Zusammenfassendes über die aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Unter den Repräsentanten der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe lernten wir in den ätherischen Ölen gesättigte und ungesättigte Verbindungen kennen. Zu den gesättigten gehört das Heptan und der größte Teil der Paraffine, zu den ungesättigten das Oktylen, die olefinischen Terpene $C_{10}H_{16}$ und das leichte Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ im Citronellöl. Ihr Vorkommen verbreitet sich über das ganze Pflanzenreich der Angiospermen, während sie in den Gymnospermen, namentlich in den Pinaceen, seltener angetroffen werden. Prozentisch treten alle diese Verbindungen stark zurück, ihr Vorkommen gehört auch sonst nicht zu dem häufigeren. Ihre chemische Konstitution ist aus verschiedenen Gründen interessant, leider aber in den allermeisten Fällen sehr wenig aufgeklärt. Geschichtlich gehören sie teilweise zu den am längsten bekannten Verbindungen, teilweise sind sie erst in den letzten Jahren entdeckt worden. Die weitere Untersuchung, namentlich der olefinischen Terpene und Sesquiterpene, ist für die ganze organische Chemie von Wichtigkeit, da wir derartige Verbindungen bisher nicht selbst herstellen können; aus diesem Grunde ist auch eine Synthese der Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des n-Heptans und Pentadekans nicht ausgeführt worden.

---

b) Alkohole der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Die Alkohole können wir nach den Prinzipien der allgemeinen organischen Chemie entweder je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in ein-, zwei-, drei- und usw. wertige, oder in primäre, sekundäre oder tertiäre einteilen. Die Flüchtigkeit aller dieser Verbindungen nimmt mit der Wertigkeit ab, indem natürlich mehrwertige schwerer flüchtig sind als einwertige; von den einwertigen Alkoholen werden wiederum die Alkohole mit geringem Kohlenstoffgehalt mit Wasserdampf am leichtesten flüchtig sein, hochmolekulare dagegen unter Umständen außerordentlich schwer. Was die Wasserlöslichkeit betrifft, so sind hinwiederum im allgemeinen die mehrwertigen Alkohole in Wasser leichter löslich als die einwertigen mit gleicher Kohlenstoffzahl; von den einwertigen sind wiederum die hochmolekularen schwerer in Wasser löslich als die Alkohole mit geringem Kohlenstoffgehalt. Ziehen wir aus diesen Gesetzmäßigkeiten den Schluß für die Möglichkeit des Vorkommens aller dieser Alkohole in ätherischen Ölen, so ergibt sich einmal, daß wir mehrwertige Alkohole in ätherischen Ölen äußerst selten antreffen werden, da sie mit Wasserdämpfen zu schwer flüchtig sind, ferner daß sehr hochmolekulare einwertige Alkohole ebenfalls in ätherischen Ölen namentlich prozentisch sehr zurücktreten werden, schließlich daß die niedrigen Glieder der einwertigen Alkohole häufig von den Destillationswässern gelöst werden. In der Tat steht nun mit diesem theoretischen Schluß die Wirklichkeit in

vollem Einklange, indem wir sehr selten mehrwertige Alkohole in ätherischen Ölen finden, ebenso die ganz hochmolekularen prozentisch verschwinden und schließlich die Alkohole mit wenig Kohlenstoffatomen oder die sich sonst durch Wasserlöslichkeit auszeichnenden in den Destillationswässern anzutreffen sind. Was soeben von den Alkoholen im allgemeinen gesagt wurde, gilt im vollen Umfange von den Alkoholen der Methanreihe. Ich möchte an dieser Stelle deshalb besonders auf einen Umstand hinweisen, den man bisher noch nicht genügend berücksichtigt hat, d. i. die Wasserlöslichkeit der mehrwertigen Alkohole und ihr ev. Vorkommen in ätherischen Ölen. Es ist nämlich nicht zweifelhaft, daß sich in den Pflanzensäften mehrwertige Alkohole, seien sie gesättigt oder ungesättigt, finden werden, da sie in naher Beziehung z. B. zum Mannit sowie zu den Kohlehydraten stehen müssen. Destillieren wir nun mit Wasserdämpfen, so werden, wenn zwei- oder ev. dreiwertige Alkohole vorhanden sind, diese unter Umständen, wenn auch äußerst schwer, mit Wasserdämpfen übergehen; sie müssen sich aber, namentlich jene mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, in Wasser leicht lösen, aber auch die mit höherem Kohlenstoffgehalt werden bei den großen Mengen Destillationswassers zum größten Teil gelöst sein. Es ist möglich, daß aus diesem Grunde, da die Destillationswässer zu wenig untersucht sind, die Glykole in den ätherischen Ölen meistenteils übersehen worden sind. —

Unter den einwertigen Alkoholen der aliphatischen Reihe sind sehr hochmolekulare ebenfalls selten, da sie mit Wasserdämpfen schwer flüchtig sind; olefinische Sesquiterpenalkohole, also Alkohole mit 15 Kohlenstoffatomen, dürften die höchstmolekularen sein. Ferner sind die Anfangsglieder der aliphatischen Alkohole in den Destillationswässern leicht löslich; diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß gerade der Methyl-, Äthyl- usw. Alkohol solange in den ätherischen Ölen übersehen wurden, indem wir hier hinwiederum die Frage ganz ausschalten, ob deren Existenz in ätherischen Ölen teilweise nicht anderen Umständen zuzuschreiben ist.

Da sowohl die gesättigten, als auch die ungesättigten Alkohole mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so haben wir a priori auf das Vorkommen beider Klassen in den ätherischen Ölen zu rechnen. Diese beiden Klassen unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wie sonst gesättigte Verbindungen von ungesättigten; die ungesättigten sind spezifisch schwerer als die zugehörigen gesättigten, ebenso haben sie einen höheren Siedepunkt und einen höheren Brechungsexponenten; sind sie optisch aktiv, so polarisieren die ungesättigten im allgemeinen stärker als die zugehörigen gesättigten. Sekundäre und tertiäre Alkohole zeigen einen niedrigeren Siedepunkt als die primären, ebenso sieden die Isoalkohole niedriger als die normalen Glieder der Reihe. In chemischer Hinsicht lassen sich die tertiären Alkohole, wie z. B. das Linalool, mit Zinkstaub reduzieren, während die sekundären und primären beständiger sind. Die ungesättigten Alkohole addieren sofort Halogene und Halogenwasserstoff und substituieren erst nach Sättigung der doppelten Bindung, während gesättigte Alkohole z. B. Wasserstoff gegen Br austauschen oder sich überhaupt beständig

dagegen erweisen. Ungesättigte Alkohole entfärben Kaliumpermanganatlösung sofort beim Hinzufügen.

Die primären, sekundären und tertiären Alkohole unterscheiden sich, wie bereits im allgemeinen Teil angegeben wurde, besonders durch ihre Veresterungsfähigkeit und ihr verschiedenes Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid (siehe daselbst). Aliphatische Alkohole zeichnen sich vor cyklischhydrierten und Benzolalkoholen im allgemeinen durch ihr geringes Volumgewicht und ihren kleineren Brechungsexponenten aus; in bezug auf die Hydroxylgruppe tritt im allgemeinen kein Unterschied hervor. Über das sonstige chemische Verhalten ist zu erwähnen, daß die ungesättigten aliphatischen Alkohole besonders gegen Säuren unbeständig sind und leicht zur Polymerisation und Verharzung neigen. Diese Eigenschaft tritt häufig schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck hervor, so daß es sich in allen Fällen empfiehlt, die Destillation im Vakuum vorzunehmen.

Bei der Identifizierung der Alkohole können häufig spezielle Reaktionen für die einzelnen Alkohole vorliegen; im allgemeinen ist die Oxydation der primären Alkohole zu charakteristischen Aldehyden oder Säuren wichtig, die der sekundären zu Ketonen, ferner die Reaktionsfähigkeit mit Carbanil unter Bildung von Phenylurethanen, ferner mit Cyansäure, wobei Urethane entstehen, sowie die Bildung verschiedener Ester usw. (siehe allgemeinen Teil).

Verwendung. Bei den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welche sich in den ätherischen Ölen finden, war die Verwendung eine sehr beschränkte, indem sie im großen und ganzen nur zu wissenschaftlichen Zwecken gebraucht werden. Etwas anders gestaltet sich die Sache bei den Alkoholen. Sehen wir vom Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol usw. ab, so sind es hier besonders die ungesättigten Glieder dieser Reihe, welche in der Praxis sich zu weitverbreiteter Anwendung emporgeschwungen haben. Da sich die Alkohole und ihre Derivate teilweise durch großen Wohlgeruch auszeichnen, so werden sie für Parfümeriezwecke im weitesten Sinne verbraucht; besonders sind es das Geraniol der indischen Grasarten, sowie das Citronellol, welches für Kompositionen des Rosenölgeruches notwendig ist, und auch das Linalool, welche sämtlich in den verschiedensten Formen in der Parfümerie zur Anwendung gelangen. Der Verbrauch für medizinische Zwecke ist bisher ein geringer.

Konstitution. Über die Konstitution der Alkohole der Methanreihe soll nur im allgemeinen noch nachgetragen werden, daß in bezug auf das prozentische Vorkommen die Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen besonders hervortreten, daß es hier wiederum Isoverbindungen sind, während sich die normalen weniger finden. Im übrigen befähigt die an bestimmter Stelle vorkommende Methylgruppe dazu, Invertierungen zu cyklischen Verbindungen zu begünstigen. Die Konstitution wird in den meisten Fällen am besten durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung erschlossen.

Synthese. Was im allgemeinen von der Synthese der Methanderivate gilt, daß sie sich nämlich in den meisten Fällen leichter durchführen

läßt, hat auch volle Gültigkeit für die Alkohole. Die Synthese der in den ätherischen Ölen vorkommenden aliphatischen Alkohole geschieht am einfachsten durch Reduktion der zugehörigen Aldehyde oder nach sonst einer der in der allgemeinen Chemie üblichen Darstellungsweisen, so daß nach dieser Richtung hin keine Schwierigkeiten vorliegen. Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei den ungesättigten Alkoholen Citronellol, Geraniol und Linalool; aber auch hier gelang es TIEMANN das Methylheptenon, alsdann die Geraniumsäure und schließlich von dieser aus das Geraniol bzw. über letzteres hinweg das Linalool, von der Geraniumsäure aus die Citronellasäure, aus dieser das Citronellol darzustellen. Es ergibt sich demnach, daß die Synthese der olefinischen alkoholischen Bestandteile der ätherischen Öle sehr gut durchgearbeitet ist.

Geschichte. Scharf müssen wir geschichtlich die Synthese oder das sonstige Vorkommen eines Bestandteils eines ätherischen Öles von der Konstatierung in einem ätherischen Öl unterscheiden. Vielfach ist es vorgekommen, daß eine Verbindung schon lange bekannt war, und daß sie doch erst verhältnismäßig sehr spät in einem ätherischen Öl aufgefunden wurde. Es trifft dies ganz besonders für viele Glieder der gesättigten Alkohole zu. Obgleich z. B. der Äthylalkohol zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen gehört, dürfte seine Feststellung im Destillationswasser des Heracleumöls von GUTZEIT im Jahre 1876 zu den ersten Konstatierungen desselben gehören; ähnliches gilt vom Methylalkohol. Das Vorkommen von freiem Amylalkohol im Eukalyptusöl dürfte zuerst im Jahre 1893 von BOUCHARDAT und OLIVIERO erwähnt worden sein, Oktylalkohol wurde 1869 von ZINCKE, n-Nonylalkohol 1901 von STEPHAN im süßen Pomeranzenschalenöl, ein Isononylalkohol und ein Isoundecylalkohol zuerst von POWER und LEES 1903 im Rautenöl gefunden. Sind demnach die gesättigten Alkohole in einem verhältnismäßig späten Zeitabschnitt aufgefunden worden, so gilt das gleiche von den ungesättigten. Die Arbeiten von ECKART, MARKOWNIKOFF, BARBIER und BOUVEAULT usw. wiesen erst in dem Zeitraum 1887 bis zur Gegenwart auf das Citronellol im Rosenöl und Pelargoniumöl hin. Das Geraniol wurde als chemisches Individuum bereits von JACOBSEN 1871 (A. **157** [1871], 232 im Palmarosaöl erkannt, nachdem schon vorher STENHOUSE 1844 (A. **50**, 157), GLADSTONE 1863 (J. **1863**, 548) über dieses Öl gearbeitet hatten. Das Linalool hatte in verhältnismäßig reinem Zustande bereits MORIN 1881 (C. r. **92**, 998) in Händen. Alle drei Alkohole sind seit ihrer Entdeckung in einer außerordentlich großen Anzahl von ätherischen Ölen aufgefunden worden, aber erst nach ihrer Einreihung unter die olefinischen Kampferarten im Jahre 1890.

Die geschichtliche Entwicklung der Konstitutionsaufklärung der olefinischen Alkohole fällt in die letzten zwanzig Jahre und war von dem Ausbau der physikalisch-chemischen Methoden, wie wir bei der Besprechung der einzelnen Alkohole sehen werden, abhängig.

α) Gesättigte Alkohole der Methanreihe.

Nur den bereits erwähnten Repräsentanten der gesättigten Alkohole der Methanreihe, nämlich dem Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Isoamyl-, Oktyl-, n-Nonyl- und Isononyl- und einem Isoundecylalkohol ist man in freiem Zustande bisher in den ätherischen Ölen begegnet; die Mengen jedoch, in denen sie sich in ihnen finden, sind geringe. — Besonders Methyl- und Äthylalkohol finden sich häufig in den Destillationswässern. Aber in allen Fällen treten diese Alkohole im Verhältnis zu den ungesättigten Alkoholen Citronellol, Geraniol und Linalool in untergeordneter Menge auf; besonders sind es die beiden letzten Alkohole, welche häufig die größte Menge des ganzen Öles ausmachen und namentlich den Geruch desselben bedingen bzw. modifizieren. Es tritt uns hiernach von selbst die Frage entgegen, ob besonders dem Vorkommen der niederen Glieder der Reihe, des Methyl- und Äthylalkohols nicht ein anderer Grund zuzuschreiben ist. Erdmann (B. **32**, 1218) ist der Ansicht, daß der Äthylalkohol seine Existenz in ätherischen Ölen ev. der Reinigung der Flaschen mit alkoholischen Flüssigkeiten verdankt. Wenn dies vielleicht für Äthylalkohol in manchen Fällen vorkommen mag, so entstehen zweifellos andere Alkohole in ätherischen Ölen aus der Verseifung von Estern; namentlich die sich in der Natur häufig findenden Methylester dürften vielfach bei langanhaltender Dampfdestillation in Methylalkohol und Säure zerfallen. Schließlich erinnere ich an den Äthylalkohol im Rosenöl, wenn vorher Gährung der Blüten stattgefunden hat. — Wie dem aber auch sein mag, jedenfalls hat man in vielen Fällen die Existenz der niederen Glieder dieser Alkohole nachgewiesen, indem man die Extraktion der Pflanzenteile mit indifferenten Lösungsmitteln vornahm; in vielen Fällen steht dieser Beweis noch aus.

36. Methylalkohol: CH_3OH.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Methylalkohol ist in ätherischen Ölen vieler Pflanzen festgestellt worden; er findet sich in Ölen sowohl von Gymnospermen, als auch in Angiospermen.

Pinaceae.

Das Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) ist im letzten Jahrzehnt in der Medizin zu verschiedenen Zwecken zur Anwendung gekommen. Aus diesem Grunde war es von der größten Wichtigkeit festzustellen, welche Bestandteile in dem Cypressenöl vorkommen; so wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1894**, II, 70; **1895**, I, 22) das Öl wiederholt zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Besonders wurden d-Pinen als Hauptbestandteil, außerdem Sylvestren und Sesquiterpene nachgewiesen. Im Nachlauf des

Öles findet sich häufig ein in Nadeln kristallisierender Körper, der Cypressenkampfer, welcher mit dem Cedernkampfer oder Cedrol identisch zu sein scheint, nur ist letzterer optisch aktiv, während ersterer optisch inaktiv ist. Im Jahre 1903 wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 23) angegeben, daß sich bei der Kohobation der Destillationswässer ein leicht flüchtiges gelb gefärbtes Destillat ergibt, in welchem Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol gefunden wurden. Die Identifizierung des Alkohols geschah durch das saure Oxalat.

Gleichfalls zu den Pinaceen gehört der Sadebaum (*Juniperus Sabina* L.). Dieser Baum ist bereits von den Römern in einzelnen Teilen zu medizinischen Zwecken zur Verwendung gekommen. Auch in Deutschland sorgte bereits Karl der Große für seine Verbreitung. Das Sabinaöl findet sich zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. aus dem Jahre 1587. Zur Gewinnung des Öles durch Dampfdestillation werden Blätter und Zweigenden genommen. Die Untersuchung des Öles ist verhältnismäßig spät von Erfolg gewesen. Dumas (A. **15** [1835], 159) will Terpene $C_{10}H_{16}$ abgeschieden haben. Grünling 1879 (Inaug.-Diss. Straßburg) und Levy (B. **18** [1885], 3206) haben ebenfalls über dieses Öl gearbeitet; auch liegen Mitteilungen von Umney aus dem Jahre 1895 (Pharm. Journ. [London] III, **25** [1895], 1045) vor. Alsdann veröffentlichen Sch. u. Co. (Sch. **1895**, II, 40) Mitteilungen über das Sadebaumöl; während die bisherigen Forscher im wesentlichen nur Kohlenwasserstoffe (Terpene und Sesquiterpene) konstatiert hatten, wird nunmehr festgestellt, daß hauptsächlich ein Alkohol und dessen Acetat neben diesen in geringer Menge sich findenden Körpern vorhanden ist. Fromm (B. **31** [1898], 2025) stellt alsdann fest, daß dieser Alkohol die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ besitzt; die weitere Aufklärung durch Semmler s. bei Sabinol. Bisher waren die Destillationswässer des Sadebaumöls nicht untersucht worden, erst Sch. u. Co. bringen (Sch. **1903**, I, 71) hierüber Mitteilungen. Diese Forscher konnten bis dahin neben dem bereits konstatierten Diacetyl Methylalkohol und Furfurol nicht feststellen; als sie jedoch nunmehr die Kohobationswässer des Sadebaumöls hierauf prüften, konnten beide Verbindungen nachgewiesen werden.

Gramineae.

Das Vetiveröl (*Andropogon muricatus* Retz.) wurde oben gelegentlich der Andropogonöle erwähnt. Dieses Gras ist in Indien weit verbreitet, auch sonst findet es sich jetzt häufig, so auf Réunion, auf den Philippinen, in Westindien und Brasilien. Die Ölausbeute beträgt ca. 0,4—0,9 %. Charakteristisch für das Vetiveröl ist seine Zähflüssigkeit, so daß es unter allen ätherischen Ölen das zähflüssigste und dickste sein dürfte. Es ist gewöhnlich schwerer als Wasser und dient wegen seines hohen Siedepunktes zum Festhalten leicht flüchtiger Stoffe; im wesentlichen dürfte das Öl aus Estern und hochsiedenden freien Alkoholen bestehen, außerdem findet sich ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das Vetiven (vgl. Genvresse und Langlois, C. r. **135** [1902], 1059), und das Vetivenol $C_{15}H_{26}O$. Die Destil-

lationswässer des Vetiveröls sind ebenfalls untersucht worden (SCH. **1900**, I, 46); es wurde auch hierin Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachgewiesen.

Leguminosae.

Die Blätter von Indigoferaarten (*Indigofera galegoides* D. C. und *I. disperma*) enthalten nach den Forschungen VAN ROMBURGHS wahrscheinlich Amygdalin oder Laurocerasin und liefern mit Emulsin behandelt ungefähr 0,2 % ätherisches Öl (SCH. **1894**, II, 74). VAN ROMBURGH (Verslag omtrent den Staat van S'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43. — SCH. **1896**, I, 75) stellt alsdann fest, daß, wenn die Blätter vor der Destillation 24 Stunden mit Wasser digeriert wurden, der Vorlauf neben Methylalkohol größere Mengen von Äthylalkohol enthält.

Zu derselben Familie der Leguminosen gehört der Sappanbaum (*Caesalpinia Sappan* L.), welcher das zum Färben benutzte Sappanholz liefert. SCH. u. Co. (SCH. **1898**, I, 57) machen Angaben über ein Öl, welches aus den frischen Blättern dieses Baumes auf Java von VAN ROMBURGH gewonnen war. Die Blätter lieferten 0,16—0,2 % eines fast farblosen ätherischen Öles, welches das niedrige Volumgewicht $d_{28} = 0{,}825$ zeigte; in demselben wurde Phellandren nachgewiesen. Außerdem hat VAN ROMBURGH bei der Destillation dieser Blätter das Auftreten von Methylalkohol bemerkt.

Erythroxylaceae.

Die Cocablätter (*Erythroxylon Coca* Lam. *var. Spruceanum* Brck.) liefern außer dem Cocaïn auch noch ein ätherisches Öl, welches zuerst von NIEMANN (De foliis Erythroxyli, Diss. Göttingen 1860) und von LOSSEN (Über die Blätter von *Erythroxylon Coca* Lam., Diss. Göttingen 1862) beobachtet sein dürfte. VAN ROMBURGH (R. **13** [1894], 425. — S'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43. — SCH. **1895**, II, 47 und **1896**, I, 75) stellte die Gegenwart von Methylsalicylat fest; daneben finden sich Aceton und Methylalkohol.

Rutaceae.

Das westindische Sandelholz wird von Arten der Gattung *Amyris*, welche zu den Rutaceen zu rechnen ist, geliefert; bekanntlich ist die ganze Familie der Rutaceen, zu denen auch die Genera *Ruta* und *Citrus* gehören, sehr reich an ätherischem Öl. Das aus dem Holz der Amyrisarten gewonnene ätherische Öl ist jenem des ostindischen Sandelholzes ähnlich, jedoch ist über seine Zusammensetzung bis in die letzten Jahre hinein wenig bekannt gewesen. Erst die Untersuchungen von DULIÈRE, DEUSSEN und v. SODEN und ROJAHN haben als Hauptbestandteil Sesquiterpenalkohole — die Amyrole — neben Sesquiterpenen festgestellt. SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 72) geben alsdann an, daß die Destillationswässer des westindischen Sandelholzöles beim Kohobieren einen gelb gefärbten alkoholhaltigen Vorlauf liefern, in dem Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol nachgewiesen werden konnten.

Theaceae.

Der zu den Theaceen gehörige Teestrauch (*Thea chinensis* L.) enthält in den von ihm stammenden getrockneten Teeblättern ein ätherisches Öl. Bei der Extraktion mit Äther erhielt MULDER (A. **28** [1838], 313) ein Öl, welches im wesentlichen aus nicht flüchtigen Extraktivstoffen bestand. Das ätherische Teeöl dürfte zuerst von VAN ROMBURGH hergestellt sein (Verslag omtrent den Staat van S'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 119 und **1896**, 166. — SCH. **1897**, I, 42 und **1898**, I, 53). Der Gehalt an ätherischem Öl ist außerordentlich gering und beträgt 0,006 %, das Volumgewicht $d_{26} = 0{,}866$; Pol. (200 mm) = $-0^{\circ}\ 11'$. Aus dem Destillationswasser wurde durch wiederholtes Destillieren und Trocknen mit entwässertem Kupfersulfat Methylalkohol vom Sdp. 66° isoliert. Die Identifizierung geschah durch die Reaktion mit Nitromethylmetaphenylendiamin, ferner durch die Darstellung eines bei 51° schmelzenden Oxalsäuremethylesters, schließlich durch die Bildung von Methyljodid. Aus dem Öl selbst wurde ein ungesättigter Alkohol $C_6H_{12}O$ isoliert. Es wird von VAN ROMBURGH besonders betont, daß der Methylalkohol kein Produkt der Gärung sei, sondern daß er sich bereits in den frischen, nicht fermentierten Teeblättern findet.

Myrtaceae.

Der zu der Familie der Myrtaceen gehörige Nelkenbaum (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) liefert in seinen Blüten, die eine Trugdolde bilden, nachdem sie vor dem vollen Aufblühen gesammelt und an der Luft getrocknet sind, das Nelkenöl. Die Nelken selbst gehören zu den am längsten bekannten Gewürzen und sind als solche bei den Chinesen und Indern bereits im Handel gewesen. Das Nelkenöl dürfte zuerst im fünfzehnten Jahrhundert destilliert worden sein, und zwar wie andere Gewürzöle mit Alkohol, während das Öl selbst von VAL. CORDUS im Jahre 1561 zuerst erwähnt wird. Mit der Entwicklung der Elementaranalyse ging man auch sofort an die Untersuchung des Nelkenöls. BONASTRE (J. de Pharm. II, **13** [1827], 464 und 513; P. **10** [1827], 609 und 611) stellte zuerst die saure Natur fest. Die Konstitution des Eugenols wurde jedoch erst 1866 von ERLENMEYER erkannt. Außer dem Eugenol finden sich im Nelkenöl noch Derivate des Eugenols, ferner das Caryophyllen, das Furfurol, das Methylamylketon und das Vanillin. SCH. u. Co. (SCH. **1896**, II, 57) erwähnen, daß sie bei der Kohobation der Destillationswässer der Nelken und der Blütenstiele der Nelken als Vorlauf große Mengen einer äußerst leichten Flüssigkeit erhalten haben. Bei der Untersuchung der letzteren wurde Methylalkohol konstatiert, der als solcher durch seinen Siedepunkt 65,5—66° erkannt wurde, ferner durch den Schmelzpunkt des Oxalsäureesters; außerdem fand sich Furfurol und Spuren eines Aldehydes, der aber nicht Acetaldehyd war.

Zu derselben Familie der Myrtaceen gehören auch die Spezies des Genus *Myrcia* bzw. *Pimenta*, welche bei der Destillation ihrer Blätter das

Bayöl liefern, dessen bereits oben bei der Besprechung des Myrcens ausführlich Erwähnung geschah. Sch. u. Co. (Sch. **1901**, I, 12) konnten beim Aufarbeiten der Destillationswässer des Bayöls wiederum die drei Verbindungen Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachweisen; sie sprechen an dieser Stelle die Vermutung aus, daß diese drei Moleküle ev. gemeinsamen Ursprungs seien und ihr Vorkommen ein und demselben Zersetzungsprozesse verdanken. Die genannten Verbindungen könnten ev. aus der Cellulose des Rohmaterials während der Destillation entstehen, da Holzgeist und Furfurol bereits längst als Zersetzungsprodukte dieses Kohlehydrates bekannt seien; jedoch fehlen Angaben, ob man unter diesen Zersetzungsprodukten bisher auch Diacetyl beobachtet habe.

Umbelliferae.

Verschiedene zu den Umbelliferen gehörige Pflanzen liefern Destillationswässer, in denen in den siebziger Jahren der Methylalkohol nachgewiesen wurde. *Heracleum giganteum* L. enthält ein ätherisches Öl, welches wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Franchimont und Zincke (A. **163** [1872], 193) untersuchten ein Öl, welches von einer ausländischen Heracleumart, wahrscheinlich *H. giganteum* gewonnen war, sie stellten darin Hexylbutyrat und Oktylacetat fest. Die nächste Arbeit über das Öl von *H. gigant.*, und zwar aus nicht völlig reifen Früchten, rührt von Gutzeit her (A. **177** [1875], 344). Er gibt an, daß der Äthylalkohol bisher in ätherischen Ölen wohl vermutet, aber nicht nachgewiesen sei. Durch seine Untersuchung wurde nicht nur der Methyl-, sondern auch der Äthylalkohol zweifellos aufgefunden. Bei der chemischen Erforschung des Öles nicht völlig reifer Früchte konnte er aus den Destillationswässern eine bei 72—75° siedende Flüssigkeit gewinnen; diese bestand zu $^1/_3$ aus Methylalkohol, zu $^2/_3$ aus Äthylalkohol. Beide Alkohole wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und der Methylalkohol durch die Analyse nachgewiesen. Bei der Untersuchung der Destillationswässer reifer Früchte ergab dieselbe Erforschungsmethode ein Öl, welches zu $^4/_5$ aus Methylalkohol und zu $^1/_5$ aus Äthylalkohol zusammengesetzt war. Ebenso gaben die jungen Früchte beim Destillieren ein Destillationswasser und ein Öl; in dem ersteren konnte ein Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol nachgewiesen werden, wobei der letztere Alkohol diesmal die größere Menge bildete. Der Methylalkohol wurde durch das Methyloxalat charakterisiert, dessen Schmelzpunkt zu 54° gefunden wurde; auch mit andern Früchten, die sich durch verschiedene Reife unterschieden, erhielt Gutzeit ähnliche Resultate.

Zu den Umbelliferen gehört auch *Pastinaca sativa* L., der Pastinak. Gutzeit (A. **177** [1875], 372) untersuchte auch das Öl dieser Pflanze, nachdem van Renesse (A. **166** [1873], 84) bereits den Hauptbestandteil des Öles aus reifen Früchten als Oktylester der n-Buttersäure angesprochen hatte. Gutzeit untersuchte das Öl von teils reifen, teils halbreifen Früchten; auch hier erhielt er aus dem Destillationswasser nach wiederholter

Destillation ein Öl, welches der Analyse nach hauptsächlich aus Äthylalkohol bestand, zweifellos daneben aber auch Methylalkohol enthielt.

Ebenfalls zu den Umbelliferen gehört der Gartenkerbel (*Anthriscus Cerefolium* Hoffm.). Die frischen Früchte liefern zu 0,0118 % ein ätherisches Öl, welches hauptsächlich aus Methylchavicol besteht (CHARABOT und PILLET, Bl. III, **21** [1899], 368). Auch GUTZEIT (A. **177** [1875], 382) untersuchte dieses Öl; er konnte konstatieren, daß auch hier in dem Destillationswasser Methyl- und Äthylalkohol gemischt vorkommen, allerdings lag in diesem Falle hauptsächlich Äthylalkohol vor.

Heracleum Sphondylium L. (Bärenklau), ebenfalls eine Umbellifere, liefert ein Öl in einer Ausbeute von 0,3—3 %; erstere Angabe rührt von ZINCKE her, der das Öl wahrscheinlich mit Hilfe mangelhafter Apparate destillierte, die letztere von SCH. u. CO. ZINCKE (A. **152** [1869], 1) konstatierte bei seiner Untersuchung, daß es hauptsächlich Oktylacetat und Oktylcapronat enthielt; die Anwesenheit des freien Oktylalkohols erklärte er aus der Zersetzung der Ester. MÖSLINGER (B. **9**, 998 und A. **185**, 26) untersuchte alsdann im Jahre 1876 und 1877 ebenfalls das Bärenklauöl; nach diesem Forscher enthält dasselbe mehr Bestandteile, indem er fand 1. Äthylbutyrat, 2. Hexylester, wahrscheinlich Hexylacetat, 3. Ester des Oktylalkohols, hauptsächlich Oktylacetat und Oktylcapronat, außerdem wahrscheinlich Oktylcaprinat und Oktyllaurinat, ev. Ester der zwischen Capron- und Laurinsäure liegenden Säuren, 4. Bestandteile in den Destillationswässern. Diese waren zum Teil saurer, zum Teil neutraler Beschaffenheit. Um sie zu trennen, wurde mit Soda neutralisiert, alsdann die Flüssigkeit in mehreren Portionen der Destillation unterworfen. Schließlich wurde außer Ammoniak ein Gemenge erhalten, welches von 65—75° siedete. Hauptsächlich lag hier Methylalkohol neben wenig Äthylalkohol vor, wie durch die Analyse erhärtet wurde. S. 40 (a. a. O.) erörtert MÖSLINGER auch die Herkunft der Alkohole; er ist der Ansicht, daß, wie man auch a priori annehmen sollte, die Alkohole ihre Existenz der Zersetzung von Estern verdanken; aber anderseits sprächen sehr gewichtige Gründe gegen diese Annahme, indem z. B. die freigewordene Säure durchaus nicht der Menge der Alkohole entspreche usw.

Compositae.

Die auf Java einheimische und zu den Compositen gehörige Pflanze *Ageratum conyzoïdes* wurde von VAN ROMBURGH destilliert. SCH. u. CO. (SCH. **1898**, I, 57) untersuchten dieses Öl und stellten fest, daß es wahrscheinlich unter anderem der Sesquiterpenreihe angehörige Verbindungen enthalte. VAN ROMBURGH hatte bei der Destillation der Blätter das Auftreten von Methylalkohol beobachtet.

In den soeben gemachten Mitteilungen wurde das Vorkommen des Methylalkohols in einer Anzahl ätherischer Öle oder Destillationswässer von Pflanzen festgestellt, die verwandtschaftlich weit auseinander stehen, gleichzeitig geschah der Ursache der Herkunft des Methylalkohols Erwähnung.

Die Verhältnisse dürften in letzterem Falle so liegen, daß zwar die Pflanze imstande ist Methylalkohol zu erzeugen, daß aber anderseits das Vorkommen teilweise von den Zersetzungen bei der Destillation herrührt, sei es, daß andere Bestandteile der ätherischen Öle, z. B. Ester, verseift werden, sei es, daß Verbindungen, die nicht zu den ätherischen Ölen gehören, z. B. Cellulose oder niedere Kohlenhydrate, durch die Wasserdampfdestillation Zersetzung erleiden. Unter allen Umständen werden wir den Methylalkohol hauptsächlich in den Destillationswässern zu suchen haben; durch Aussalzen und Destillieren können wir ihn alsdann abscheiden und durch Fraktionieren von ev. vorhandenem Äthylalkohol trennen.

Eigenschaften des Methylalkohols. Sdp. = 64,8° bei 763 mm; Volumgewicht $d_{15} = 0{,}810$ (SCHIFF, A. **220** [1883], 100); Kapillaritätskonstante (SCHIFF, A. **223** [1884], 69) beim Siedepunkte $a^2 = 5{,}107$. Was die chemischen Eigenschaften anlangt, so sei auf die allgemeine organische Chemie verwiesen, ebenso in bezug auf die übrigen physikalischen Konstanten.

Identifizierung. Der Methylalkohol läßt sich durch die Überführung in Methyljodid, indem man mit Phosphor und Jod erwärmt, nachweisen. Ferner ist für Methylalkohol der bei 54° schmelzende saure Oxalsäureester charakteristisch. Auch benutzt man zum Nachweis und zur Bestimmung des Methylalkohols, namentlich im Gemenge mit Äthylalkohol, seine Fähigkeit mit Methylanilin zu reagieren und bei der Oxydation einen rotvioletten Farbstoff zu bilden. Zunächst führt man mit Jod und amorphem Phosphor den zu untersuchenden Alkohol in Jodmethyl über und erhitzt mit Anilin, so daß Methylanilin gebildet wird, das man mit Alkali in Freiheit setzt; hierauf stellt man aus ihm durch ein Gemisch von Chlornatrium, Kupfernitrat und Quarzsand Methylviolett her. Zur quantitativen Bestimmung wird das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst, durch Vergleichung mit Farbstofflösung von bekanntem Gehalt oder durch vergleichende Färbeversuche der Methylalkohol quantitativ bestimmt.

Verwendung. Der Gehalt des ätherischen Öles an Methylalkohol ist zu gering, als daß eine Verwendung aus dieser Quelle irgendwie in Frage käme; in bezug auf die übrige Verwendung muß wiederum auf die allgemeine Chemie verwiesen werden.

Geschichte des Methylalkohols bis 1837. Der Methylalkohol gehört zu denjenigen Verbindungen, die bedeutend früher aus anderen natürlichen Quellen oder durch Synthese erhalten wurden, als ihr Nachweis in den ätherischen Ölen gelang. Der Methylalkohol oder Holzgeist wurde, worauf sein Name hindeutet, unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes gefunden (PHILIPP TAYLOR, Philosophical Journ. **1812**; COLIN, A. de Chim. und Pharm. **XII**, 206; DÖBEREINER, SCHWEIGG. J. **32**, 487; MARCAIRE und MARCET SOHN, Bibl. univ. **24**, 126; SCHWEIGG. J. **49**, 548; LIEBIG, A. **5**, 25; DUMAS und PELIGOT, ERDMANN und SCHWEIGG. SEIDEL, J. pr. **III**, 369). Hieraus geht hervor, daß der Methylalkohol früh bekannt und analysiert wurde (vgl. DUMAS Hdb. **V**, 399). 1837 kannte man Methyläther, Methylchlorid, Methyljodid, Methylester der Schwefelsäure, Methylacetat, Methylbenzoat; auch die Oxydation zu Ameisensäure war bekannt. — Die

Angaben geschehen deshalb in der Ausführlichkeit, um den geschichtlichen Einblick in die chemische Erforschung der ätherischen Öle zu erleichtern.

1837—1857. Die Substitutionsvorgänge, die in dieser Periode bereits vielfach studiert wurden, ließen auch analoge Derivate des Methylalkohols entstehen. In diesen Zeitabschnitt fällt auch die wichtige Entdeckung, daß in den ätherischen Ölen die Elemente des Methylalkohols vorkommen, wenn CAHOURS auch vorläufig im Jahre 1843 (A. **48**, 63) nur erst einen Ester auffand; es war dies der Salicylsäuremethylester; schon CAHOURS betonte ganz besonders, daß dieses Vorkommen überhaupt das erste sei, in welchem der Methylalkohol in organischen Molekülen des Pflanzen- bzw. Tierreichs aufgefunden wurde. Die Typentheorie, die die organischen Verbindungen auf anorganische zurückführte, faßte den Methylalkohol alsdann als Derivat des Wassers auf und schrieb ihn im Verein mit der Radikaltheorie $CH_3—OH$.

1857—1872. Die Ausbildung der Valenztheorie lehrte alsdann den Methylalkohol aufzufassen als $C\begin{cases} H \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$, eine Auffassung, der wir auch heute noch huldigen.

1872—1887. In diese Zeit fällt sodann der erste Nachweis des Methylalkohols im freien Zustande in einem ätherischen Öl. GUTZEIT konstatierte ihn 1875 in *Heracleum giganteum*, im Kerbelöl, in *Pastinaca sativa*, MÖSLINGER 1877 in *Heracleum Sphondylium*. Das weitere Vorkommen wird alsdann hauptsächlich in den letzten 10 Jahren festgestellt. Die Zukunft muß besonders ihr Augenmerk darauf richten, die Fälle des Nachweises zu vermehren, die jeden Zweifel an dem ursprünglichen Vorkommen in der Pflanze beseitigen.

Teilweise muß sich der Methylalkohol auch in den Ölen selbst finden, obwohl es hauptsächlich bisher nur in Destillationswässern konstatiert wurde.

---

37. Äthylalkohol $C_2H_6O = CH_3CH_2OH$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Ähnlich dem Methylalkohol ist der Äthylalkohol in ätherischen Ölen von Pflanzen aufgefunden worden, die vielfach miteinander nicht verwandt sind. In Gymnospermen ist der Äthylalkohol bisher nicht nachgewiesen. — Über die Bildung von Äthylalkohol in der Pflanze vgl. MAZÉ (C. r. **128** [1899], 1608).

Gramineae.

Das indische oder türkische Geraniumöl wird, von *Andropogon Schoenanthus* L. gewonnen; das Öl wird auch Palmarosaöl, indisches Grasöl, Rusaöl genannt. Außer in Vorderindien ist es auch im tropischen Westafrika verbreitet. Die Gewinnung des Öles geschieht an Ort und Stelle in primitiver

Art; die Ölausbeute beträgt 0,3—0,4 %. Eine Untersuchung fällt bereits in das Jahr 1844 von STENHOUSE (A. **50** [1844], 157); es ist jedoch zweifelhaft, ob er ein Destillat von *Andropogon Schoenanthus* in den Händen hatte; vgl. auch BAUR (WITTSTEINS Vierteljahrsschrift Bd. **XVII**, H. 3) und GLADSTONE (J. **1863**, 546). Die erste ausführliche Arbeit rührt von JACOBSEN aus dem Jahre 1871 (A. **157**, 232) her; dieser Forscher konstatiert als Hauptbestandteil des Geraniumöls den Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$; er stellt eine Anzahl Derivate her, ohne auf die weitere Konstitution des Alkohols einzugehen. GINTL (J. **1879**, 941) beschäftigt sich ebenfalls mit dem Geraniol; in dem Jahre 1890 beginnen alsdann die Publikationen SEMMLERS über diesen Gegenstand. JACOBSEN konstatiert außer dem Geraniol in einem Palmarosaöl einen Vorlauf von 90—120° (ungefähr 8 % von der ganzen Menge des rohen Öles), den er als hauptsächlich aus Weingeist bestehend anspricht; in einem aus anderer Quelle bezogenen Geraniumöl konnte er keinen Weingeist nachweisen. Demnach erscheint das Öl ersterer Provenienz der Verfälschung dringend verdächtig.

Leguminosae.

Das Indigoferaöl wird, wie beim Methylalkohol angegeben wurde, von *Indigofera galegoides* D. C., einer zu den Leguminosen gehörigen Pflanze, gewonnen. Wie dort (vgl. SCH. **1896**, I, 75) angegeben wurde, konnten, wenn die Destillation der Blätter nach 24 stündigem Digerieren in Wasser von 50° stattfand, neben Methylalkohol größere Mengen von Äthylalkohol nachgewiesen werden, der sich aber erst bei diesem Einweichen der Blätter bildete.

Myrtaceae.

Zu den Myrtaceen gehört das Genus *Eucalyptus*, welches eine sehr große Anzahl von verschiedenen ätherischen Ölen liefert, in denen neben Terpenen besonders Cineol, ferner Citronellal, Citral, Menthon usw. nachgewiesen wurden. Je nach dem Vorherrschen des einen oder andern Bestandteils teilt man die Eucaluptusöle ein in cineolhaltige, citronellalhaltige, citralhaltige und pfefferminzartig riechende Öle (vgl. G. und H. S. 687). Die Kenntnis der Eucalyptusöle reicht natürlich nicht allzuweit zurück, da das Genus *Eucalyptus* hauptsächlich in Australien einheimisch ist; 1790 wird das erste Öl von *Eucalyptus piperita* Sm. erwähnt. Eins der wichtigsten ätherischen Öle ist das von *Eucalyptus Globulus* Lab. Das Öl selbst wurde zuerst von CLOËZ (C. r. **70** [1870], 687 und A. **154** [1870], 372) untersucht, indem er den Hauptbestandteil $C_{10}H_{18}O$ Eukalyptol nannte, der sich nachher als identisch mit dem Cineol herausstellte (vgl. dort die weitere Litteratur). Aus dem Jahre 1893 stammt eine Arbeit von BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, **9**, 429); diese Forscher behandelten die leichtest flüchtigen Anteile dieses Öles mit Bisulfit; alsdann fraktionierten sie den nicht reagierenden Anteil und fingen einen Vorlauf bis 150° auf, den sie nochmals mit Bisulfit behandelten. Hieraus erhielten sie einen kleinen Anteil, welcher gegen 80°

siedete und welchen sie als Äthylalkohol ansprechen; sie sagen alsdann wörtlich: „Cet alcool a été transformé en iodure bouillant à la température donnée et dont l'analyse a été faite."

Umbelliferae.

In das Jahr 1875 fällt die Untersuchung des Öles von *Heracleum giganteum*, welche, wie beim Methylalkohol angegeben ist, von GUTZEIT (A. **177** [1875], 344) vorgenommen wurde. Daselbst ist auch ausführlich angegeben, wie sich der Gehalt an Äthylalkohol dem Methylalkohol gegenüber gestaltet, wenn die Destillation mit verschieden reifen Früchten ausgeführt wird; der Äthylalkohol wird durch Siedepunkt und Analyse besonders konstatiert. S. 382 (a. a. O.) ist alsdann die Untersuchung des ebenfalls zu den Umbelliferen gehörigen *Anthriscus Cerefolium* geschildert; hier konnte GUTZEIT besonders Äthylalkohol mit sehr wenig Methylalkohol vermischt durch den Siedepunkt nachweisen, indem er diesen Alkohol aus den Destillationswässern gewann. S. 372 (a. a. O.) stellte GUTZEIT in den Destillationswässern der Umbellifere *Pastinaca sativa* L. durch den Siedepunkt 78° sehr viel Äthylalkohol, daneben wenig Methylalkohol fest. 1877 konnte MÖSLINGER, wie ebenfalls beim Methylalkohol ausführlich angegeben wurde, im Destillationswasser der Umbellifere *Heracleum Sphondylium* L. Äthylalkohol neben besonders Methylalkohol konstatieren; die Gegenwart des ersteren wurde durch Siedepunkt und Jodoformreaktion erwiesen. —

Das Vorkommen des Äthylalkohols beschränkt sich nach vorliegenden Mitteilungen auf wenige ätherische Öle, die wiederum hauptsächlich aus Umbelliferen gewonnen werden; auch hier sind die Destillationswässer besonders reich an Äthylalkohol. Die Abscheidung erfolgt wie beim Methylalkohol durch Aussalzen, Destillation und Fraktionierung des zuerst Übergehenden. Es ist bemerkenswert, daß sich der Äthylalkohol nicht wie der Methylalkohol zusammen mit Furfurol und Diacetyl findet.

Identifizierung des Äthylalkohols. Der Äthylalkohol läßt sich am leichtesten durch seinen Siedepunkt und durch Überführung in Äthyljodid bzw. in Jodoform identifizieren; Sdp. des Äthylalkohols = 78,3°, d_{20} = 0,789.

Geschichte des Äthylalkohols. Beim Äthylalkohol müssen wir, wie bei jeder andern organischen Verbindung, für die geschichtliche Behandlung das Vorkommen in der Natur, sowie die künstliche Herstellung auf irgend einem Wege voneinander trennen. Der Äthylalkohol ist bei der Gärung zuckerhaltiger Säfte zuerst beobachtet worden, wahrscheinlich zuerst bei der der Weintrauben. Sicher reicht die Kenntnis oder vielmehr die Wahrnehmung einer bei der Gärung entstehenden besonderen Substanz weit zurück. Man hat einen eigenartigen Stoff zuerst wahrgenommen, als man das Gärungsprodukt erwärmte, indem hierbei wasserhaltiger Äthylalkohol entwich, der eben wegen seiner Flüchtigkeit Weingeist genannt wurde. Indern, Ägyptern, Arabern ist sicherlich der Äthylalkohol, mehr oder weniger wasserhaltig, bekannt gewesen; ARNOLD VON VILLANOVA, ein be-

rühmter Arzt, hat ihn im Mittelalter im Jahre 1300 in ziemlich reinem Zustande unter den Händen gehabt. Seine Entstehung aus den Kohlehydraten dürfte zuerst von LAVOISIER betont worden sein; selbstverständlich hatte man über seine Zusammensetzung auch noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts, bevor die Elementaranalyse ausgearbeitet war, keine richtige Vorstellung. Erst SAUSSURE hat die erste richtige Analyse ausgeführt (A. ch. **42**, 225; **89**, 273; vgl. auch GAY-LUSSAC, A. ch. **86**, 175; **95**, 311. A. ch. **II**, 130). Durch die Entwicklung der Dampfdichtebestimmungsmethode von seiten DUMAS, sowie durch die Feststellung des Atomgewichts des Kohlenstoffs, wurde allmählich die Formel des Äthylalkohols zu C_2H_5OH erwiesen. Unzählig sind die Verbindungen, die man seit der Entwicklung der Radikaltheorie vom Äthylalkohol herstellte; ja man kann sagen, daß der Äthylalkohol die Radikaltheorie mitbegründen half. Nichtsdestoweniger wurden Äthylalkoholverbindungen in der Natur selbst nicht so schnell aufgefunden; in ätherischen Ölen dürfte der Äthylalkohol zuerst von GUTZEIT im Jahre 1875 in *Heracleum giganteum* aufgefunden sein, ein Umstand, der seinen Grund, wie oben erwähnt, darin hat, daß etwa vorhandener Äthylalkohol sich sehr leicht in den Destillationswässern auflöst. Aus diesem Grunde dürfte in Zukunft der Alkohol noch häufiger in ätherischen Ölen beobachtet werden, wenn die Destillationswässer nach dieser Richtung hin sorgfältiger untersucht werden. — Nach MAZÉ (a. a. O. und C. **1899**, II, 343) scheint sich der Alkohol in lebenden Zellen auf Kosten der Glukosen zu bilden, kraft eines normalen, diastatischen Prozesses, welcher sie besonders den Hefezellen nähert.

Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Die Propylalkohole bzw. Butylalkohole scheinen im freien Zustande in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden zu sein, wie denn auch die Propion- und Buttersäure bzw. deren Ester in den ätherischen Ölen zu den Seltenheiten gehören. Das nächst höhere Glied der gesättigten Alkohole von der Bruttoformel $C_5H_{12}O$ ist mehrfach in ätherischen Ölen festgestellt worden. Aber auch in diesem Falle ist das Vorkommen nicht allzu häufig konstatiert, anderseits tritt auch das quantitative Vorkommen in den einzelnen Fällen stark zurück; diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Konstitution der einzelnen Amylalkohole, wie sie sich in den ätherischen Ölen finden, nicht in allen Fällen erschlossen ist. Die normalen Amylalkohole, sowohl primäre als sekundäre, scheinen im freien Zustande in ätherischen Ölen nicht vorzukommen, wohingegen Isoamylalkohole, sowohl der gewöhnliche, als auch andere, verschiedentlich beobachtet wurden.

38. Gewöhnlicher Isoamylalkohol $C_5H_{12}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Sämtliche Amylalkohole wurden erst in den letzten fünfzehn Jahren in den ätherischen Ölen konstatiert. Da die Terpene bzw. Sesquiterpene in den ätherischen Ölen eine so große Rolle spielen, sollte man auch annehmen, daß Alkohole, Ketone oder Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen sich häufiger finden, aber erst im Jahre 1893 gelang es Bouchardat und Oliviero (Bl. III, **9**, 429) bei einer ausführlichen Untersuchung des ätherischen Öles von *Eucalyptus Globulus* die Anwesenheit eines Amylalkohols festzustellen. Diese Forscher trennten zuerst aus dem Vorlauf mit Natriumbisulfit einen Hexylaldehyd $C_6H_{12}O$ ab und fraktionierten alsdann den Rest. Gegen 132° ging ein ziemlich bedeutender Anteil über, dessen Dämpfe zum Husten reizten und denen nach rechts drehendes Pinen beigemengt war, wie aus der Polarisation hervorging.

Physik. Eig. Sdp. gegen 132°, Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 47) untersuchten ebenfalls das ätherische Öl von *Eucalyptus Globulus* und ließen sich besonders die Konstatierung der Natur des Amylalkohols angelegen sein. Sie reinigten den Amylalkohol nach der für viele primäre Alkohole üblichen Reinigungsmethode durch die Chlorcalciumverbindung hindurch; aus dieser Doppelverbindung konnten sie alsdann reinen Amylalkohol vom konstanten Sdp. 131° abscheiden.

Da es unter den Amylalkoholen einen optisch aktiven gibt, so könnte man veranlaßt sein, durch die von Bouchardat und Oliviero aufgefundene optische Aktivität an die Anwesenheit des aktiven Amylalkohols zu denken. Aber schon diese Forscher schreiben die optische Aktivität gleichzeitig anwesendem Pinen zu. Sch. u. Co. konnten keine optische Aktivität des reinen Alkohols feststellen.

Physiol. Eig. Der Isoamylalkohol des Eucalyptusöls reizt außerordentlich zum Husten, so daß er auch hierin die Eigenschaften des gewöhnlichen Amylalkohols besitzt.

Chem. Eig. Wasserstoff ließ man nicht einwirken, dagegen Halogene vermittelst Phosphorpentachlorid; B. und O. erhielten Chloride $C_5H_{11}Cl$; sie erwiesen sich als optisch inaktiv, ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse konstatiert. — Von weiteren Derivaten ist das von Sch. u. Co. hergestellte Phenylurethan vom Smp. 52—53° zu erwähnen, indem sie Carbanil auf den Amylalkohol Sdp. 131° einwirken ließen. — B. und O. unterwarfen die Fraktion 132° der Oxydation mit Chromsäure, wobei sie den leicht an seinem Geruch zu erkennenden Isovaleraldehyd erhielten.

Identifizierung. Der gewöhnliche Isoamylalkohol läßt sich einmal an seinem Siedepunkt 131° und an seinem eigentümlichen Geruch erkennen; sodann sind von seinen chemischen Reaktionen besonders wichtig die Oxydation zum Isovaleraldehyd bzw. zur Isovaleriansäure, ferner das bei 52—53° schmelzende Phenylurethan; auch die Bildung des Amyl-

acetats, welches sich leicht durch seinen Geruch zu erkennen gibt, läßt sich für die Identifizierung verwerten; zu erwähnen ist ferner die optische Inaktivität.

Konstitution. Die Bruttoformel $C_5H_{12}O$ wurde durch Analyse festgestellt, durch die Überführung in das Chlorid $C_5H_{11}Cl$ ist die Anwesenheit eines Amylalkohols außer Zweifel gesetzt. Die primäre Natur des Alkohols konstatierten Sch. u. Co. durch die Bildung der Chlorcalciumverbindung, dieselben Forscher erhielten das Phenylurethan vom Smp. 52—53°, welches mit dem Phenylurethan des technischen Amylalkohols keine Schmelzpunktsdepression ergab, wodurch jeder Zweifel an der Anwesenheit von Isoamylalkohol gehoben ist.

Geschichte. Auch bei dem Amylalkohol haben wir dieselbe Erscheinung wie bei dem Methyl- und Äthylalkohol, daß man sie auf anderem Wege früher als aus den ätherischen Ölen erhalten hatte. Der Isoamylalkohol ist zuerst als Nebenprodukt bei der Gärung zuckerhaltiger Substanzen beobachtet worden. Scheele dürfte zuerst seine Gegenwart im Fruchtbranntwein dargetan haben. Fourcroy und Vauquelin glaubten, daß das sog. Fuselöl kein Gärungsprodukt sei, sondern sich fertig gebildet vorfände, eine Ansicht, die sich aber später als irrtümlich erwies. Cahours hat alsdann seine Zusammensetzung ermittelt und gefunden, daß er sich vollständig dem Methyl- und Äthylalkohol anschließt, so daß also auch der Amylalkohol eine Stütze für die Radikaltheorie abgab. Zahlreich waren auch hier demnach die Derivate des Amylradikals. In einem ätherischen Öl dürfte bei der Feststellung des Vorkommens der Baldriansäure im Baldrianöl das Radikal Amyl zuerst Erwähnung gefunden haben; der freie Amylalkohol wurde dagegen 1893 in *Eucalyptus Globulus* von B. und O. aufgefunden, dessen vollständiger Konstitutionsnachweis als gewöhnlicher Isoamylalkohol jedoch erst 1904 Sch. u. Co., gelang. In anderen Eucalyptusölen scheint der Amylalkohol nicht vorzukommen; so konnte E. J. Parry (Pharm. Journ. **61** [1898], 198) in dem Öl von *Eucalyptus Loxophleba* keinen Amylalkohol konstatieren, obwohl auch dieses Öl einen höchst unangenehmen Geruch besitzt und die Atmungsorgane zu heftigem Husten reizt.

39. Gemenge von Isoamylalkohol und einem anderen Amylalkohol.

Im Jahre 1903 fanden Sch. u. Co. (**1903**, I, 41 und **1903**, II, 42), daß sich auch im Lavendelöl Amylalkohol, wenn auch nur in Spuren, findet; sie reinigten die Fraktion 125—140° nach dem Phtalsäureanhydridverfahren, so daß sie schließlich eine kleine Menge vom Sdp. 129—133° bekamen. Carbanil lieferte ihnen ein Phenylurethan vom Smp. 39—41°, dessen Analyse die richtige Bruttoformel $C_{12}H_{17}O_2N$ ergab, woraus sie folgerten, daß ein Gemenge des gewöhnlichen Isoamylalkohols mit einem anderen Amylalkohol vorliegt.

Zu einem ähnlichen Resultat gelang Sch. u. Co. bei der Untersuchung des Geraniumöls (*Pelargonium roseum*) (Sch. **1904**, I, 50). Es wurde der Vorlauf von 30 kg Geraniumöl verwendet, der hauptsächlich Menthon und außerdem Linalool enthielt. Die niedriger siedenden Anteile wogen ca. 30 g und es besaß die Fraktion 100—140° den hustenreizenden Geruch nach Amylalkohol; auch hier erhielten sie ein Phenylurethan vom Smp. 41—43°, woraus sie schlossen, daß ein Gemenge des gewöhnlichen Isoamylalkohols mit einem isomeren vorliegt. — Nebenher sei erwähnt, daß durch diese Untersuchung von Sch. u. Co. nunmehr im Geraniumöl festgestellt sind: Geraniol, Citronellol, Menthon, Tiglinsäure, Fettsäuren, ein Paraffin vom Smp. 63°, Amylalkohole, Pinen, Phellandren und Linalool.

---

40. Oktylalkohol $C_8H_{18}O = CH_3(CH_2)_6CH_2OH$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Alkoholen mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen in freiem Zustande ist man in ätherischen Ölen nicht begegnet. Dagegen spielen die Verbindungen mit 8 Kohlenstoffatomen in den ätherischen Ölen schon eine größere Rolle; besonders finden sich Ester des Oktylalkohols, aber auch letzterer im freien Zustande, wenn auch immerhin nur ausnahmsweise, in ätherischen Ölen; aber quantitativ spielen alsdann diese Oktylderivate, wenn sie vorkommen, in dem Öle die Hauptrolle. In freiem Zustande dürfte der Oktylalkohol in dem ätherischen Öle von *Heracleum Sphondylium* L. (Bärenklauöl) hauptsächlich zu berücksichtigen sein. Gelegentlich der Besprechung des Methyl- und Äthylalkohols sahen wir, daß dieses Öl von Zincke (A. **152** [1869], 1) und von Möslinger (B. **9** [1876], 998 und A. **185** [1877], 26) näher untersucht wurde. Zincke trennte die einzelnen Bestandteile durch fraktionierte Destillation; S. 18 (a. a. O.) gibt er die Untersuchung der Fraktion 190—195° an. Diese besteht jedoch nicht aus reinem Oktylalkohol, sondern enthält eine andere Substanz beigemengt; von letzterer konnte sie Zincke dadurch befreien, daß er zuerst das Bromid darstellte, aus diesem den Benzoesäureester, aus welchem durch Verseifung ein Oktylalkohol erhalten wurde, der sich mit dem Oktylalkohol als identisch erwies, welchen er aus dem Acetat des Oktylalkohols, dem Hauptbestandteil des Heracleumöls, erhalten hatte.

Im Gegensatz hierzu kommt Möslinger (a. a. O.) gelegentlich seiner Untersuchung über das Bärenklauöl zu dem Resultat, daß sich der freie Oktylalkohol nicht in allen Bärenklauölen findet, sondern daß seine Anwesenheit von dem Reifezustand abhängig ist, in welchem die Früchte der Wasserdampfdestillation unterworfen werden. S. 47 (a. a. O.) spricht Möslinger die Ansicht aus, daß sich der Essigäther des Oktylalkohols im ursprünglichen Öl befunden hat; im weiteren Reifezustande findet alsdann während des Vegetationsprozesses eine Zersetzung des Esters statt, so daß nunmehr freier Oktylalkohol vorhanden ist.

Physik. Eig. Sdp. ZINCKE gibt S. 3 (a. a. O.) den Sdp. zu 190—192° an; VAN RENESSE (A. **166** [1873], 82) findet den Sdp.$_{756,2}$ zu 196 bis 197° (g. i. D.), ZANDER (A. **224** [1884], 84) zu 195,5° (i. D.). — Volumgewicht: ZINCKE (S. 3) $d_{16} = 0{,}830$, $d_0 = 0{,}8399$, ZANDER $d_{16} = 0{,}8278$, $d_0 = 0{,}8375$.

Ausdehnungsbestimmung (ZANDER): Es werden eine Anzahl von Bestimmungen und Berechnungen angegeben, welche die Ausdehnung, das spezifische Volumen usw. betreffen. Über die weiteren physikalischen Daten vgl. man ebenfalls die ausführliche Arbeit ZANDERS.

Das kryoskopische Verhalten des Oktylalkohols ist jenes eines primären Alkohols (W. BILTZ, Ph. Ch. **29** [1899], 252).

Der Oktylalkohol ist in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Äther mischbar, schmeckt anfangs süßlich, hernach brennend scharf.

Chem. Eig. ZINCKE gibt folgende Derivate an:

Oktylchlorid $C_8H_{17}Cl$: Sdp. 179,5—180,5°, $d_{16} = 0{,}8802$. Darstellung: Man leitet in den gut abgekühlten Alkohol Salzsäure und erhitzt längere Zeit im Einschmelzrohr auf 120°. Um die letzten Spuren unveränderten Alkohols zu entfernen, setzt man Chlorphosphor hinzu. (S. auch MÖSLINGER, A. **185**, 59.)

Oktylbromid $C_8H_{17}Br$: Sdp. 198—200°; $d_{16} = 1{,}116$.

Oktyljodid $C_8H_{17}J$: Darstellung wie beim Bromid mittels roten Phosphors und Jod; Sdp. = 220—222°; $d_{16} = 1{,}338$. MÖSLINGER (A. **185**, 51) stellt ebenfalls das Oktyljodid dar; Sdp. 220°; aus diesem Oktyljodid gewann MÖSLINGER, indem er besonders die zuerst übergehenden Anteile über Ätzbaryt, schließlich über metallischem Natrium destillierte, das

Oktylen C_8H_{16}. Sdp. 122—123°; $d_{17} = 0{,}7217$; ungesättigt, indem es Brom energisch absorbiert, gleichzeitig aber auch sehr schnell Bromwasserstoff entwickelt. MÖSLINGER gibt an, daß dieses Oktylen mit dem Oktylen aus sekundärem Oktylalkohol identisch ist, welches BOUIS durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure aus demselben erhielt; er gibt dem Oktylen demnach die Konstitution $CH_3(CH_2)_5CH:CH_2$. Gleichzeitig erhielt MÖSLINGER bei der Jodierung, indem er mit etwas Natronlauge usw. wusch, eine Fraktion 260—282°; aus dieser isolierte er den jodfreien

Oktyläther $\begin{matrix}C_8H_{17}\\C_8H_{17}\end{matrix}>O$; Sdp. 280—282°; Volumgew. $d_{17} = 0{,}8050$. MÖSLINGER stellte (A. **185**, 57) außerdem dar den

Oktyläthyläther $\begin{matrix}C_8H_{17}\\C_2H_5\end{matrix}>O$. Gewinnung aus Natriumoktylat und Äthyljodid. Sdp. 182—184°; Volumgewicht $d_{17} = 0{,}794$. Ferner erhielt MÖSLINGER das

Oktylsulfid $\begin{matrix}C_8H_{17}\\C_8H_{17}\end{matrix}>S$. Darstellung aus Oktylchlorid und alkoholischer Schwefelkaliumlösung, die man miteinander am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Kochen erwärmt; Sdp. über 310°; $d_{17} = 0{,}8419$. Über

Oktylschwefelsäure und deren Salze siehe MÖSLINGER (A. **185**, 63).

Oktylphosphin $C_8H_{17}PH_2$. Darstellung aus Oktyljodid, Jodphosphonium und Zinkoxyd im Einschmelzrohr bei 160—180°. Sdp. 184 bis 187°; $d_{17} = 0{,}8209$. (Vgl. A. **185**, 65.)

An Estern wurden dargestellt von ZINCKE (A. **152**, 6) der

Valeriansäureoktylester $C_5H_9O_2C_8H_{17}$. Sdp. 249—251°; $d_{16} = 0{,}8624$; Gewinnung: Oktylbromid und valeriansaures Alkali in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Oktylsäureoktylester $C_8H_{15}O_2C_8H_{17}$. Gewinnung bei der Oxydation des Oktylalkohols mit Chromsäure; Sdp. 297—299°; $d_{16} = 0{,}8625$.

Benzoesäureoktylester $C_6H_5COOC_8H_{17}$; Sdp. 305—306°. — VAN RENESSE (A. **166**, 84) gibt Darstellung des

Oktylamins $C_8H_{17}NH_2$ an; Gewinnung: Oktyljodid und alkoholisches Ammoniak im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 100° erwärmt; Sdp. ca. 180°. Derivate: Platindoppelsalz $(C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen. Außerdem wurde bei der Darstellung des Oktylamins eine Base erhalten von der Formel des

Dioktylimins $(C_8H_{17})_2NH$; Platindoppelsalz $[(C_8H_{17})_2NH \cdot HCl]_2PtCl_4$. ZINCKE (a. a. O. S. 8) stellt die

Oktylsäure (Caprylsäure) $C_7H_{15}COOH$ her; Gewinnung: Oktylalkohol und Kaliumbichromat und Schwefelsäure einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, alsdann die Säure mit Wasserdampf abgetrieben, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert; Sdp. 232—234°; Smp. 16—17°, Erstarrungspunkt 12°; Geruch unangenehm schweißähnlich; kristallisiert in großen Blättchen; Volumgewicht $d_{20} = 0{,}9139$; in Wasser, auch in heißem, schwer löslich, kann daraus in dünnen Blättchen kristallisiert erhalten werden. ZINCKE stellte das Natrium-, Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Blei-, Kupfer-, Zink-, Silber-, Quecksilber-, Mangan- und Cadmiumsalz dar, vgl. RENESSE A. **166**, 81 und **171**, 380, ferner den

Oktylsäureäthylester $C_8H_{15}O_2C_2H_5$; Darstellung aus Oktylsäure, absolutem Alkohol und Schwefelsäure; Sdp. 204—206°; $d_{16} = 0{,}8728$. Um die Konstitution des Oktylalkohols nachzuweisen, stellte ZINCKE a. a. O. S. 15 das

Oktan C_8H_{18} her; Gewinnung aus Oktyljodid und Natriumamalgam; Sdp. 124—125°; $d_{16} = 0{,}7124$.

Das Dioktyl $C_8H_{17} \cdot C_8H_{17} = C_{16}H_{34}$ wurde von ZINCKE ebenfalls aus Oktyljodid und Natriumamalgam erhalten; Schmp. 21°; Sdp. 278°.

Als Zwischenglied, zwischen dem Oktylalkohol und der Caprylsäure wurde von SCH. u. CO. (SCH. **1899**, I, 25) erhalten der

Oktylaldehyd $C_8H_{16}O$; Darstellung durch Oxydation des Oktylalkohols mit Bichromat und Schwefelsäure; $Sdp._{10} = 60—63°$; $d_{15} = 0{,}827$. Gibt kristallinische Bisulfitverbindung, ferner mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure nach der DÖBNERschen Reaktion die Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure, weiße Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 234° schmelzen.

Identifizierung des Oktylalkohols. Zur Identifizierung des im Heracleumöl sich im freien Zustande und als Acetat findenden Oktylalkohols eignet sich die Überführung in den Oktylaldehyd und in die bei 234° schmelzende Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure des letzteren; außerdem entsteht bei dieser Oxydation die Caprylsäure vom Smp. 17° und Sdp. 232—234°.

Konstitution des Oktylalkohols. Die Bruttoformel wurde von ZINCKE durch Analyse und Dampfdichtebestimmung festgelegt, die Natur als primärer Alkohol durch Überführung in den Aldehyd bzw. die Säure; da eine gesättigte Verbindung vorliegt, dürfte eine Umlagerung ausgeschlossen sein, so daß $C_8H_{18}O$ ein primärer Oktylalkohol ist. Für die Caprylsäure ist die normale Struktur erwiesen; daher kommt dem Oktylalkohol des Heracleumöls ebenfalls eine normale Kohlenstoffkette zu.

Geschichte des Oktylalkohols. Von den Verbindungen mit 8 Kohlenstoffatomen dürfte die am längsten bekannte die Caprylsäure selbst sein, welche aus der Kuhbutter erhalten wurde (LERCH, A. [1844] **49**, 223 und FEHLING, A. **53**, 399). Der Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ wurde darauf von BOUIS 1851, (C. r. **33**, 144) aufgefunden, indem er konzentriertes Alkali auf Rizinusöl einwirken ließ, wobei er die Rizinusölsäure darstellte usw. In einem ätherischen Öle und zwar im Bärenklauöl wurde alsdann der Oktylalkohol 1869 von ZINCKE aufgefunden; Derivate stellten MÖSLINGER, VAN RENESSE, SCH. u. Co. usw. dar. Das Vorkommen des normalen primären Oktylalkohols ist für uns von dem größten Interesse insofern, als in den ätherischen Ölen selbst sonst häufig die Isopropylgruppe vorkommt; allerdings kennen wir wenige gesättigte aliphatische Verbindungen in den ätherischen Ölen, und diesen scheint in der Tat fast regelmäßig normale Struktur zuzukommen, während den ungesättigten Molekülen häufig Verzweigung der Kohlenstoffkette eigentümlich ist, so daß also sog. Isoverbindungen vorliegen; es sei an das Citronellol und Geraniol erinnert. (Vgl. Tabelle S. 397.)

---

41. n-Nonylalkohol $C_9H_{20}O = CH_3(CH_2)_7CH_2OH$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das soeben über die Struktur des Oktylalkohols Gesagte bezieht sich auch auf den Nonylalkohol. STEPHAN (J. pr. II, **62** [1900], 523) untersuchte das Apfelsinenschalenöl (Oleum aurantii dulcis). VÖLCKEL (A. **39** [1841], 120), WRIGHT und PIESSE (Chem. N. **24** [1871], 147) und WALLACH (A. **227** [1884], 289) hatten als dessen wesentlichsten Bestandteil einen Kohlenwasserstoff festgestellt, welchen letzterer Forscher als d-Limonen erkannte. Außerdem enthält das Öl aldehydische Bestandteile, welche teils als Citral, teils als Citronellal angesprochen wurden (vgl. SEMMLER, B. **24** [1891], 202 und FLATAU und LABBÉ, Bl. III, **19** [1898], 361). Es muß hervorgehoben werden, daß im Handel vorkommende Öle häufig mit anderen Citrusölen verfälscht werden, wodurch die verschiedenen Resultate erklärt

sind; PARRY (Chemist and Druggist **56** [1900], 462 und 772) konstatierte Linalool. Um den Zweifeln über die Zusammensetzung des Apfelsinenschalenöls ein Ende zu machen, wurde in der Fabrik von SCH. u. Co. zweifellos reines Material verarbeitet. STEPHAN konstatierte, daß darin ca. 96 % Terpene, ca. 1 % sauerstoffhaltige Körper und 3 % Rückstand vorhanden sind; in bezug auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde festgestellt, daß von ihnen 5,7 % n-Decylaldehyd, 8,5 % Caprylsäureester ($C_7H_{15}COOC_9H_{19}$), 7,0 % Nonylalkohol, 39,4 % d-Terpineol und 39,4 % d-Linalool (Coriandrol) sind. Was die Isolierung des Nonylalkohols anlangt, so wurde das Rohöl verseift, das verseifte und rektifizierte Öl getrocknet und mit Phtalsäureanhydrid behandelt, die an Phtalsäure gebundenen Anteile verseift usw. Der erhaltene Alkohol wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt, so daß er schließlich bei einem Druck von 12 mm hauptsächlich zwischen 98° und 100° überging.

Physik. Eig. des n-Nonylalkohols. Volumgew. $d_{15} = 0{,}840$; optisch inaktiv; $n_{D_{15}} = 1{,}43582$; $Sdp._{12} = 98—100°$.

Chem. Eig. des n-Nonylalkohols. Gegen konzentrierte Ameisensäure beständig, so daß er mit ihr

ameisensauren Nonylalkohol $HCOOC_9H_{19}$ bildet. Mit Carbanil resultiert das

Phenylurethan $C_9H_{19}OCONHC_6H_5$, Smp. 62—64°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht der

Aldehyd $C_9H_{18}O$, citronellalartig riechend; aus diesem wird durch weitere Oxydation mit feuchtem Silberoxyd die

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ erhalten; Smp. 15°.

Konstitution des n-Nonylalkohols. Die Analysen des freien Alkohols sowie seines Phenylurethans von seiten STEPHANS lassen keinen Zweifel an der Bruttoformel $C_9H_{20}O$; die Oxydation zum Aldehyd $C_9H_{18}O$ und zur Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ bedingen die primäre Natur des vorliegenden Nonylalkohols; die normale Struktur des Moleküls folgt aus der Oxydation zur Pelargonsäure, der erwiesenermaßen eine normale Struktur zukommt. Wie beim Oktylalkohol haben wir also auch beim Nonylalkohol wiederum eine offene, unverzweigte Kohlenstoffkette, die einem gesättigten Molekül eigen ist.

Identifizierung des n-Nonylalkohols. Genau so wie der Oktylalkohol dürfte sich der Nonylalkohol am besten durch die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure zum Nonylaldehyd und durch weitere Oxydation des letzteren mit feuchtem Silberoxyd zur Pelargonsäure vom Smp. 15° identifizieren lassen; gleichfalls wichtig ist das bei 62—64° schmelzende Phenylurethan.

Geschichte des n-Nonylalkohols. Verbindungen mit 9 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt sind und der aliphatischen Reihe angehören, dürften zuerst von REDTENBACHER im Jahre 1846 (A. **59**, 52) dargestellt worden sein, indem er aus den Geraniumblättern die Pelargonsäure isoliert

haben will, vgl. auch GERHARDT (A. ch. **24**, 107). Der Nonylalkohol selbst ist erst von STEPHAN 1900 (J. pr. II, **62**, 523) im Apfelsinenschalenöl konstatiert und in seiner Konstitution als normaler primärer Nonylalkohol erkannt worden. (Vgl. Tabelle S. 397.)

---

42. Isomerer Nonylalkohol (Methyl-n-Heptylcarbinol) $C_9H_{20}O$ $= CH_3(CH_2)_6\overset{*}{C}HOH \cdot CH_3$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Außer dem normalen Oktyl- und Nonylalkohol in genannten Ölen sind in Rautenölen (*Ruta graveolens* L.) zwei Alkohole aufgefunden worden, welche ebenfalls noch die normale Kohlenstoffkette haben, die aber im Gegensatz zu sämtlichen bisher besprochenen Alkoholen nicht primärer Natur sind, sondern sekundäre Struktur aufweisen. *Ruta graveolens* gehört zu den Rutaceen, einer an Arten reichen Familie, welche in ihren Blättern usw. vielfach einen beträchtlichen Gehalt an ätherischem Öl aufweisen. Das Rautenöl selbst ist durch Wasserdampfdestillation im 16. Jahrhundert von KONRAD GESNER (Euonymi Philiatri, ein köstlicher Schatz **1555**, 226) gewonnen worden. Die erste größere wissenschaftliche Untersuchung über das Öl stammt von WILL aus dem Jahre 1840 (A. **35**, 235), doch ist die von ihm aufgestellte Formel für den in ihm enthaltenen Hauptbestandteil nicht richtig. CAHOURS und WILLIAMS brachten Beiträge, letzterer stellt die richtige Formel für den Hauptbestandteil $C_{11}H_{22}O$ auf (vgl. das Methyl-n-Nonylketon). 1870 führten GORUP-BESANEZ und GRIMM die Synthese des letzteren (B. **3**, 518 und A. **157**, 275) durch. Bis in die letzte Zeit hinein nahm man an, daß außer diesem Methylnonylketon und dem hypothetischen Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$ von WILLIAMS keine weiteren Bestandteile vorhanden seien. Erst die von THOMS im Jahre 1901 (B. der Deutsch. Pharm. Ges. **11**, 3 und C. **1901**, I, 525) gebrachten Mitteilungen ergaben die Gegenwart eines zweiten Ketons, des Methyl-n-Heptylketons $C_9H_{18}O$ (vgl. dasselbe); vgl. auch die Untersuchungen von v. SODEN und HENLE (Pharm. Zeit. **46**, 277 und 1026; C. **1901**, I, 1006 und **1902**, I, 256) und HOUBEN (B. **35** [1902], 3587). Im Jahre 1903 erfolgt alsdann das Studium der Bestandteile eines algerischen Rautenöls durch POWER und LEES (Proc. **18**, 192; Soc. **81**, 1585 und C. **1903**, I, 29). Letztere Forscher stellten in diesem Öl fest: 1 Methyl-n-Heptylketon, 2. Methyl-n-Nonylketon, 3. Methyl-n-Heptylcarbinol, 4. Methyl-n-Nonylcarbinol, 5. ein blaues Öl, 6. Essigsäure, 7. eine basische chinolinartig riechende Substanz, 8. eine Mischung freier Fettsäuren, 9. Salicylsäuremethylester, 10. einen Ester der Valeriansäure, 11. Pinen, 12. l-Limonen, 13. Cineol. Zur Trennung aller dieser Bestandteile wurden die Ketone mit Bisulfit abgeschieden und die nicht reagierenden Anteile fraktioniert destilliert, oder aber es wurden die Fraktionen mit Semicarbazid behandelt, die nicht reagierenden Anteile abgetrennt und

ebenfalls fraktioniert destilliert; sie erhielten zwei Hauptfraktionen, von denen die eine bei 190—200°, die andere bei 220—235° destillierte. Beide Fraktionen ließen sich noch weiter zerlegen. Aus der ersten ging schließlich der Hauptanteil bei 195—196° über und aus der zweiten von 231—233°; in der ersten wiesen Power und Lees das Methyl-n-Heptylcarbinol nach, in der zweiten das Methyl-n-Nonylcarbinol.

Physik. Eig. Sdp. 195—196°, jedoch enthält die analysierte Fraktion noch etwas Terpen; aus diesem Grunde wurde das Acetat dargestellt.

Der aus dem Ester regenerierte Alkohol hatte Sdp. 198—200° bei 765 mm; $d_{20/20} = 0{,}8273$; Polar. $\alpha_D = -3°44'$ im 50 mm-Rohr.

Chem. Eig. Acetat $CH_3COOC_9H_{19}$. Sdp. 213—215°; $d_{20,5} = 0{,}8605$; Polar. $\alpha_D = -3°3'$ im 50 mm-Rohr.

Von weiteren chemischen Reaktionen ist die Umwandlung des Alkohols durch Oxydation in ein Keton zu erwähnen:

Methyl-n-Heptylketon. Darstellung durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäure. Farbloses Öl von charakteristischem Geruch; Sdp. 195—199°; liefert ein Semicarbazon vom Smp. 118—119°. Dieses Keton ist mit dem ebenfalls im Rautenöl vorkommenden Methyl-n-Heptylketon identisch.

Identifizierung. Man wird diesen Methyl-n-Heptylalkohol in den Fraktionen 190—200° zu suchen haben; charakteristisch ist seine optische Aktivität. Am besten dürfte er durch die Oxydation zum Keton zu identifizieren sein, welches seinerseits durch das Semicarbazon genügend charakterisiert ist.

Konstitution. Power und Lees wiesen durch die Analyse des durch das Acetat hindurch gereinigten Alkohols die Bruttoformel $C_9H_{20}O$ nach, indem sich die Alkoholnatur aus der Acetatbildung und aus der Oxydierbarkeit zum Keton ergab. Da die Konstitution dieses letzteren als Methyl-n-Heptylketon erwiesen ist, bleibt für den Alkohol selbst nur die Konstitution eines Methyl-n-Heptylcarbinols übrig, indem während der Oxydation zum Keton eine Umlagerung innerhalb des Moleküls wegen seiner gesättigten Natur unwahrscheinlich ist. Mit dieser Formel eines sekundären Alkohols stimmt auch die optische Aktivität überein, die natürlich bei der Überführung in das Keton verschwinden muß.

Geschichte. Sowohl die erste Darstellung, als auch die Konstatierung der Tatsache des Vorkommens in einem ätherischen Öle fällt für den Methyl-n-Heptylalkohol in die allerjüngste Zeit. Houben (B. **35**, 3587) stellte den Alkohol aus dem sich im Rautenöl findenden zugehörigen Keton her; natürlich ist der auf diese Weise gewonnene Alkohol optisch inaktiv. Vgl. ferner die erwähnten Arbeiten von Thoms, sowie von Mannich im Jahre 1902 (B. der D. Pharm. Ges. **12**, 267 und B. **35**, 2144). In diesen Arbeiten wolle man sich auch über die weiteren Derivate des Alkohols unterrichten. In einem ätherischen Öle wurde der Methyl-n-Heptyalkohol erst von Power und Lees im Jahre 1903 in seiner optisch

aktiven Modifikation aufgefunden. Auch an diesem Alkohol können wir die interessante Tatsache feststellen, daß die Kohlenstoffkette eine normale ist, wenn auch der Alkohol selbst nicht zu den primären, sondern zu den sekundären Vertretern dieser Körperklasse gehört. (Vgl. Tabelle S. 397.)

---

43. Isomerer Undecylalkohol (Methyl-n-Nonylcarbinol) $C_{11}H_{24}O$ $= CH_3(CH_2)_8CHOHCH_3$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Genau so wie der Nonylalkohol erhalten wurde, konnten Power und Lees (a. a. O.) aus einem algerischen Rautenöl nach Behandlung mit Bisulfit bzw. Semicarbazid Anteile des Öles gewinnen, welche sich mit diesen Reagentien nicht umgesetzt hatten und höher siedeten. Bei der Untersuchung der Fraktion 220—235° ergab sich, daß diese einen Alkohol von folgenden Eigenschaften enthielt.

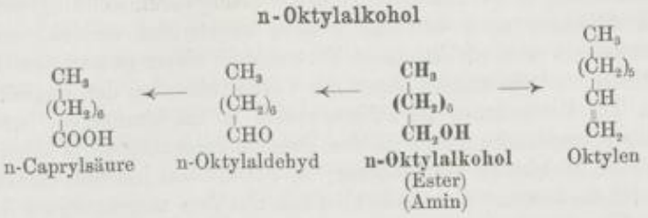
Physik. Eig. Zur weiteren Reinigung des Alkohols wurde diese Fraktion ebenfalls erst acetyliert und aus dem entstandenen Acetat durch Verseifung der Alkohol abgeschieden; der auf diese Weise gereinigte Alkohol hatte den Sdp. 231—233° und Polar. $\alpha_D = -1°18'$ im 25 mm-Rohr.

Chem. Eig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat $CH_3COOC_{11}H_{23}$; Sdp.: 245°. Durch Oxydation des aus diesem Acetat abgeschiedenen Alkohols mit Chromsäure wurde das Methyl-n-Nonylketon $CH_3COC_9H_{19}$ erhalten, welches ein Oxim vom Smp. 46—47° lieferte.

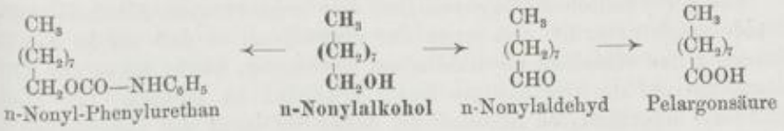
Identifizierung und Konstitution. Das oben über den Methyl-n-Heptylalkohol Gesagte gilt im wesentlichen auch von diesem Undecylalkohol. — Er findet sich in den Fraktionen 220—235°, läßt sich durch das Acetat reinigen, alsdann durch die Oxydation mit Chromsäure zum Keton identifizieren, welches seinerseits durch das bei 46—47° schmelzende Oxim charakterisiert ist. Die Konstitution ergibt sich einerseits aus der Analyse, sodann aus der Fähigkeit Ester zu bilden, sowie aus dem Übergang in ein Keton; da die Konstitution des letzteren bekannt ist, bleibt für den Alkohol selbst nur jene eines Methyl-n-Nonylcarbinols übrig.

Geschichte. Auch der Undecylalkohol ist erst in den letzten Jahren sowohl dargestellt, als auch in der Natur konstatiert worden. Mannich dürfte ihn zuerst im Jahre 1902 (B. **35**, 2144) aus dem seit langer Zeit bekannten Rautenölketon $C_{11}H_{22}O$ gewonnen haben. Bei dieser Art der Darstellung konnte natürlich nur ein inaktiver Alkohol entstehen; die weiteren Derivate vgl. daselbst. Die optische Modifikation dieses Alkohols wurde alsdann im Jahre 1903 von Power und Lees in einem algerischen Rautenöl aufgefunden.

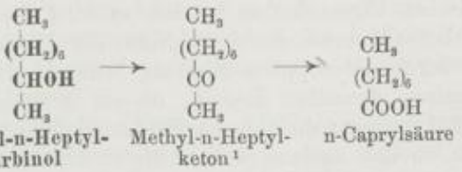
n-Oktylalkohol



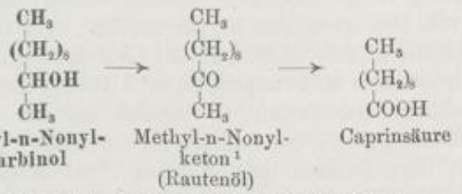
n-Nonylalkohol



Isomerer Nonylalkohol (Methyl-n-Heptylcarbinol)



Isomerer Undecylalkohol (Methyl-n-Nonylcarbinol)



[1] Weitere Derivate vgl. in den Tabellen dieser Ketone.

β) Ungesättigte Alkohole der Methanreihe.

Die bisher abgehandelten Alkohole, welche gesättigter Natur sind und zur Methanreihe gehören, dürften in ihrem Vorkommen in den ätherischen Ölen immerhin zu den Seltenheiten zu rechnen sein. Auch das quantitative Vorkommen in einem Öl tritt mit Ausnahme vielleicht der Oktylverbindungen in gewissen Umbelliferenölen außerordentlich zurück. Anderseits darf nicht übergangen werden, daß man erst in dem letzten Jahrzehnt begonnen hat, außer auf die Hauptbestandteile auch auf die prozentisch zurücktretenden Moleküle sein Augenmerk zu richten. Aus

diesem Grunde läßt sich voraussehen, daß die bisher vereinzelt aufgefundenen gesättigten Alkohole noch häufiger werden angetroffen werden, und daß man imstande sein wird alsbald neue Vertreter in dieser gesättigten Gruppe zu konstatieren. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den ungesättigten Alkoholen. Ihr Vorkommen im Pflanzenreich ist ein häufigeres, besonders aber ist der prozentische Anteil an der Zusammensetzung eines ätherischen Öles bei diesen Molekülen ein größerer; so besteht das indische Geraniumöl (*Andropogon Schoenanthus*) fast ausschließlich aus dem ungesättigten Alkohol Geraniol, ebenso tritt das Linalool in vielen ätherischen Ölen, sei es im freien Zustande oder als Acetat, prozentisch sehr stark hervor.

Die physikalischen Eigenschaften der ungesättigten Alkohole unterscheiden sich natürlich von jenen der gesättigten, so daß wir in der Bestimmung der einzelnen physikalischen Konstanten häufig schon ein Mittel haben, um auf die ungesättigte Natur schließen zu können. Der Siedepunkt der ungesättigten Alkohole ist höher als jener der zugehörigen gesättigten, ebenso das Volumgewicht und der Brechungsexponent. Auch die Polarisation dürfte eine stärkere sein als bei den gesättigten Alkoholen. Was die chemischen Eigenschaften betrifft, so wird das ganze chemische Verhalten der Alkohole einmal durch die Natur der Alkoholgruppe, alsdann aber besonders durch die doppelte Bindung bedingt. Die Alkoholgruppe folgt im allgemeinen denselben Regeln, ob ein gesättigtes oder ein ungesättigtes Molekül vorliegt; die doppelte Bindung läßt sich ev. durch Reduktion wegschaffen, so daß alsdann ein gesättigter Alkohol vorliegt oder aber die Reduktion geht noch weiter bis zum Kohlenwasserstoff. Besonders läßt sich durch die sauren Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure, eine derartige Reduktion leicht bewirken; jedoch besteht auch hier die Befürchtung, dadurch Umlagerungen hervorzurufen. Am besten eignet sich deshalb die Reduktion mit Natrium und Alkohol; aber nur in ganz bestimmten Fällen lassen sich ungesättigte Alkohole auf diese Weise zu gesättigten Molekülen reduzieren, so scheint es, als ob die doppelte Bindung der Alkoholgruppe benachbart stehen muß. Auf diese Weise konnte Semmler das Sabinol mit Natrium und Amylalkohol in den Tanacetylalkohol überführen, dagegen läßt sich Citronellol auf dieselbe Weise nicht mehr reduzieren, so daß das Studium der Reduktion der ungesättigten aliphatischen Alkohole nach dieser Richtung hin noch fortgesetzt werden muß. Vgl. Reduktion des Citronellols durch Ni.

Die ungesättigten aliphatischen Alkohole addieren leicht Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, jedoch lassen sich kristallinische Produkte auf diese Weise schwer gewinnen; hingegen läßt sich die Anzahl der doppelten Bindungen durch die absorbierte Brommenge einigermaßen bestimmen. Die zweiwertigen Metalloide und ihre Verbindungen bilden mit den ungesättigten Alkoholen teilweise charakteristische Verbindungen. Wasser läßt sich mit Hilfe von Säuren anlagern, allerdings kann auf diese Weise eine Umlagerung, namentlich in cyklische Verbindungen, nicht vermieden werden; so läßt sich aus dem Linalool bzw. Geraniol Terpinhydrat erhalten. Hierher gehören auch die Umlagerungen der Alkohole ineinander, z. B.

die Umwandlung von Linalool in Geraniol und umgekehrt, indem hierbei zweifellos intermediär Wasseranlagerungsprodukte gebildet werden müssen.

Die Oxydationserscheinungen verlaufen bei den ungesättigten Alkoholen in vieler Hinsicht verschieden von jenen der gesättigten; allerdings verhalten sich die einzelnen Oxydationsmittel nicht gleichmäßig. Um ev. aus einem primären Alkohol den Aldehyd oder aus einem sekundären das zugehörige Keton zu gewinnen, eignet sich durchaus nicht das Kaliumpermanganat, auch nicht die Salpetersäure, sondern man ist hierbei im wesentlichen auf die Chromsäure, besonders auf die Beckmannsche Mischung, angewiesen, hauptsächlich wenn es sich um primäre Alkohole handelt; so konnte von Semmler aus dem Citronellol das Citronellal, aus dem Geraniol das Citral erhalten werden. Liegt ein sekundärer Alkohol vor, so verfährt man am besten so, daß man den Alkohol in Eisessig löst und mit CrO_3 oxydiert (vgl. Wallach, A. **275** [1893], 115). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat greift zuerst die doppelten Bindungen an, so daß man auf diese Weise mehrwertige Alkohole erhält, die alsdann ihrerseits durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat in kleinere Moleküle gespalten werden können, so daß sich die Aboxydation, mit diesem Reagens vorgenommen, besonders für Konstitutionsermittelungen eignet; Citronellol, Geraniol und Linalool wurden auf diese Weise in ihrer Konstitution erschlossen.

Tertiäre ungesättigte aliphatische Alkohole nähern sich in ihren Eigenschaften vielfach Phenolen; so läßt sich dem Linalool durch Zinkstaub der Sauerstoff entziehen und es entsteht das Linaloolen $C_{10}H_{18}$; allerdings scheint die benachbarte Stellung der doppelten Bindung für diese den Phenolen ähnliche Reaktion von Bedeutung zu sein. Identifizierungen der ungesättigten Alkohole werden im wesentlichen wie jene der gesättigten ausgeführt, d. h. man stellt z. B. die kristallisierten Urethane oder Phenylurethane her; auch Ester sind vielfach charakteristisch, so auch Phtalestersäuren oder deren Silbersalze. Oder man oxydiert die Alkohole zu den Aldehyden bzw. Ketonen, welche gemeinhin gut kristallisierende Semicarbazone oder auch Naphtocinchoninsäuren liefern. Die doppelte Bindung selbst beteiligt sich weniger an der Bildung charakteristischer Derivate, ausgenommen beim Geraniol, welches wir mittels Alkalien an der Stelle der doppelten Bindung unter Bildung eines Alkohols mit 8 Kohlenstoffatomen aufspalten können.

Konstitutionsaufschlüsse ergeben sich aus allen jenen Reaktionen, die wir bei der Besprechung der Alkohole im allgemeinen kennen lernten, namentlich für die Natur der Alkoholgruppe selbst; ferner ergeben sich solche besonders aus der Bestimmung der Molekularrefraktion in bezug auf die Zugehörigkeit zur aliphatischen Reihe; den weiteren Bau des Moleküls erschließen wir am besten auch hier durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat, weil wir hierbei zu einfach konstituierten Molekülen der Methanreihe gelangen.

Die Geschichte der ungesättigten aliphatischen Verbindungen ist eine verhältnismäßig junge. Im Gegensatz zu den gesättigten Alkoholen, denen

wir in den ätherischen Ölen begegnet sind, und welche man seit langer Zeit in den meisten Fällen kannte, ehe man sie in der Natur auffand, sind die ungesättigten hierher gehörigen Alkohole ausnahmslos zuerst in ätherischen Ölen aufgefunden worden, während ihre Synthese erst in allerletzter Zeit geglückt ist. Natürlich ist auch die Konstitutionserschließung dieser ungesättigten Moleküle erst eine Arbeit der letzten 20 Jahre gewesen, indem sie mit derjenigen der entsprechenden Aldehyde Citronellal und Citral eng zusammengehört. Zuerst vereinzelt in ätherischen Ölen aufgefunden, ist die Literatur über das Vorkommen dieser Alkohole ganz bedeutend angeschwollen, so daß man heute den Satz aussprechen kann, daß einzelne Glieder derselben, wie z. B. Linalool, zu den verbreitetsten Bestandteilen der ätherischen Öle gehören. Die Entstehung in der Pflanze dürfte nach meiner Meinung keinesfalls durch die cyklischen Verbindungen hindurchgehen, sondern im Gegenteil verdankt letztere Gruppe von Molekülen ihre Entstehung in erster Linie den olefinischen Verbindungen. Es ist deshalb interessant daran zu erinnern, daß wir imstande sind, von Linalool bzw. Geraniol aus zum Terpineol und Limonen zu gelangen. Auch ist es mir durchaus nicht zweifelhaft, daß ebenso die Bildung von bicyklischen Terpenen, wie z. B. jene des Pinens, Kampfens usw., in der Pflanze aus diesen olefinischen Alkoholen usw. vor sich gehen kann.

Während die Verwendung der gesättigten Alkohole der Methanreihe eine beschränkte ist, insofern als ätherische Öle als Ausgangsmaterial genommen werden, müssen wir auf letztere zurückgreifen, wenn wir ungesättigte Alkohole, wie sie hier in Frage kommen, verwenden wollen; dies hängt eben mit der leichten Beschaffung und Synthese der gesättigten Alkohole zusammen, während sie immerhin noch schwierig und unlohnend bei der anderen Klasse ist. Die Alkohole der letzteren haben sich besonders das Gebiet der Parfümerie erobert, sei es, daß sie als solche oder als Ausgangsmaterial für andere Verbindungen Anwendung finden. Citronellol ist ebenso wie Geraniol ein wichtiger Bestandteil des Rosenöls. Linalool und sein Acetat finden sich vorzüglich im Bergamott-, sowie im Lavendelöl. Seit alters her sind aber gerade diese Öle unerläßlich für die Komposition vieler Gerüche, so daß die Anwendung dieser Alkohole usw. in der Parfümerie einen ganz gewaltigen Aufschwung genommen hat. Weniger wichtig sind zwei Alkohole mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, ein Hexylen-, sowie Oktylenalkohol. Wie sich in der gesättigten Reihe der angenehme Geruch erst bei höherem Kohlenstoffgehalt einstellt, ist dies auch bei den ungesättigten Alkoholen der Fall, wobei noch das Vorhandensein von Methylgruppen und deren Stellung, sowie ferner die Stellung der doppelten Bindung eine Rolle zu spielen scheinen.

Alkohole $C_nH_{2n}O$.

44. Hexylenalkohol $C_6H_{12}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Frühzeitig wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Bestandteile des Tees gelenkt, man glaubte, daß er seine Anwendung ev. dem in ihm enthaltenen ätherischen Öl verdanke; aus diesem Grunde unterwarf man die Teeblätter (*Thea chinensis*) der Wasserdampfdestillation usw. Die hierbei gemachten Beobachtungen vgl. man unter Methylalkohol. Der Tee scheint in der Tat nur dann ätherisches Öl zu liefern, wenn die Destillation unmittelbar nach dem Fermentationsprozeß vorgenommen wird. Wir verdanken VAN ROMBURGH eine Untersuchung eines derartigen Öles (Ber. des Botan. Gart. in Buitenzorg **1895**, S. 119). Es muß also dahingestellt bleiben, ob dieses ätherische Öl seine Entstehung erst dem Fermentationsprozeß verdankt, oder aber ob es bereits in den ursprünglichen Teeblättern vorhanden ist. VAN ROMBURGH vermochte durch fraktionierte Destillation des Teeöls außer dem bereits nachgewiesenen Methylalkohol zwei Hauptanteile zu erhalten, von denen der eine unter, der andere über 170° siedete. Durch fortgesetztes Fraktionieren konnte aus den niedrigen Anteilen schließlich eine Fraktion erhalten werden, welche bei 740 mm bei 153—154° siedete.

Physik. Eig. Sdp. 153—154°; stark stechend, fuselartig riechend, außerordentlich an Tee erinnernd.

Chem. Eig. Ungesättigte Verbindung, lagert leicht Brom an. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Buttersäure, deren Kalksalz analysiert wurde. Bei der Behandlung mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entsteht das

Chlorid; Sdp. 120°. —

Mit Kalilauge 2 Stunden gekocht bleibt die Verbindung, für welche die Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_6H_{12}O$ ergab, unverändert. Gegen Hydroxylamin ist sie ebenfalls indifferent. Beim Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid entstand ein Ester von schwachem Geruch, der sich beim Verseifen in Benzoesäure und die Verbindung $C_6H_{12}O$ zersetzte. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das

Acetat $CH_3COOC_6H_{11}$; Sdp. 160—165°.

Identifizierung. Die Untersuchung dieser Verbindung $C_6H_{12}O$ hat bisher zu wenig charakteristische Derivate geliefert, als daß ihre Erkennung mit Leichtigkeit hätte erfolgen können. Der an Tee erinnernde Geruch, der Siedepunkt des Acetats und die Oxydation zu Buttersäure dürften sich am besten für die Identifizierung eignen.

Konstitution. Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung sprechen für die Formel $C_6H_{12}O$; das indifferente Verhalten gegen Hydroxylamin, sowie die Bildung der Ester spricht für die Alkoholnatur. Daß ein

ungesättigtes Molekül der Methanreihe vorliegt, geht aus der Bruttoformel und dem Verhalten gegen Brom und Kaliumpermanganat hervor; weitere Schlüsse auf die Konstitution dieses Alkohols dürften sich aus den bisherigen Angaben nicht ziehen lassen. Aus der Oxydation zu Buttersäure könnte man dem Alkohol folgende Konstitution geben: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$.

Geschichte. Seit MULDER, welcher 0,6—1 % ätherisches Öl aus dem Tee erhalten haben will (vgl. HUSEMANN-HILGER, die Pflanzenstoffe), ist das Vorkommen eines ätherischen Öles im Tee, wenigstens in einigermaßen herstellbarer Menge, angezweifelt worden. Erst die Untersuchungen VAN ROMBURGHS haben in der Tat die Anwesenheit eines solchen im frisch fermentierten Tee ergeben. Im Jahre 1897 konnte er in diesem einen Hexylenalkohol $C_6H_{12}O$ nachweisen und näher beschreiben. Bei SCH. u. Co. (SCH. **1897**, I, 44) lesen wir: „Es ist auffallend, wie schnell sich das ätherische Öl bei der Fermentation bildet. Möglicherweise findet unter dem Einfluß eines Körpers wie die Laccase von BERTRAND, eine Oxydation statt und das Öl entsteht dann durch Einwirkung eines Ferments auf ein Glykosid.“ Diese Bildung eines ätherischen Öles aus den Teeblättern läßt es sicher erscheinen, daß das Öl erst nach der Entfernung der Blätter von dem Teestrauche entsteht, daß also ein analoger Prozeß vor sich geht, wie bei der Entstehung eines Teils vieler Blütenöle, z. B. des Orangenblütenöls. Auch bei Entstehung des Vanillins in den Vanilleschoten dürften ähnliche Prozesse statthaben.

---

45. Oktylenalkohol $C_8H_{16}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Gaultheriaöl (*Gaultheria procumbens*) wurde eingehend bei der Besprechung des Paraffins Triakontan erwähnt. POWER und KLEBER stellten außer dem längst in diesem Öl bekannten Methylsalicylat fest (Pharm. Rundschau [N. Y.] **13** [1895], 228), daß in geringer Menge, und zwar zu 1,05 %, noch andere Körper vorhanden sind. Sie fanden 1. ein Paraffin $C_{30}H_{62}$, 2. einen Aldehyd oder ein Keton, 3. einen Alkohol, der dem Keton usw. entspricht, 4. einen Ester von der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$. Durch fraktionierte Destillation konnten sie den erwähnten Alkohol abtrennen.

Physik. Eig. Sdp. 160—165°.

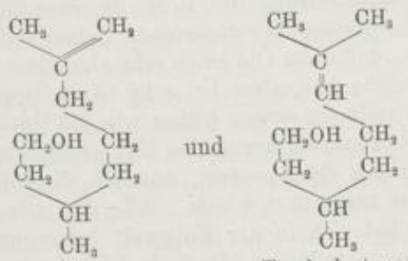
Chem. Eig. Der Körper gibt mit einer Säure $C_6H_{10}O_2$ einen Ester $C_{14}H_{24}O_2$, welcher mit dem in dem Gaultheriaöl vorkommenden Ester identisch ist; durch Oxydation entsteht ein Keton oder Aldehyd, der sich ebenfalls im Gaultheriaöl findet, durch dessen weitere Oxydation eine Säure $C_6H_{10}O_2$ entsteht. Hiernach könnte es fast scheinen, als ob der Alkohol bzw. das Keton oder der Aldehyd cyklische Konstitution besitzen.

Identifizierung und Konstitution. Die wenigen Angaben über diese Verbindung, für welche Elementaranlyse und die Überführbarkeit in ein Keton oder einen Aldehyd die Alkoholnatur wahrscheinlich machen, gestatten keine weiteren Schlüsse über die Konstitution. Eingehendere Untersuchungen müssen erst die Bruttoformel außer Zweifel stellen, ehe man einen Schluß auf die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe ziehen kann.

Geschichte. Vor dem Jahre 1895, in welchem Power und Kleber diesen Alkohol im Gaultheriaöl auffanden, ist weder auf anderem Wege, noch sonst in der Natur eine ähnliche Verbindung von der Bruttoformel $C_8H_{16}O$ aufgefunden worden; die meiste Ähnlichkeit dürfte noch mit dem Methylheptenon, einem sich in verschiedenen Ölen vorfindenden Keton $C_8H_{14}O$ ergeben, dessen Alkohol aber etwas höher siedet als vorliegender Oktylenalkohol; auch ist der Geruch des Ketons bzw. Aldehyds $C_8H_{14}O$ aus dem Gaultheriaöl ein anderer. — Besonders mag hier nochmals betont werden, daß die olefinische Natur dieses Oktylenalkohols durchaus nicht feststeht.

---

46. Citronellol, Rhodinol (Barbier), Roseol (Markownikow und Reformatzky), Reuniol (Hesse), Dihydrogeraniol $C_{10}H_{20}O$ =



Limonentypus

und

Terpinolentypus.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auf die ausführliche Geschichte des Citronellols, sowohl seiner aktiven, als auch seiner inaktiven Modifikationen kommen wir weiter unten zurück. Für die Darstellung dieses Alkohols müssen folgende Untersuchungen und Reaktionen Erwähnung finden. Im Jahre 1890 gelang es D. Dodge (Am. **1890**, 456, **1890**, 553 und B. **23**, Ref. 175 und B. **24**, Ref. 90) durch Reduktion des Citronellals $C_{10}H_{18}O$, das er aus einem Citronellöl isoliert hatte, einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ zu erhalten, welcher den deutlichen Geruch der Rosen zeigte; die Reduktion führte er mit Natriumamalgam und Essigsäure aus, die Ausbeute war schlecht. Die Natur des Citronellals als Aldehyd wurde jedoch bald darauf von Semmler erkannt. Der Alkohol, wie er von Dodge erhalten wurde, war optisch aktiv; nach den Untersuchungen

SEMMLERS mußte er ein primärer Alkohol sein. Die Art der Reduktion, wie sie von DODGE ausgeführt wurde, konnte, da keine weitere Trennung vorgenommen wurde, anderseits diese Reduktionsmethode sich als eine äußerst unvollkommene erwiesen hat, den Alkohol Citronellol in wenig reinem Zustande liefern. Das Reduktionsverfahren für das Citronellal wurde durch TIEMANN und SCHMIDT im Jahre 1896 (B. **29**, 906) wesentlich verbessert; diese Forscher zeigten, daß das Citronellal gegen alkalische Mittel äußerst empfindlich ist und zur Verharzung neigt. Sie lösten deshalb in absolutem Alkohol und trugen allmählich 5 %iges Natriumamalgam und Eisessig so ein, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer reagierte. Auch erhöhte Temperatur ist bei dieser Reaktion zu vermeiden; das etwa unveränderte Citronellal wurde durch Kochen mit Kalihydrat zerstört und schließlich das Citronellol nach dem Phtalsäureanhydridverfahren gereinigt. Dieses Citronellol war optisch aktiv und zwar rechtsdrehend wie das Citronellal, aus welchem es entsteht. Andere Reinigungsverfahren werden wir später erwähnen. Wir erkennen demnach, daß als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Citronellols das Citronellal dient; in der Tat wurde auf diesem Wege das Citronellol zuerst rein dargestellt.

Mit diesen Untersuchungen laufen eine ganze Anzahl Arbeiten von französischen, russischen und besonders deutschen Forschern parallel. Es sind dies die äußerst subtilen Aufklärungen von besonders zwei Ölen, welche Veranlassung dazu gaben, daß gerade dieses Gebiet in den neunziger Jahren recht ausführlich bearbeitet wurde; es handelt sich um die Ermittelung der Zusammensetzung des Rosenöls (*Rosa damascena* Mill.) und des Geraniumöls (*Pelargonium odoratissimum*). Schon seit langer Zeit hatte man wahrgenommen, daß diese Öle einen sehr ähnlichen Geruch aufweisen, eine Ähnlichkeit, welche besonders bei sehr feinen Geraniumölen hervortritt. Parallel oder vielmehr etwas früher wie die Untersuchungen dieser Öle geht die Konstitutionsaufklärung des Hauptbestandteils des indischen Geraniumöls (*Andropogon Schoenanthus*), nämlich diejenige des Geraniols, welche von SEMMLER ausgeführt wurde. Alle drei Öle zeigen im Geruch Ähnlichkeit, und es hat sich in der Folgezeit herausgestellt, daß sie in ihren Hauptbestandteilen teilweise identisch, teilweise nahe verwandt sind.

ECKART (Ar. **229**, 355 und B. **24**, 4205) untersuchte das Rosenöl im Laboratorium von POLECK in Breslau, nachdem andere Forscher sich schon früher mit dem Öle beschäftigt hatten (vgl. Paraffine des Rosenöls). ECKART kam zu dem Ergebnis, daß in dem Rosenöl ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ als Hauptbestandteil vorhanden ist, welcher optisch aktiv ist, vom Geraniol SEMMLERS sich verschieden verhält, und welchen er Rhodinol nannte. Um die Übersicht zu erleichtern, muß vorweg erwähnt werden, daß dieses Rhodinol ECKARTS ein Gemisch von l-Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und Geraniol $C_{10}H_{18}O$ ist. Es war ein großer Fortschritt, daß durch die Arbeit ECKARTS darauf hingewiesen wurde, daß im Rosenöl ein Bestandteil vorhanden sein mußte, der von allen bisher bekannten verschieden war.

Fast gleichzeitig beschäftigten sich im Jahre 1890 MARKOWNIKOW und REFORMATZKY mit der Untersuchung des Rosenöls (J. pr. II, **48**, 293 und

B. **23**, 3191); sie glaubten festgestellt zu haben, daß im bulgarischen Rosenöl ein Alkohol vorhanden ist, welcher die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ besitzt, ungesättigt ist und sich optisch aktiv erweist usw.; sie stellen verschiedene Derivate von diesem Alkohol dar und nennen ihn Roseol. Mit diesen Angaben ist zuerst darauf aufmerksam gemacht worden, daß das Rosenöl einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ enthält. Aber wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, kann das Roseol seiner Darstellung nach kein einheitlicher Körper sein, was auch schon die Analysen teilweise andeuten. Auch das Roseol dieser Forscher ist ein Gemenge von l-Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und Geraniol $C_{10}H_{18}O$, in welchem aber, im Gegensatz zu dem Eckartschen Rhodinol, das l-Citronellol überwiegt.

Mit den Jahren 1893 und 1894 beginnen die Arbeiten von Barbier und seinen Mitarbeitern einmal über das Rosenöl, sodann aber auch über die Geraniumöle (*Pel. odor.*). Barbier (C. r. **117**, 177) will zunächst festgestellt haben, daß im Rosenöl ein besonderer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vorkommt, für welchen er ebenfalls den Namen Rhodinol annimmt, der optisch aktiv ist und sich verschieden vom Geraniol erweist. Barbier und Monnet (C. r. **117**, 1092 und C. **1894**, I, 326) konstatieren alsdann 1894, daß im Geraniumöl ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vorkommt, welcher mit dem Rhodinol des Rosenöls identisch ist, und stellen aus ihm das Rhodinal und die Rhodinsäure dar. Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 1154 und **119**, 281 und 334) vergleichen nochmals das Geraniol mit ihrem Rhodinol und erklären beide für verschieden. Es muß auch hier vorweg erwähnt werden, daß das Rhodinol Barbiers ein Gemenge von l-Citronellol und Geraniol ist, allerdings wiegt hier gewöhnlich Geraniol vor, wie schon aus den Analysen und aus den Oxydationen zu $C_{10}H_{16}O$ bzw. $C_{10}H_{16}O_2$ hervorgeht. Auch die Darstellung dieses Rhodinols von seiten Barbiers usw. spricht schon gegen dessen Einheitlichkeit, da auch hier im wesentlichen nur fraktionierte Destillation usw. angewendet wurde.

Noch in demselben Jahre 1894 (J. pr. **50**, II, 472) erscheint eine Arbeit von A. Hesse über die alkoholischen Bestandteile der Geraniumöle (*Pel. odor.*) und des Rosenöls. Während alle bisherigen Forscher, sowohl Eckart, als auch Markownikow und Barbier bei der Isolierung ihres vermeintlichen neuen Alkohols Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ bzw. Roseol $C_{10}H_{20}O$ sich im wesentlichen auf fraktionierte Destillation beschränkten, gibt Hesse einen neuen Weg zur Trennung und Isolierung an; allerdings gestattet dieser Weg zunächst nur alkoholische Bestandteile im allgemeinen von anderen Verbindungen zu trennen. Schon mehrere Jahre vorher hatte besonders Haller beim Kampfol die Anwendung von Phtalsäureanhydrid bzw. Kampfersäureanhydrid zur Darstellung von sauren Estern empfohlen. Erhitzt man diese Anhydride mit Alkoholen, so bilden sich unter gewissen Umständen die sauren Ester; diese sauren Ester sind nun für die Terpenchemie insofern von großer Bedeutung geworden, als sie gestatten durch Behandlung mit alkalischen Lösungen die Alkoholsäuren in wäßrige Lösung zu bringen, während die anderen Beimengungen durch Ausätherung entfernt werden können. Es gelang nun Hesse durch Benutzung dieses Ver-

fahrens aus dem Geraniumöl einen Alkohol zu isolieren, welchen er ebenfalls für verschieden vom Geraniol erklärt, welcher optisch aktiv ist und für den HESSE als wahrscheinliche Formel: $C_{10}H_{18}O$ vorschlägt, jedoch läßt er diese Frage noch offen, da sich die Analysen sehr der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ nähern; für diesen Alkohol, den HESSE auch im Rosenöl konstatierte, schlägt dieser Forscher den Namen Reuniol vor. Es sei bemerkt, daß diese Lücke, welche in bezug auf die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ vorliegt, alsdann WALLACH und NASCHOLD im Jahre 1896 ausfüllten (C. **96**, I, 809), indem sie feststellten, daß das Reuniol HESSES als Hauptbestandteil eine Verbindung $C_{10}H_{20}O$ enthält. Sie führen gleichzeitig ein neues Verfahren ein, das Geraniol, welches allen diesen nicht einheitlichen Verbindungen beigemengt ist, durch 6—8 stündiges Erhitzen auf 200—240° zu entfernen; vgl. HESSE (J. pr. II, **53**, 238).

Aus dem Jahre 1896 stammt alsdann eine Publikation von ERDMANN und HUTH (J. pr. II, **53**, 42). Diese Forscher beschäftigen sich ebenfalls mit der Untersuchung der Geranium- (*Pel. odor.*) und Rosenöle. Sie sind der Meinung, daß das Rhodinol ECKARTS und BARBIERS, welches die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ hat, existiere und daß das Reuniol HESSES dieses nicht ganz reine Rhodinol sei. Als ganz neues Derivat wird ein bei 83—84° schmelzendes Diphenylurethan angegeben; ich schicke voraus, daß dieses Diphenylurethan sich als ein Derivat des Geraniols herausgestellt hat und zu dessen Identifizierung sehr geeignet erscheint. Die Ansichten dieser Forscher, welche das Rhodinol für einheitlich halten, wurde alsbald widerlegt.

Während diese Untersuchungen über das Rhodinol von ECKART, über das Roseol von MARKOWNIKOW, über das Rhodinol von BARBIER, über das Reuniol von HESSE und schließlich über das Rhodinol und Reuniol von ERDMANN und HUTH ausgeführt wurden, konnte im Laboratorium von SCH. u. Co. besonders durch BERTRAM und GILDEMEISTER (SCH. **94**, II, 203; J. pr. II, **49**, 185; SCH. **94**, II, 23 und SCH. **95**, I, 37) nachgewiesen werden, daß diese Rhodinole, das Roseol und Reuniol sämtlich Geraniol $C_{10}H_{18}O$ enthalten, welches durch die gut kristallisierende Chlorcalciumverbindung abgetrennt und aus dieser durch Zersetzung mit Wasser zurückgewonnen werden konnte. Es war dies eine äußerst wichtige Entdeckung und damit dargetan, daß alle diese Verbindungen keine einheitlichen Substanzen waren, sondern daß außer Geraniol $C_{10}H_{18}O$ noch andere Moleküle vorhanden sein mußten. Im Jahre 1896 war die Sachlage demnach eine derartige, daß alle oben erwähnten Forscher an ihrem Rhodinol, Roseol und Reuniol mehr oder weniger festhielten, erschüttert war jedoch die Annahme dieser Verbindungen als reine durch die Untersuchungen BERTRAMS und GILDEMEISTERS, nachdem auch TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2708) im Jahre 1893 festgestellt hatten, daß das Rhodinal usw. im wesentlichen Geranial usw. sei. Vor dem Jahre 1896 kannte man aber noch nicht jenen Bestandteil, welcher dem Geraniol in sämtlichen oben erwähnten angeblich reinen Produkten beigemengt war.

Es erschien nunmehr im Jahre 1896 (B. **29**, 903) eine Abhandlung

von TIEMANN und SCHMIDT über die Verbindungen der Citronellalreihe; in ihr wird die Herstellung des Citronellols, des zum Citronellal gehörigen Alkohols, verbessert angegeben, wie oben erwähnt. Diesem hierbei entstehenden Alkohol konnte kein fremder Alkohol mehr beigemengt sein, höchstens noch unverändertes Citronellal und ev. Kondensationsprodukte. Durch die Reinigung über das phtalestersaure Natriumsalz gelang es TIEMANN und SCHMIDT ein reines rechtsdrehendes ($[\alpha]_D = +4^0\,0'$) Citronellol zu erhalten. Man war nunmehr imstande an diesem reinen Citronellol $C_{10}H_{20}O$ die Eigenschaften dieses Alkohols zu studieren. Es kam besonders darauf an das Citronellol neben dem Geraniol qualitativ und quantitativ nachzuweisen; das Geraniol selbst konnte man ja, wie wir wissen, nach dem Chlorcalciumverfahren abscheiden. Einen Fingerzeig für die Darstellung und Abtrennung des Citronellols gaben die bis zum Jahre 1896 bekannten Darstellungsweisen des Rhodinols, soweit sie sich nicht auf einfache Reinigung durch fraktionierte Destillation oder durch das Acetat hindurch ergaben. HESSE hatte sein Reuniol durch Erhitzen mit Kampfersäureanhydrid gewonnen, wie oben erwähnt wurde. BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 530 und 673) geben 1896 an, daß das Geraniol bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140—160° keinen Ester liefert, sondern daß dasselbe dabei zersetzt wird; dagegen konnten diese Forscher aus dem Geraniumöl (*Pel. odor.*) und aus dem Rosenöl einen Benzoesäureester auf diese Weise isolieren, der einen Alkohol von der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ enthielt. Aus dem Jahre 1896 stammt auch die Angabe WALLACHS, welcher beigemengtes Geraniol durch Erhitzen mit Wasser auf 200—240° zerstört, während Citronellol unverändert bleibt.

Zweifellos wurde durch das Verfahren HESSES gleichzeitig anwesendes Geraniol teilweise zerstört, wenn es auch nicht gelang dasselbe ganz zu entfernen; das WALLACHsche Verfahren gestattet bei hinlänglichem Erhitzen das Geraniol ganz zu vernichten; ebenso kann nach BARBIER und BOUVEAULT (a. a. O.) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140—160° Geraniol zerstört werden. TIEMANN und SCHMIDT geben nun an, daß es gelingt, das Geraniol durch Einwirkung starker chemischer Agentien zu entfernen, während das Citronellol beständiger ist. Erhitzt man demnach ein Gemenge von Geraniol und Citronellol mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid, so löst sich letzteres gegen 150° auf. Erwärmt man nunmehr diese klare Lösung auf 200°, so zersetzt sich das Geraniol unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Vollständig ist die Zersetzung nach Verlauf von 2 Stunden. Das Citronellol verhält sich dagegen anders; es werden keine Kohlenwasserstoffe gebildet, sondern hauptsächlich die Phtalestersäure. Diese kann durch Auflösen in verdünnter Lauge und Ausäthern von den beigemengten Bestandteilen getrennt werden. Durch Verseifen mit starker Kalilauge kann das Citronellol gewonnen werden. Diese Methode ist jedoch nicht anwendbar, wenn ein Öl nur wenige Prozente Citronellol enthält. Dasselbe gilt von dem Verfahren von BARBIER und BOUVEAULT mit Benzoylchlorid. Es bleibt demnach nur das

WALLACHsche Verfahren übrig, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß bei seiner Anwendung die optische Aktivität des Citronellols leidet.

TIEMANN und SCHMIDT haben nunmehr in der oben erwähnten Abhandlung im Jahre 1896 ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet auch einen geringen Citronellolgehalt im Geraniol nachzuweisen. In ein auf -10^0 abgekühltes Gemisch aus 60 Teilen PCl_3 und 100 Teilen absoluten Äthers wird eine stark gekühlte Lösung von 100 Teilen der zu prüfenden Alkohole in 100 Teilen absoluten Äthers in kleinen Portionen so eingetragen, daß die Temperatur unter 0^0 bleibt. Das Gemisch bleibt 4—5 Tage bei Zimmertemperatur stehen; man gießt alsdann in Eiswasser und wäscht die sich abscheidende Ätherschicht mehrere Male mit Eiswasser. Der Äther enthält eine in ihrer Zusammensetzung unbekannte chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure, welche ihm durch verdünnte Natronlauge entzogen wird. Das Geraniol bildet eine ähnliche Säure nicht. Das Citronellol wird nun seinerseits abgeschieden, indem man zur wäßrigen Lösung starke Alkalilauge hinzusetzt, verseift und mit Wasserdampf übertreibt. Auf drei Moleküle Alkohol werden zwei Moleküle PCl_3 verwendet. Dieses Verfahren gestattet auch das aus dem Citronellal durch Reduktion gewonnene Citronellol schnellstens abzuscheiden.

A. a. O. S. 922 geben TIEMANN und SCHMIDT alsdann an, daß es ihnen gelungen sei aus dem Rosenöl und verschiedenen Geraniumölen (*Pel. odor.*) das Citronellol zu isolieren; je nach dem Ausgangsmaterial unterscheidet es sich nur durch verschieden starke Linksdrehung, während das aus dem Citronellal gewonnene Citronellol ca. 4^0 nach rechts dreht. So wurde aus dem Rosenöl ein l-Citronellol isoliert, welches $4^0\ 20'$ nach links dreht, dasjenige aus dem spanischen Geraniumöl dreht $-1^0\ 12'$, das aus dem afrikanischen $-1^0\ 20'$, das aus dem Reunionöl $-2^0\ 15'$. Hieraus ergibt sich, daß in diesen verschiedenen Ölen zum Teil razemisches Citronellol vorhanden ist. Mit diesen Darlegungen war aber auch fernerhin im Jahre 1896 dargetan, daß sowohl das Rhodinol oben genannter Forscher, als auch das Reuniol und Roseol, Citronellol enthalten und zwar hauptsächlich in der l-Modifikation, der Gehalt an Geraniol war für diese Präparate bereits vorher erwiesen. An die Darstellung des Citronellols aus dem Citronellal durch Reduktion nach TIEMANN und SCHMIDT schließt sich das Verfahren von H. ERDMANN (J. pr. II, **56**, 38) an. 50 ccm Citronellaldehyd werden mit 50 ccm absoluten Alkohols auf -5^0 abgekühlt, alsdann 10 ccm einer Mischung von gleichem Volumen Eisessig und absolutem Alkohol hinzugelassen, schließlich 350 g 9 %iges Natriumamalgam auf einmal hinzugesetzt. Hierbei findet unter 0^0 keine Wasserstoffentwicklung statt. Indem man von der Essigsäure-Alkoholmischung allmählich weitere Mengen hinzusetzt und stets schwach sauer hält, wozu in der Stunde etwa 40 ccm Essigsäure-Alkohol notwendig sind, ist die ganze Operation in ungefähr 4 Stunden beendet. Man läßt ca. 12 Stunden stehen, trennt vom Quecksilber und destilliert mit Wasserdampf. Es werden ca. 36 ccm Destillat erhalten.

In der Folgezeit hat sich herausgestellt, daß das l-Citronellol

häufiger in der Natur vorkommt, als man bis dahin angenommen hatte; zahlreiche weitere Derivate wurden hergestellt, von welchen zunächst nur jene Erwähnung finden sollen, welche auf die Isolierung Bezug haben.

Hauptsächlich setzten BARBIER und seine Mitarbeiter die Untersuchungen fort. Bis in die letzte Zeit hinein, besonders noch kurz nach 1896, schaffen sie neues Material herbei, aus welchem hervorgehen soll, daß ihr Rhodinol mit dem Citronellol nicht identisch ist (C. r. **122**, 673 und C. **96**, I, 922); sie untersuchen ihr Rhodinal und ihre Rhodinsäure; vgl. ferner BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 795 bzw. C. **96**, I, 995). Im Jahre 1900 (Bl. III, **23**, 458 bzw. C. **1900**, II, 95) behauptet BOUVEAULT nochmals, daß Rhodinol und Citronellol verschieden sind.

In bezug auf die synthetische Darstellung ist die Synthese von TIEMANN (B. **31**, 2899 und **31**, 818) zu erwähnen, welche, wie wir späterhin ausführlich berichten werden, von der Geraniumsäure ausgeht. BOUVEAULT und GOURMAND stellen das Citronellol ebenfalls synthetisch dar, indem sie sich an das Verfahren TIEMANNS anlehnen (C. r. **138** [1904], 1699). Diese Forscher gehen auch von der Geraniumsäure aus, reduzieren dieselbe zur Dihydrogeranium- oder Citronellsäure, stellen hieraus den Äthylester dar und reduzieren diesen mit Natrium und Alkohol nach dem Verfahren von BOUVEAULT und BLANC (C. r. **136** [1903], 1676; **137** [1903], 60). BOUVEAULT nennt nach wie vor den im Rosen- und Geraniumöl (*Pel. odor.*) vorkommenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ Rhodinol im Gegensatz zum Citronellol $C_{10}H_{20}O$, welches durch Reduktion aus dem Citronellal gewonnen wird. Während früher also für das Rhodinol die Formel $C_{10}H_{18}O$ angenommen wurde, nimmt dieser Forscher nunmehr diesen Namen für den in diesen Ölen vorhandenen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ in Anspruch. BOUVEAULT gibt dem Rhodinol obige Terpinolen-Citronellolformel, während er für das Citronellol die Limonen-Citronellolformel annimmt (vgl. Bl. III, **23** [1900], 458). SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 122) prüfen diese Ansicht nach und stellen den Brenztraubensäureester, sowie dessen Semicarbazon aus beiden Alkoholen dar. Aus den übereinstimmenden Schmelzpunkten schließen sie, daß beide Alkohole identisch sind. Weiter unten wird auseinandergesetzt werden, daß beide Modifikationen nebeneinander vorkommen und sicher sehr leicht besonders bei Gegenwart geringer Menge Säuren ineinander übergehen können.

Es sei noch erwähnt, daß ERDMANN und HUTH im Jahre 1897 (J. pr. II, **56**, 1) dabei bleiben, daß im Rosenöl Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ vorhanden sei, daß das Citronellol nur konservierend wirke; sie stellen verschiedene Derivate her, welche jedoch hauptsächlich Geraniolabkömmlinge sein dürften.

Von großem Interesse sind die Arbeiten über die Trennung von Geraniol und Citronellol, sowie über verschiedene Derivate derselben, welche von FLATAU und LABBÉ ausgeführt wurden. Im Jahre 1898 (C. r. **126**, 1725 und Bl. III, **19**, 633 bzw. C. **98**, II, 299) geben FLATAU und LABBÉ eine Methode zur Trennung von Geraniol und Citronellol an; sie stellen die Phtalsäureester her. Diese Ester werden bei 20—25°

in Ligroin gelöst, auf -5^0 abgekühlt; hierbei scheidet sich fester Geranylphtalsäureester aus, während der Citronellylphtalsäureester in Lösung bleibt. Dieselben Forscher geben im Jahre 1898 (Bl. **19**, 635 bzw. C. **1898**, II, 482) an, daß diese Trennungsmethode keine quantitative und absolute sei; wahrscheinlich sei der Gehalt an Geraniol etwas größer. Zur Ausführung des ganzen Verfahrens sei noch angegeben, daß das zu untersuchende ätherische Öl zunächst verseift und alsdann im Vakuum fraktioniert wird. Die Fraktion $Sdp._{30} = 120—140^0$ wird mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid und dem gleichen Volumen Benzol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Zusatz von Soda löst man in Wasser, äthert aus, zersetzt die wäßrige Lösung mit Salzsäure, wodurch die freien sauren Phtalsäureester abgeschieden werden, alsdann löst man, wie oben angegeben, diese in Petroläther usw. Vgl. über diese Trennungsmethode Sch. **1898**, II, 67. Letztere geben an, daß sich die Methode zur Reindarstellung des Geraniols gut eignet; das Verfahren lieferte ebenso reines Geraniol wie das Chlorcalciumverfahren, jedoch könnte man nicht auf diese Weise reines Citronellol darstellen, sondern dieses enthält stets mehr oder weniger Geraniol beigemengt, ein Umstand, der seinen Grund darin hat, daß die Geranylphtalestersäure in Ligroin bei -5^0 wohl schwer löslich, aber nicht absolut unlöslich ist. Aus diesem Grunde eignet sich das Verfahren auch nicht zur quantitativen Trennung von Geraniol und Citronellol, so daß die von diesen Forschern angegebenen prozentischen Zahlen dieser Alkohole mit Vorsicht aufzunehmen sind; vgl. auch eine frühere Arbeit von Flatau und Labbé aus dem Jahre 1898 (Bl. **19**, 83 bzw. C. **1898**, I, 463). Ferner liegt eine Notiz von Flatau und Labbé vor im D. R. P. 101549 (C. **99**, I, 1094) und ein Zusatz zu dem Patent aus dem Jahre 1900 (vgl. C. **1900**, I, 882); sie betrifft ebenfalls die Trennung von Geraniol und Citronellol; die Kristallisation der Geranylphtalestersäure wird durch Hineinwerfen eines Kristalls bzw. durch sofortiges Hinzufügen eines solchen zu dem öligen Gemisch der Ester bewirkt. — Labbé studierte alsdann die Einwirkung des Natriumbisulfits auf Citronellol (C. **1900**, I, 258); Natriumbisulfit lagert sich an die doppelte Bindung an, indem bei achtstündigem Kochen des Citronellols mit Bisulfit ein Salz von der Bruttoformel $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ entsteht, das sich als leicht löslich in Wasser erwies.

Eine weitere Darstellung und Gewinnung des Citronellols müssen wir erwähnen; Bouveault (Bl. III, **29** [1903], 1046) stellt aus dem Geraniumsäurenitril mit Natrium und Alkohol die Base Rhodinamin $C_{10}H_{19}NH_2$ her. Aus diesem Rhodinamin läßt sich mit salpetriger Säure ein inaktives Citronellol gewinnen.

Die quantitative Citronellolbestimmung kann mittels Ameisensäure ausgeführt werden. Auf diese Weise ist das l-Citronellol zuerst von Walbaum und Stephan im deutschen Rosenöl nachgewiesen worden (B. **33** [1900], 2306). Das Geraniol ist, wie wir oben gezeigt haben, gegen Säuren und sonstige Reagentien empfindlicher und wird durch Erwärmen mit konz. Ameisensäure in Terpene verwandelt, während das Citronellol hierbei acyliert

wird. Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 81) geben an, daß man den Gesamtgehalt an Geraniol und Citronellol durch Acetylierung bestimmen kann, indem man mit Essigsäureanhydrid kocht; die Citronellolbestimmung geschieht alsdann durch Formylierung, indem man auf 1 Vol. Öl 2 Vol. 100%iger Ameisensäure nimmt und das Gemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt: das Geraniol wird unter Umwandlung in Terpene zerstört, die überschüssige Säure stumpft man ab und bestimmt den gebildeten Citronellylester durch Verseifung.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß Wallach durch Aufspaltung des Menthonitrils usw. einen aliphatischen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ erhalten hat (vgl. A. **278** [1894], 316 und **296** [1897], 129), welcher dem Citronellol äußerst ähnlich ist, jedoch, wie wir bei den Derivaten des Menthons sehen werden, einen geringen Konstitutionsunterschied von demselben besitzt.

Schließlich kann Citronellol durch Oxydation zum Citronellal nachgewiesen werden. Gerade diese Oxydation, welche Eckart, Barbier usw. beim Rhodinol ausführten, wobei sie einen Aldehyd, den sie Rhodinal nannten, erhielten, hat lange zur Verdunkelung des wahren Sachverhalts beigetragen, indem sie hierbei ein Gemisch von Citral (Geranial) $C_{10}H_{16}O$ mit mehr oder weniger Citronellal $C_{10}H_{18}O$ erhielten. Dieses Gemenge zeigte von Citral abweichende Eigenschaften, weshalb man das Rhodinal annahm. Erst Döbner lehrte 1894 (B. **27**, 354 und 2026) ein Kondensationsprodukt aus Citral und β-Naphtylamin sowie Brenztraubensäure, aus Citronellal und den genannten beiden Körpern kennen; es bildete sich hierbei die α-Citryl- bzw. α-Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure. Die beiden Säuren lassen sich trennen und besitzen einen charakteristischen Schmelzpunkt. Auf diese Weise kann man Geraniol und Citronellol nebeneinander nachweisen, wenn dies Verfahren auch kein absolut quantitatives ist.

Fassen wir die Darstellungs- und Trennungsmethoden des Citronellols zusammen und stellen wir den gegenwärtigen Stand der Gewinnungsarten dieses Alkohols fest, so müssen wir zwei Ausgangsmaterialien auseinanderhalten. Einmal läßt sich das Citronellol aus dem Citronellal herstellen, indem wir vom Citronellal selbst ausgehen und dieses reduzieren; das Citronellal ist aber alkalischen Reagentien gegenüber empfindlich, so daß entschieden die von Tiemann und Schmidt gegebene Darstellungsmethode (s. oben), die Reduktion von Citronellal in absolutem Alkohol mit Natrium und Eisessig, vorzuziehen ist; oder aber wir gehen vom Citronellal aus, stellen das Oxim dar, reduzieren das Oxim zum Amin und gewinnen aus dieser Base durch Behandlung mit salpetriger Säure das Citronellol. Dieselbe Base können wir nach Bouveault auch durch Reduktion des Geraniumsäurenitrils erhalten, indem hierbei einmal die Nitrilgruppe, alsdann aber auch die dieser benachbart stehende doppelte Bindung reduziert wird. Schließlich brauchen wir nicht vom Citronellal auszugehen, sondern können es von der Citronellsäure aus tun. Diese letztere ist wiederum entweder aus dem Citronellal durch Oxydation oder aus dem Citronellaloxim über das Nitril durch Verseifen oder aber durch Reduktion der Geraniumsäure zu gewinnen. Aus dem Äthylester

der Citronellsäure gewinnen Bouveault und Gourmand durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Citronellol. Alle diese Darstellungsweisen des Citronellols sind synthetische, so daß man auf diese Weise entweder i-Citronellol oder aber aus dem aktiven Citronellal die aktive Modifikation erhält.

Das zweite wichtige Verfahren zur Darstellung dieses Alkohols geht von ätherischen Ölen aus, in denen sich das Citronellol findet; am meisten dürfte sein Vorkommen in freiem Zustande sich auf das Rosenöl und auf die Geraniumöle (*Pel. odor.*) beschränken. Die quantitative Bestimmung haben wir bereits erwähnt. Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 81) geben an, daß sich im bulgarischen Rosenöl ein Gesamtgehalt an Geraniol und Citronellol von 66—74 %, ausnahmsweise bis 76 % findet, daß der Citronellolgehalt 26—37 %, meist 30—33 % beträgt. In den Geraniumölen findet sich natürlich weniger Citronellol. Tiemann und Schmidt (B. **29**, 924) geben einige Daten über das Vorkommen, so z. B. enthält spanisches Geraniumöl 70 % Alkohole, welche zu 65 % aus Geraniol und zu 35 % aus einem Gemisch von d- und l-Citronellol, in welchem die l-Konfiguration etwas überwiegt, bestehen. Von der Abscheidung des Citronellols aus diesen Ölen gilt dasselbe, wie von der Gewinnung und Abscheidung dieses Alkohols aus dem Citronellal usw.; nur liegen die Verhältnisse hier wegen der gleichzeitigen Gegenwart des Geraniols komplizierter. Bei der synthetischen Gewinnung ist es am vorteilhaftesten den Alkohol nach dem Phtalestersäureverfahren zu reinigen, da keine weiteren Alkohole zugegen sind. Bei der Abscheidung aus einem der obigen ätherischen Öle, in denen also gleichzeitig Geraniol zugegen ist, verfährt man am besten so, daß man das Geraniol zerstört, indem man also entweder mit Phtalsäureanhydrid mehrere Stunden auf 200° erhitzt oder nach Barbier und Bouveault mit Benzoylchlorid bei ca. 140—160° längere Zeit kocht, oder aber indem man nach Wallach 6—8 Stunden hindurch auf 240—250° erwärmt. Man erhält hierbei alsdann entweder den sauren Phtalsäureester oder den Benzoesäureester des Citronellols oder schließlich das Citronellol selbst. Die beiden ersten Verfahren lassen sich aber nicht anwenden, wenn das Ausgangsmaterial nur wenige Prozente Citronellol enthält. Aus diesem Grunde wendet man alsdann entweder das Verfahren von Tiemann und Schmidt an, welche eine gechlorte Citronellylphosphorigestersäure darstellen und aus dieser durch Verseifung das reine Citronellol gewinnen, oder aber man stellt nach Sch. u. Co. durch Formylierung mit konz. Ameisensäure das Citronellylformiat dar, indem gleichzeitig das Geraniol zerstört wird; aus diesem Ester kann man durch Verseifung das reine Citronellol gewinnen. Schließlich geht das Verfahren von Flatau und Labbé ebenfalls von den Phtalsäureestern aus, indem die Geranylphtalestersäure bei $-5°$ sich aus Petroläther kristallisiert abscheidet, die Citronellylverbindung dagegen gelöst bleibt; jedoch erhält man auf diese Weise kein ganz reines Citronellol. Nach diesen Erörterungen dürfte sich bei quantitativen Bestimmungen die Darstellung und Abscheidung durch das Formiat hindurch als das am meisten zu Empfehlende erweisen.

Geht man bei der Gewinnung des Citronellols von den genannten ätherischen Ölen aus, so erhält man im Gegensatz zu dem synthetischen, welches bisher besonders rechtsdrehend oder inaktiv erhalten wurde, in diesem Falle die linksdrehende Modifikation. Wir erkennen, daß die Ausarbeitung dieser Methoden über ein Jahrzehnt erfordert hat, daß auch heute noch französische Forscher der Ansicht sind, daß das synthetische und das aus ätherischen Ölen abgeschiedene Citronellol chemisch verschiedene Verbindungen sind; allerdings ist der Unterschied nur ein geringer, da es sich entweder um die Terpinolen- oder Limonenmodifikation handelt. Die Wahrheit dürfte auch hier in der Mitte liegen, denn wahrscheinlich kommen beide Modifikationen nebeneinander vor; allerdings scheint der Limonentypus häufiger vertreten zu sein. Weitere eingehende Untersuchungen müssen diese Frage vollständig entscheiden. Eng hing, wie wir ferner sahen, die Entwicklung der Darstellung und Abscheidung des Citronellols mit jener des Geraniols zusammen; wir werden noch mehrfach Gelegenheit haben darauf zurückzukommen, wie die Entwicklung der Geraniolchemie auch dem Citronellol sofort zugute kam. Nicht ausgeschlossen ist es, daß es gelingen wird das Citronellol sowohl synthetisch in besserer Ausbeute, als auch in kürzerer Zeit aus den ätherischen Ölen zu gewinnen.

Physik. Eig. des Citronellols. Dodge (Am. **456** und B. **23** [1890], Ref. 175) gibt an, daß er durch Reduktion aus dem Citronellal einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vom Sdp. 225—230° gewonnen habe; er reagiert nicht mit Phenylhydrazin, entfärbt Bromlösung und besitzt einen angenehmen Rosengeruch. Mit Essigsäureanhydrid geht er eine Verbindung ein. Außerdem führt Dodge an, daß das Citronellöl eine bei 222° siedende sirupartige Flüssigkeit vom Volumgewicht $d_{26,5} = 0,8741$ enthält, einen dem Citronellaalkohol ähnlichen Geruch besitzt, Analyse annähernd auf $C_{10}H_{20}O$ stimmend. Diese Angaben der physikalischen Daten von seiten Dodges sind keine für das reine Citronellol gültigen, da der durch Reduktion erhaltene Alkohol nicht irgendwie gereinigt ist. Aus demselben Grunde können wir die von Eckart (a. a. O.) angegebenen Daten über Rhodinol übergehen.

Markownikow und Reformatzky geben für das Roseol, welches ziemlich reines l-Citronellol darstellt, an (J. pr. II, **48**, 299): Sdp. 224,7 (kor.) bei 759 mm Druck; farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit einem an Geraniumöl erinnernden Geruch; $d_{20/20} = 0,87846$ und $d_{20/4} = 0,87498$; $n_D = 1,47018$; $n_{Ha} = 1,46742$; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion $R_a = 49,48$, $C_{10}H_{20}O$ mit einer doppelten Bindung erfordert 49,26; der Alkohol ist linksdrehend (vgl. auch *Ж.* **1894**, 197).

Nach Tiemann und Schmidt hat das aus dem Citronellal durch Reduktion gewonnene Citronellol, nachdem es nach dem Phtalestersäureverfahren gereinigt war, folgende Eigenschaften: $Sdp._{17} = 117—118°$; $d_{17,5} = 0,8565$; Pol. $[\alpha]_D = +4° 0'$ bei 17,5°; $n_D = 1,45659$; M.R. gef. 49,57, ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 49,26. Geruch dem Geraniol sehr ähnlich, nur etwas voller und süßlicher. Dieselben Forscher fanden für Citronellol aus Rosenöl (a. a. O. S. 329): Pol. 4° 20′ nach links; $Sdp._{15} = 113—114°$;

$d_{20} = 0{,}8612$; $n_D = 1{,}45789$; M.R. gef. 49,43, ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 49,26. Dieselben Forscher gaben für das Citronellol aus spanischem Geraniumöl an: Pol. im 1 dcm-Rohr $-1^0\,12'$, für solches aus afrikanischem Geraniumöl $-1^0\,20'$; für das aus dem Reuniol HESSES dargestellte Citronellol $-2^0\,15'$.

Die Angaben von BARBIER und seinen Mitarbeitern über Rhodinol sind füglich ebenfalls nicht für reines Citronellol anzunehmen; vgl. auch die Daten HESSES über Reuniol (a. a. O.), welche sich ebenfalls auf ein an Citronellol reiches Gemisch von Geraniol und Citronellol beziehen.

WALLACH und NASCHOLD (Gött. Wissensch. **1896**, 3 und C. **1896**, I, 809) geben an, daß das Reuniol HESSES, nachdem es durch Erhitzen mit Wasser auf 240—250° von Geraniol befreit ist, folgende Daten liefert: Sdp.$_{13}$ = 114 bis 115°; $d_{22} = 0{,}856$; $n_{D_{22}} = 1{,}45609$; $\alpha_D = -1^0\,40'$. Ein nach demselben Verfahren von SCH. u. Co. dargestelltes Citronellol aus Geraniumöl lieferte (SCH. **1898**, I, 62) ein Citronellol von folgenden Eigenschaften: Sdp.$_{764,5}$ = 225 bis 226°; $d_{15,}$ = 0,862; Pol. $-1^0\,40'$ (im 100 mm Rohr); $n_{D_{22}} = 1{,}45611$; wasserhelles Öl von lieblichem Rosengeruch.

Ein nach dem Formylierungsverfahren dargestelltes Citronellol aus Rosenöl wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1900**, II, 56) mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.$_{12}$ = 112—120°; $d_{15} = 0{,}870$; Pol. $-4^0\,30'$; wir erkennen, daß ein sehr stark linksdrehendes Citronellol vorliegt.

Auch aus dem Citronellöl wurde das Citronellol gewonnen. DODGE (a. a. O.) gibt nur sein Vorkommen in dem Öl an, FLATAU und LABBÉ (C. r. **126** [1898], 1726) wollen nach ihrer Trennungsmethode 6% Citronellol daraus erhalten haben. SCH. u. Co. (SCH. **1902**, I, 14) geben an, daß im Ceylon-Citronellöl kein Citronellol nachgewiesen werden konnte, dagegen im Java-Citronellöl. Das nach dem Phtalsäureanhydridverfahren durch Zerstörung des Geraniols dargestellte Citronellol hatte $d_{15} = 0{,}866$; $\alpha_D = +1^0\,45'$. Wir begegnen hierbei zum ersten Mal einem rechtsdrehenden Citronellol, welches in der Natur vorkommt; für auf verschiedene Weise gewonnenes Citronellol stellen SCH. u. Co. folgende Tabelle zusammen:

Citronellol.

	Siedepunkt	$d_{15°}$	α_D	$n_{D_{22°}}$	Schmelzpunkt des Ag-Salzes des Phtalesters
aus Java-Citronellöl	109° (7 mm)	0,8619	+ 2° 32′	1,45671	125—126°
	103° (5 mm)	0,8604	+ 2° 13′	1,45651	
	103° (5 mm)	0,8629	+ 2° 7′	1,45791	
aus Geraniumöl	225—226° (764 mm)	0,862	− 1° 40′	1,45611	125,5—126,5°
	114—115° (12—13 mm)	0,856 bei 22°	− 1° 40′	1,45609	

Aus den physikalischen Daten sehen wir, daß das Citronellol spezifisch leichter ist als die übrigen olefinischen Kampferarten, ein Umstand, der durch die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ hervorgerufen wird; Linalool und Geraniol, beide $C_{10}H_{18}O$, sind sowohl spez. schwerer, als auch haben sie einen höheren Brechungsexponenten. Die Polarisation des Citronellos ist ebenfalls schwach, aus dem im Rosenöl und Geraniumöl natürlichvorkommenden wird linksdrehendes Citronellol gewonnen, aus dem Citronellöl rechtsdrehendes, welches aber ebenfalls etwas razemisches Citronellol enthalten muß, da es nur halb so stark nach rechts dreht wie das aus dem Citronellal synthetisch hergestellte.

Chem. Eig. des Citronellols. Dasselbe, was über die physikalischen Eigenschaften des Citronellols betreffend die Reinheit des Materials, an dem man die betreffenden Bestimmungen vornahm, erwähnt wurde, gilt auch von den chemischen Reaktionen; vielfach sind die Umsetzungen mit dem Rhodinol, Roseol, Reuniol vorgenommen worden, mit Verbindungen, von denen wir wissen, daß sie neben Citronellol hauptsächlich Geraniol enthalten. Daher dürften die aus den genannten Präparaten hergestellten Derivate oft Gemenge gewesen sein; anders liegen die Verhältnisse mit dem besonders gereinigten aktiven oder mit dem inaktiven Citronellol. Im folgenden wird deswegen das Ausgangsmaterial stets angegeben werden.

Dihydrocitronellol $C_{10}H_{22}O$. Reduziert wurde das Citronellol von Haller und Martine (C. r. **140** [1905], 1303) nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens (also mittels reduzierten Nickels): sie erhielten dabei ein Dihydrocitronellol vom Sdp.$_{15}$ 109—111°. Der daraus dargestellte Brenztraubensäureester siedete unter 13 mm Druck bei 144—146° und lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 124—125°. — Das Dihydrocitronellol wurde ferner von Bouveault und Blanc (Bl. III, **31** [1904], 1208) auf andere Weise gewonnen, indem sie den β-Isohexylcrotonsäureester mit Natrium und Alkohol reduzierten: Formel $C_{10}H_{22}O$; $d_{4°} = 0{,}849$; Sdp.$_{15} = 118°$, Brenztraubensäureester Sdp.$_{13} = 140—145°$; dessen Semicarbazon Smp. 124°. — Eine Reduktion mit Jodwasserstoff wurde von Markownikow und Reformatzky (a. a. O. S. 308) ausgeführt. Auf diese Weise gewannen sie den

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$. Darstellung: 5 g Roseol in drei Röhren wurden mit 30—40 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure während 12 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der in der üblichen Weise gereinigte, schließlich über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff hatte folgende Eig.: Sdp.: 158—160° (kor. B. = 745 mm); hauptsächlich bei 158—159°, farblose, geruchlose Flüssigkeit, die sich mit Bromdämpfen sofort färbt. Analyse: $C_{10}H_{22}$; Dampfdichte = 4,91; Volumg. $d_{0°} = 0{,}77003$, $d_{20°} = 0{,}75504$. Wenn keine Umlagerung stattgehabt hat, so dürfte diesem Kohlenwasserstoff die Konstitution eines dimethylierten Oktans zukommen.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH_3.$$

Halogenen sowie Halogenwasserstoff gegenüber erweist sich das Citronellol als ungesättigte Verbindung, indem Dodge angibt, daß Bromlösung

sofort entfärbt wird. MARKOWNIKOW und REFORMATZKY (a. a. O. S. 303) stellen genaue Versuche darüber an, wieviel Brom vom Citronellol absorbiert wird. Zu diesem Zweck wurde eine abgewogene Menge Substanz in Chloroform gelöst und die Bromlösung tropfenweise hinzugesetzt. Die Entfärbung des Broms ging zuerst sehr schnell vor sich, sobald diese nachläßt (nach ca. 2 Minuten), wird sofort ein bedeutender Überschuß an Brom hinzugefügt und mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitriert. Es ergab sich nun, daß auf ein Molekül $C_{10}H_{20}O$ ca. 3 Atome Brom verbraucht wurden, so daß demnach 2 Atome durch die doppelte Bindung absorbiert wurden, während das dritte nach Ansicht genannter Forscher substituierend gewirkt hat. Da jedoch der Versuch mit Roseol (Citronellol + Geraniol) vorgenommen wurde, so ist es wahrscheinlich, daß das Geraniol mit seinen zwei doppelten Bindungen den Mehrverbrauch an Brom bewirkt hat. Über das Dibromcitronellol und dessen Derivate vgl. auch FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 86).

Wie im allgemeinen gegen alle Reagentien unempfindlicher als das Geraniol, erweist sich das Citronellol auch den wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren gegenüber ziemlich beständig; durch konzentrierte Salzsäure wird die OH-Gruppe namentlich in der Wärme durch Chlor ersetzt, indem allerdings gleichzeitig HCl teilweise durch die doppelte Bindung absorbiert wird. Durch Kochen mit Alkalien wird dieses addierte HCl wieder abgespalten, so daß alsdann das Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ zurückgebildet wird; bei Zuhilfenahme der Einwirkung der Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung, wird aber auch das Chlor teilweise entweder durch OH oder OC_2H_5 substituiert. In Eisessiglösung nimmt Citronellol HCl, HBr usw. auf; gießt man die Reaktionsprodukte in Wasser, so scheiden sich schwere Öle aus, welche sich als Additionsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren an die doppelte Bindung erweisen, die ich jedoch bisher nicht kristallinisch erhalten konnte.

Gegen die zweiwertigen Metalloide erweist sich das Citronellol ziemlich indifferent; Ozon wirkt natürlich oxydierend. Von den chemischen Verbindungen der zweiwertigen Metalloide kommen besonders das Wasser und Wasserstoffsuperoxyd hier in Frage, während Schwefelwasserstoff usw. nicht einwirken.

Die Anlagerung von Wasser kann durch Säuren geschehen, indem hierbei ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ resultiert.

Glykol $C_{10}H_{22}O_2$. TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 907) lassen in dieser Weise Citronellol und 10%ige Schwefelsäure unter gutem Durchschütteln aufeinander einwirken. Sie erhielten ein zähflüssiges Öl vom $Sdp._{10} = 144-146°$. Läßt man auf dieses Glykol wasserentziehende Mittel, wie Essigsäuranhydrid und Natriumacetat einwirken, so wird zunächst Citronellol regeneriert; es kommt demnach diesem Glykol wahrscheinlich folgende Formel zu:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH.$$

Was die Oxydation anlangt, d. h. das Verhalten gegen naszierende OH-Gruppen, so verläuft sie je nach der Anwendung von $KMnO_4$, HNO_3 oder Chromsäure verschieden.

Citronellolglycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$. Darstellung: MARKOWNIKOW und REFORMATZKY beweisen die ungesättigte Natur ihres Roseols durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (J. pr. II, **48**, 303). 20 g Roseol mit 2 l Wasser vermengt, hierzu allmählich 28 g $KMnO_4$ in 2800 ccm Wasser; nach Entfärbung mit Wasserdampf abdestilliert, von den Manganoxyden abfiltriert und Lösung mit CO_2 gesättigt, eingedampft. Der im Vakuum getrocknete Rückstand schließlich bei vermindertem Luftdruck fraktioniert. Sdp. ca. 240°; Anal.: $C_{10}H_{19}(OH)_3$, hellgelbe sehr dicke Flüssigkeit, konnte nicht zum Erstarren gebracht werden; Vol. $d_{0/0} = 1{,}0445$ und $d_{20/0} = 1{,}0343$, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Äther, entfärbt Brom nicht. Um die Glycerinnatur dieses Produkts nachzuweisen, wurde dargestellt der

Essigester des Glycerins $C_{10}H_{19}(OC_2H_3O)_3$: 5 g Glycerin und 20 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 120° erhitzt; 5 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: $Sdp._{40} = 215—220°$; $d_{0/0} = 1{,}0594$ und $d_{20/0} = 1{,}0420$, in Wasser unl., in Alkohol und Äther ziemlich ll. — Auch WALLACH gibt (C. **1896**, I, 809) die Bildung des Glycerins an; neutraler Sirup, löslich in Wasser, $Sdp._{20} = 195°$.

Bei weiterer Oxydation des Citronellols mit $KMnO_4$ erhielt WALLACH eine syrupartige Säure, welche beim Erhitzen Ameisensäure gibt, bei noch weiterer Oxydation entstehen Essigsäure und

β-Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4$, Smp. 86°, $Sdp._{10} = 210°$, welche mit der aus Menthon und Pulegon gewonnenen Säure identisch ist.

Bei der Oxydation des Citronellols mit Chromsäuregemisch werden andere Resultate erhalten. M. und R. nehmen a. a. O. S. 309 die Oxydation mit 5%iger wäßriger Lösung vor. Hierauf wurde mit Petroläther ausgezogen, derselbe abdestilliert; es hinterbleibt ein Rückstand, welcher wahrscheinlich ein Gemenge von

Citronellal $C_{10}H_{18}O$ und

Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ ist. Jedoch geben die Forscher nur an, daß der Rückstand einen deutlichen Citronen- bzw. Melissengeruch aufweise; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert und fuchsinschweflige Lösung entfärbt.

Oxydiert man reines durch Reduktion aus Citronellal erhaltenes d-Citronellol mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man Citronellal, welches durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt werden kann; dieses Citronellal ist wiederum mit dem Ausgangsmaterial identisch. Oxydiert man das Citronellal nach SEMMLER mit ammoniakalischer Silberlösung, so erhält man die Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$; vgl. Citronellal. Alle Derivate des Citronellals und der Citronellsäure vgl. man ebenfalls bei ersterem Molekül, da es sich ebenfalls frei in der Natur findet. — Oxydiert man dagegen mit Chromsäuregemisch nicht synthetisches, sondern aus ätherischem Öl abgeschiedenes Citronellol, so erhält man ebenfalls d- oder l-Citronellal

bzw. die zugehörigen Säuren, wenn man von gut gereinigtem d- oder l-Citronellol (ersteres aus Citronellöl) ausgegangen ist. Ist die Reinigung jedoch keine vollständige gewesen, sondern wendet man z. B. Rhodinol, Roseol oder Reuniol an, so erhält man bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch nicht nur Citronellal und Citronellsäure, sondern auch Geranial und Geraniumsäure. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die verschiedenen Forscher einen neuen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vor sich zu haben glaubten, wenn sie bei dieser Oxydation mehr Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ erhielten, dagegen einen neuen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, wenn mehr Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ resultierte; auf diese Weise entstanden die Gemische von Rhodinal, Reunial, Roseal und die Rhodinol-, Reuniol- und Roseolsäure. Alle diese Verbindungen sind keine reinen Produkte gewesen, so daß sie für das Citronellol nicht in Betracht kommen, sondern nur historisches Interesse haben; die ausführliche Literatur ist oben angegeben.

Bei der Oxydation des Citronellols mit Bichromat und Schwefelsäure darf man nicht vergessen, daß außer dem Citronellal und der Citronellsäure auch noch andere Oxydationsprodukte auftreten können. Primär wird nämlich das Citronellol zum Citronellal oxydiert; bei der Besprechung der chemischen Eigenschaften der Derivate des letzteren werden wir sehen, daß das Citronellal eigentümliche Umwandlungen erleidet, indem es sich unter Ringschluß in das isomere Isopulegol umlagert, welches nun seinerseits zum Isopulegon oxydiert wird. Deshalb finden sich bei der Behandlung des Citronellols mit Chromsäuregemisch auch das Isopulegon und dessen Oxydationsprodukte. Außerdem ist als Nebenreaktion noch zu erwähnen, daß aus der entstandenen Citronellsäure und dem noch vorhandenen Citronellol unter Einwirkung der Chromsäure Wasserentziehung stattfindet, wobei sich der Citronellsäure-Citronellylester bildet; außerdem finden sich Spuren anderer Ester, so der β-Methyladipinsäureester usw.

Die Einwirkung der Säuren der zweiwertigen Metalloide, z. B. der Schwefelsäure, ist nicht näher studiert worden, man begnügt sich mit der Angabe, daß Citronellol diesem Reagens gegenüber verhältnismäßig beständig ist. In der Tat kann man Citronellol längere Zeit mit 50 %iger Schwefelsäure erwärmen, ohne daß wesentliche Veränderung eintritt, ebenso mit Phosphorsäure usw., während Geraniol bei einem derartigen Verfahren sich sofort verändert und in Terpene umgewandelt wird. Konzentrierte Säure verändert natürlich auch das Citronellol, indem hierbei hauptsächlich Polymerisation eintritt, nur zum geringen Teil findet eine Umwandlung in Cyklo-Citronellol statt. Etwas anders verhalten sich die Anhydride der anorganischen Säuren, indem bei diesen besonders Wasserentziehung eintritt.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$. Durch Anwendung von Säureanhydriden, und zwar besonders von P_2O_5, haben M. und R. (a. a. O. S. 306) den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhalten. Da sie von ihrem Roseol ausgingen, so ist demselben noch Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ beigemengt, herrührend vom Geraniol. Genannte Forscher lassen auf 2 g P_2O_5, welche mit leichtsiedendem Petroläther übergossen sind, tropfenweise eine Lösung von 5 g

Roseol in 10 Vol. Petroläther unter guter Eiskühlung zufließen. Nach entsprechender Reinigung erhalten sie schließlich eine Hauptfraktion 180 bis 185°, deren Analyse zu Gunsten der Formel $C_{10}H_{18}$ spricht. Nach einem anderen Verfahren erhalten sie ähnliche Resultate. Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigt, da er Brom absorbiert; Dipententetrabromid konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, das ECKART aus dem Kohlenwasserstoff seines Rhodinols erhalten hatte.

Schweflige Säure wirkt auf Citronellol ein, wobei sie lebhaft von demselben absorbiert wird; Natriumbisulfit reagiert mit Citronellol, indem die doppelte Bindung in Reaktion tritt. LABBÉ (Bl. III, **21**, 1079 und C. **1900**, I, 258) studiert die hierbei stattfindenden Umsetzungen. Es gelingt ihm in 15%iger Ausbeute ein Salz $C_{10}H_{20}OSO_3HNa$ zu erhalten, ll. in Wasser, l. in kaltem Alkohol und Methylalkohol. Die Einwirkung scheint in der Weise stattzufinden, daß wir dieser Doppelverbindung folgende Konstitution geben können:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\,OH.$$

Aus dem Jahre 1897 (B. **30**, 33) stammt eine ausführliche Arbeit von TIEMANN und SCHMIDT über die Einwirkung des BECKMANNschen Chromsäuregemisches auf die Citronellole. 50 g reines d-Citronellol werden mit einer Mischung von 60 g Kaliumbichromat, 50 ccm konz. H_2SO_4 und 300 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. (Die weitere Operation vgl. in der Originalarbeit.) Die ganze Masse wird mit Äther ausgezogen und letzterer abgesiedet, der Rückstand im Dampfstrom abgetrieben. Man erhält ca. 30% flüchtige Produkte, während 20% eines Öles in dem Destillationsgefäß zurückbleiben; dieses Öl ist d-Citronellsäure-d-Citronellylester. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte werden mit Äther ausgeschüttelt; sie bestehen aus d-Citronellal, welches durch das bei 82,5° schmelzende Semicarbazon nachgewiesen wird, nachdem man es zuerst durch die Bisulfitverbindung hindurch abgeschieden hat. Außer dem Citronellal wurde noch Isopulegon erhalten. Das Hauptprodukt der ganzen Oxydation ist jedoch die d-Citronellsäure, welche von der zur Entfärbung des Äthers verwandten Natronlauge aufgenommen wurde. Sie siedet bei 141—143°; $n_D = 1{,}4541$; $Pol._{20} + 6°\,5'$; $Sdp._{14}$ des Nitrils = 104—106°.

Gleichzeitig oxydierten TIEMANN und SCHMIDT l-Citronellol aus Rosenöl. Hier erhielten sie l-Citronellal und l-Citronellsäure; Sdp. der letzteren bei 14 mm = 143—144°; $n_{D_{20}} = 1{,}4536$; Pol. $-6°\,15'$. Außerdem entsteht hierbei wahrscheinlich l-Isopulegon.

Auch das Citronellol aus dem Reunion-Geraniumöl (Reuniol) wurde von diesen Forschern in gleicher Weise oxydiert. Sie erhielten neben Citronellal eine Citronellsäure, welche bei 15 mm Druck bei 145—147° siedete; $n_{D_{20}} = 1{,}4541$; Pol. $= -2°\,54'$. Auch hierbei wird Isopulegon gebildet.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 737) hatten vorher im Gegensatz zu TIEMANN und SCHMIDT gefunden, daß bei der Oxydation des Rhodinols (Citronellol und Geraniol) Rhodinal (Citronellal und Citral) und Rhodin-

säure (Citronellsäure und Geraniumsäure) entsteht; außerdem wollen sie Menthon, charakterisiert durch das Semicarbazon, erhalten haben. TIEMANN und SCHMIDT weisen nach, daß wahrscheinlich auch hier Isopulegon vorliegt. Über den Mechanismus dieser Umlagerung vgl. das Nähere beim Citronellal; Citronellol selbst lagert sich zuerst zum Isopulegol um und wird dann zu dem Keton Isopulegon oxydiert; anderseits wäre aber auch denkbar, daß direkt unter Ringschluß aus dem Citronellal das Menthon entsteht, eine Reaktion, die aber unbewiesen ist; vgl. später BOUVEAULT (Bl. III, **23**, **1900**, 463), der an der Umlagerung zu Menthon festhält; man müßte annehmen, daß zuerst Wasseranlagerung statthat und dann Ringschluß ohne Oxydation.

Salpetersäure oxydiert im wesentlichen ähnlich wie die Chromsäure, nur tritt die Bildung des Citronellals zurück, da zumeist Citronellsäure, ganz besonders aber β-Methyladipinsäure gebildet werden. Die Salpetersäure greift die doppelte Bindung schneller an als die Chromsäure; außerdem finden sich nitrierte und indifferente Produkte bei dieser Oxydation.

Anorganische Kohlenstoffverbindungen sind in ihrer Einwirkung auf Citronellol wenig studiert worden; Citronellylxanthogensäure und ihre Ester sind unbekannt. Unter den organischen Molekülen hat man besonders die Säuren, ihre Anhydride oder Chloride auf Citronellol bzw. dessen Metallverbindungen einwirken lassen. In bezug auf die Bildung der letzteren ist zu erwähnen, daß met. Natrium energisch mit Citronellol unter Bildung des Alkoholats reagiert. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten so, daß man Na unter Erwärmen im Ölbade auf Citronellol im Vakuum einwirken läßt; man muß natürlich mit einem Überschuß von Citronellol arbeiten, da sonst die Alkoholatausscheidung zu schnell eintritt. Das überschüssige Citronellol siedet man alsdann im Vakuum aus dem Ölbade ab. Zur Darstellung der Ester kann man auf dieses Alkoholat Säurechloride einwirken lassen, oder aber man kocht das freie Citronellol mit den freien Säuren oder schließlich mit den Anhydriden der Säuren. Man wählt eins von diesen Verfahren je nach der Natur der Säuren.

Citronellylformiat $C_{11}H_{20}O_2 = HCOOC_{10}H_{19}$. TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 907) stellen das Formiat dar, indem sie das Citronellol in wasserfreier Ameisensäure gelöst zwei Tage lang stehen lassen. $Sdp._{10} = 97—100°$. WALBAUM und STEPHAN (B. **33**, 2306) lassen die citronellolhaltige Fraktion mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur stehen. Nach SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 82) wird ein Volumen Öl mit zwei Volumen 100 %iges Ameisensäure eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt.

Citronellylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot COOC_{10}H_{19}$. DODGE erwähnt **1890** (B. **23**, Ref. 175), daß der durch Reduktion des Citronellals entstehende Alkohol mit Essigsäureanhydrid reagiere, ebenso der im Citronellöl sich findende Alkohol, von dem SCH. u. Co. nachwiesen, daß es d-Citronellol ist. 1893 gewinnen M. und R. (J. pr. II, **48**, 301) den Essigester, indem sie

das Roseol mit 7 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 24 Stunden bis zum Sieden erhitzen. Als Hauptfraktion erhalten sie eine farblose ziemlich bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 235—236°, mit einem sehr zarten, dem Geruche des Rosenöls ganz unähnlichen, weit angenehmerem Dufte.

Die inzwischen und vorher von ECKART und BARBIER usw. dargestellten Ester des Rhodinols bzw. Reuniols sind ebensowenig Ester des reinen Citronellols wie jener des Roseols, indem alle Geranylacetat enthalten. Erst TIEMANN und SCHMIDT stellten reines Citronellylacetat her (B. **29**, 907), indem sie durch Reduktion gewonnenes gereinigtes Citronellol mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzten. $Sdp._{15} = 119—121°$; $d_{17,5} = 0,8928$; $Pol._{17,5}$ $[\alpha]_D = +2° 37'$; $n_{D_{17,5}} = 1,4456$; M.R. gef. 59,56, ber. $C_{12}H_{22}O_2$ ^{I} = 58,81.

Im Jahre 1898 stellten FLATAU und LABBÉ (C. r. **126**, 1725 und C. **1898**, II, 299) gelegentlich der Trennung des Geraniols vom Citronellol mehrere Ester dar; sie gewinnen das

Citronellylacetat $C_{12}H_{22}O_2$ $Sdp._{34}$ 172—173°, das

Citronellylvalerianat $C_{15}H_{28}O_2 = C_{10}H_{19}OOCC_4H_9$, das

Citronellylcapronat $C_{16}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}OOCC_5H_{11}$ $Sdp._{33}$ 168—170°, und das

Citronellylcrotonat $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}OOCC_3H_5$.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß HESSE (J. pr. II, **50**, 476) aus dem Reuniol ebenfalls das Acetat durch Kochen des Reuniols mit Essigsäureanhydrid herstellt; $Sdp._{14} = 124—125°$; $d_{20} = 0,899$, während das Geranylacetat unter demselben Druck bei 129° siedet und $d_{20} = 0,914$ hat. Wir erkennen daraus sowohl wie aus der angestellten Analyse, daß dieses Reuniolacetat ziemlich reich an Citronellylacetat war.

Citronellsäure-Citronellylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_{10}H_{19}OOCC_9H_{17}$. Dieser Ester wurde von TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 33) gelegentlich der Oxydation der Citronellole mit BECKMANNscher Chromsäurelösung erhalten. Als sie das Oxydationsgemisch ausätherten und den Äther absiedeten, hinterblieb ein Rückstand, der mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei ging nur ein Teil über, während ca. 20% zurückblieben. Diese 20% bestehen aus Citronellsäure-Citronellylester. Auch BARBIER und BOUVEAULT erhalten gelegentlich ihrer Arbeit über das Rhodinol (C. r. **122**, 673 und C. **96**, I, 922) im Jahre 1896 Resultate, welche ihnen gestatten den Schluß zu ziehen, daß das Rhodinol nach der Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzt ist. Sie reinigen ihr früheres Rhodinol durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, wobei sie wie oben angegeben wurde, das beigemengte Geraniol zerstören. Wir haben bei BARBIER und BOUVEAULT demnach zwei Rhodinole zu unterscheiden: ihr erstes Rhodinol war Citronellol + Geraniol, während das zweite Rhodinol reines Citronellol ist ($d_0 = 0,8731$ und $[\alpha]_D = -2,11°$; $Sdp._{10} = 110°$; Acetat $Sdp._{10} = 115°$). In einer späteren Abhandlung geben BARBIER und BOUVEAULT die Oxydation mit Chromsäuregemisch an, wobei sie Rhodinal und Rhodinsäure erhalten (C. r. **122**, 673 und C. **96**, I, 922). Bei dieser Oxydation entsteht auch der Rhodin-

säure-Rhodinylester $C_{20}H_{36}O_2$, der im wesentlichen Citronellsäure-Citronellylester sein dürfte.

Citronellylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}OOCC_6H_5$. Gelegentlich der soeben erwähnten Reinigung des Citronellols durch Benzoylchlorid erhielten BARBIER und BOUVEAULT ein Benzoat Sdp.$_{10}$ 218—220°; dieser Ester dürfte im wesentlichen aus Citronellylbenzoat bestehen.

Citronellylphtalsäure $C_{18}H_{24}O_4 = C_6H_4{<}^{COOC_{10}H_{19}}_{COOH}$. Erwärmt man die Anhydride zweibasischer Säuren wie, Bernsteinsäure-, Phtalsäure-, Kampfersäureanhydrid, mit Alkoholen, eine Methode, wie sie besonders von HALLER ausgearbeitet wurde, so erhält man die sauren Ester dieser Alkohole. Im Jahre 1894 hatte HESSE durch Anwendung von Kampfersäureanhydrid sein Reuniol erhalten, welches sehr reich an Citronellol ist. TIEMANN und KRÜGER (B. **29**, 901) geben ebenfalls Daten über die Anwendung des Phtalsäure- bzw. Kampfersäureanhydrids. ERDMANN (J. pr. II, **56**, 40) stellt die Citronellylphtalsäure dar, indem er 10 ccm Citronellol mit 8,6 g fein gepulverten Phtalsäureanhydrids im Wasserbade so lange erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Alsdann gießt man in Wasser, macht alkalisch, äthert aus usw. Schließlich wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; sie stellt ein dickflüssiges Öl dar. Bei der Titration verbraucht sie 2 Atome Brom unter Bildung der

Dibromcitronellylphtalsäure $C_{18}H_{24}Br_2O_4$. Eine fernere charakteristische Verbindung ist das

Citronellylphtalsaure Silber $C_6H_4{<}^{COOC_{10}H_{19}}_{COOAg}$; diese Verbindung eignet sich sehr gut zur Identifizierung des Citronellols. 2 ccm Citronellol (ERDMANN a. a. O.) und 2 g Phtalsäureanhydrid werden 1 Stunde lang auf siedendem Wasserbade erhitzt; die entstandene klare Lösung wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, zur rückständigen Citronellylphtalsäure fügt man ca. 1,4 ccm Ammoniak, wodurch das zu einer Gallerte erstarrende Ammoniumsalz der Citronellylphtalsäure entsteht. Hierzu werden 15 ccm Wasser gesetzt, darauf wird mit Äther ausgeschüttelt. Alsdann setzt man 10 ccm Weingeist und 4,5 ccm n-Silberlösung hinzu, das Silbersalz fällt kristallinisch aus; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Methylalkohol wird es gereinigt. Smp. 120—124°. WALBAUM und STEPHAN (B. **33**, 2307) geben Smp. 120—122° an. Als ferneres Derivat erwähnt ERDMANN das

Citronellylphtalsaure Methyl $C_6H_4{<}^{COOC_{10}H_{16}}_{COOCH_3}$. Aus dem Silbersalz in Benzol und Jodmethyl dargestellt; dicker, farbloser Sirup. Aus diesem Methylester entsteht

das Phtalamid $C_6H_4{<}^{CONH_2}_{COOH}$, Smp. 219—220°, wenn der Ester mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird.

FLATAU und LABBÉ (Bl. **19** [1898], 83) stellen ebenfalls die Citronellylphtalsäure dar; sie erhalten sie als goldgelbes Öl, $d_0 = 1{,}0452$.

Das Silbersalz schmilzt nach ihrer Angabe bei 117—118°. Die Salze der Citronellylphtalsäure haben nach diesen Forschern eine eigentümliche physiologische Wirkung, indem sie auf Nase und Augen schmerzhaft einwirken. Diese Forscher stellen ferner dar aus dem Dibromcitronellol zunächst die

Dibromcitronellylphtalsäure $C_{18}H_{24}O_4Br_2$; aus dieser das

Dibromcitronellylphtalsaure Aluminiumsalz $(C_{18}H_{23}O_4Br_2)_3Al$.

Sch. u. Co. (Sch. **1902**, I, 15) gewannen die Phtalestersäuren verschiedener Citronellole; sie fanden, daß der Schmelzpunkt des Ag-Salzes aus dem d-Citronellol aus Citronellöl bei 125—126° liegt; das analog dargestellte Silbersalz aus dem l-Citronellol des Geraniumöls schmolz bei 125,5—126,5°.

Citronellylkampfersäure $C_{20}H_{34}H_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}COOC_{10}H_{19}\\COOH\end{matrix}$. Hesse (J. pr. II, **50**, 472) erwärmt die verseiften Geraniumöle usw. mit Kampfersäureanhydrid 8 Stunden lang auf 140°. Nach dem Erkalten wurde durch Vermischen der Schmelze mit Äther das unverbrauchte Kampfersäureanhydrid ausgeschieden. In den Äther geht unter anderem der saure Kampfersäureester des Reuniols, welcher nicht weiter gereinigt wurde.

Citronellylbrenztraubensäureester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3COCOOC_{10}H_{19}$. Zur Darstellung dieses Esters verfahren Bouveault und Gourmand (C. r. **138** [1904], 1699) so, daß sie den von Bouveault für die Gewinnung der Brenztraubensäureester im allgemeinen gegebenen Vorschriften folgen (C. r. **138** [1904], 984); sie lehnen sich an die von M. Simon vorgeschlagene Darstellungsweise an (Bl. III, **9**, 136). Letzterer erhitzt den Alkohol einige Stunden auf 140—150° mit der Brenztraubensäure und unterwirft das Ganze alsdann der Destillation. Gewisse Alkohole geben hierbei anormale Reaktionen, so z. B. das Geraniol, welches neben der Alkoholgruppe eine doppelte Bindung besitzt: es wird zerstört. Auf diese Weise dürfte sich auch, wie mit Benzoylchlorid und den Säureanhydriden von Dicarbonsäuren, eine Trennung des Geraniols vom Citronellol bewirken lassen. Bouveault und Gourmand gelang es nun, als sie diese Reaktion auf das Citronellol ausdehnten, einen Brenztraubensäureester dieses Alkohols zu gewinnen. $Sdp._{10} = 143°$. Nebenher sei erwähnt, daß mit Ausnahme weniger Alkohole, wie des Geraniols, sämtliche primäre und sekundäre Alkohole derartige Brenztraubensäureester geben; tertiäre Alkohole dagegen spalten Wasser ab und bilden Kohlenwasserstoffe. Wenn es demnach noch einer Bestätigung dafür bedurft hätte, daß das Citronellol kein tertiärer Alkohol ist, so würde sich dies aus der Bildung des Brenztraubensäureesters ergeben haben.

Diese Brenztraubensäureester sind an und für sich wenig charakteristisch; sie können jedoch mit Semicarbazid in Reaktion gebracht werden und liefern als Ketonester gut kristallisierende Semicarbazone, welche sich wegen ihrer schweren Löslichkeit besonders zur Identifizierung eignen. Läßt man den Citronellylbrenztraubensäureester in angegebener Weise, am besten in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid reagieren, so

kristallisiert besonders auf Zusatz von wenig Wasser alsbald ein Semicarbazon aus; dieses läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren. Smp. 112°. Bouveault und Gourmand wollen aus diesem Semicarbazon, welches sie sowohl aus dem durch Reduktion des Geraniumsäureäthylesters gewonnenen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, als auch aus dem Rhodinol des Rosenöls bzw. Pelargoniumöls erhalten haben, schließen, daß diese beiden Alkohole identisch sind, daß sie beide jedoch von dem durch Reduktion aus Citronellal erhaltenen Citronellol verschieden sind. Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 123) schlossen sich dieser Ansicht nicht an; sie erhielten aus sämtlichen Citronellolen $C_{10}H_{20}O$ Semicarbazone vom Smp. 110—111°, Gemische derselben schmolzen ebenda. Sie fügen hinzu, daß beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol eine Schmelzpunktserniedrigung auf 103—106° eintrat, daß wahrscheinlich Äthylalkohol molekular an der Kristallisation teilnimmt; aus Methylalkohol umkristallisiert wurde stets der Smp. 110—111° erhalten.

Nach meiner Meinung gestattet die Darstellung der Brenztraubensäureester wegen der hohen Einwirkungstemperatur keinen Rückschluß auf die Identität oder Verschiedenheit der Citronellole.

Von anderen charakteristischen Derivaten des Citronellols wurde das

Citronellyldiphenylurethan $C_{23}H_{29}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N \cdot COOC_{10}H_{19}$

dargestellt. Erdmann und Huth war es im Jahre 1896 gelungen eine analoge Verbindung, die, wie sich später herausstellte, dem Geraniol zukam, zu gewinnen. Sie hatten nämlich (J. pr. II, **53**, 42) die Frage über das Vorkommen des Rhodinols in den Rosen- bzw. Geraniumölen entscheiden wollen. In dieser Abhandlung treten sie für das Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ ein und wenden sich gegen das Reuniol von Hesse; nach ihrer Auffassung besteht das Rhodinol zu Recht, sie wollen sogar für das Geraniol, das nach ihrer Meinung den Hauptbestandteil des Rosenöls ausmacht, den Ausdruck Rhodinol einführen. Dieser Vorschlag ist nicht durchgedrungen, da einmal der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ des Rosenöls mit dem Geraniol identisch ist und dieser Name, als von Jacobsen eingeführt, der bei weitem ältere ist. Nichtsdestoweniger enthält die Arbeit von Erdmann und Huth einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle, indem die Genannten zum ersten Male das Diphenylurethan des Geraniols $C_{10}H_{18}O$ darstellen; sie geben den Smp. 83—84° an; späterhin 1897 (J. pr. II, **56**, 1) wird der Schmelzpunkt auf 82,2° festgesetzt. Analog der Darstellung dieses Diphenylurethans gewinnt Erdmann 1897 (J. pr. II, **56**, 42 und **56**, 28) das Citronelloldiphenylurethan: 1 g Citronellol wird mit 1,5 g Diphenylcarbaminsäurechlorid $(C_6H_5)_2NCOCl$ und 1,35 g Pyridin in einem Reagensglase mit Steigrohr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. (Über die Darstellung des Diphenylcarbaminsäurechlorids s. Erdmann, J. pr. II, **56**, 6 woselbst mehrere Methoden angegeben werden.) Man destilliert mit Wasserdampf ab, wobei neben Diphenylamin wenig Citronellol übergeht. Das Hauptprodukt bleibt als nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Öl zurück. Es

wird ausgeäthert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Öl, welches bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Citronellylditolylurethan und Citronellyl-β-dinaphtylurethan $= (C_6H_5CH_3)_2NCOOC_{10}H_{19}$ bzw. $(C_{10}H_7)_2NCOOC_{10}H_{19}$. Erdmann (J. pr. II, **56**, 14) gibt an, daß das Ditolylcarbaminchlorid und das β-Dinaphtylcarbaminchlorid mit Citronellol usw. reagieren; im ersteren Falle bildet sich ein öliges Urethan, im zweiten scheint ein festes Produkt zu entstehen.

Die im vorstehenden beschriebenen chemischen Umsetzungsprodukte des Citronellols waren hauptsächlich in der Natur der Alkoholgruppe, weniger in der übrigen Struktur des Moleküls, begründet. Die doppelte Bindung ging bei der Addition von Halogen bzw. Halogenwasserstoff, ferner bei der Anlagerung von Bisulfit, in Reaktion. Die Alkoholfunktion trat am deutlichsten in der Esterbildung und in den Oxydationsverhältnissen hervor, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nahm auch die doppelte Bindung in erster Linie daran Teil. Die größte Verwandtschaft zeigt das Citronellol als Dihydrogeraniol mit dem Geraniol selbst; es ist sein Ebenbild, nur die Anwesenheit der zweiten doppelten Bindung im Geraniol bewirkt anderseits häufig recht durchgreifende Unterschiede, die sich besonders in der größeren Zersetzlichkeit des Geraniols äußern. Diese wird zweifellos dadurch bedingt, daß die zweite doppelte Bindung das Molekül des Geraniols befähigt, sich in cyklische Verbindungen umzulagern, wobei gleichzeitig Wasser abgespalten wird, so daß die Alkoholgruppe verschwindet und Terpene entstehen, welche sich zum Teil als hydrierte Cymole erweisen. Aber der Ringschluß kann auch in anderer Weise statthaben, indem die Alkoholgruppe zunächst unverändert bleibt und sich Cyklogeraniol bildet, welches nicht mehr zum Cymoltypus, sondern, wie wir später sehen werden, zu einer andern Reihe gehört. Durch diese Umlagerungsfähigkeit können wir das Geraniol vom Citronellol abtrennen, indem letzteres als Alkohol erhalten bleibt bzw. als solcher reagiert, während ersteres gewöhnlich in Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird. Anderseits gibt das Geraniol charakteristische feste Verbindungen mit Chlorcalcium und dem Diphenylcarbaminchlorid, während sich die entsprechenden Verbindungen des Citronellols nicht in annähernd ebenso charakteristischer Weise abscheiden.

Identifizierung des Citronellols. Um das Citronellol entweder in synthetisch gewonnenen Produkten, oder in natürlich vorkommenden ätherischen Ölen nachzuweisen, muß zuerst eine sorgfältige Fraktionierung vorgenommen werden. Liegt Grund zur Annahme vor, daß das Citronellol in Esterform vorhanden ist, so muß natürlich der Fraktionierung die Verseifung vorangehen. Nimmt man die Destillationen bei gewöhnlichem Druck vor, so verwendet man zum Nachweis des Citronellols die zwischen 220—230° übergehenden Anteile, nachdem genügend oft fraktioniert wurde. Bei einem Druck von 12 mm nimmt man die zwischen 105—115° siedende Fraktion. Die zunächst ausgeführte Elementaranalyse dürfte weitere Anhaltspunkte liefern, ebenso das Volumgewicht und der Brechungsexponent, welche beide niedrige Zahlen aufweisen. Auch das niedrige

Polarisationsvermögen des Citronellols kann unter Umständen von Wichtigkeit sein; der Rosengeruch des Citronellos dürfte häufig verdeckt werden. Man kann für den weiteren Nachweis zwei Fälle unterscheiden, entweder ist Geraniol zugegen, oder nicht. Über die Anwesenheit des letzteren verschafft man sich am besten durch die Darstellung der festen Chlorcalciumverbindung oder durch Darstellung des festen bei 82° schmelzenden Diphenylurethans Klarheit.

Ist Geraniol nicht zugegen, so stellt man direkt die Citronellylphtalestersäure durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid dar, reinigt und neutralisiert sie genau mit Alkali und fällt hieraus das citronellylphtalestersaure Silber, welches bei ca. 125—126° schmilzt, während das geranylphtalestersaure Silber seinen Smp. bei 133° hat.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit des Geraniols ist es, um den Nachweis des Citronellols ganz sicher zu führen, unbedingt nötig, das Geraniol zu entfernen. Zu diesem Zweck verfährt man entweder nach Barbier und Bouveault, indem man mit Benzoylchlorid erwärmt, oder man erhitzt mit Phtalsäureanhydrid genügend lange auf hohe Temperatur; wie wir jedoch oben sahen, gelingt der Nachweis des Citronellols auf diese Weise nur bei Anwesenheit relativ größerer Mengen.

Um geringere Mengen nachzuweisen, verfährt man am besten so, daß man entweder nach Tiemann und Schmidt Phosphortrichlorid oder nach Walbaum und Stephan wasserfreie Ameisensäure einwirken läßt. In allen diesen Fällen wird das Geraniol zerstört; Grundbedingung ist aber, daß die Einwirkung der einzelnen Reagentien lange genug andauert, damit sämtliches Geraniol entfernt wird, während im entgegengesetzten Falle leicht ein Irrtum bezüglich der Anwesenheit des Citronellols eintreten kann.

Hat man nunmehr das Citronellol aus den Estern durch Verseifung wiedergewonnen, so nimmt man am sichersten zunächst wiederum die physikalischen Konstanten, die ihren Unterschied gegenüber dem Geraniol besonders hervortreten lassen; zum chemischen Nachweis ist man auch hier auf die Herstellung des citronellylphtalestersauren Silbers angewiesen. Wenn nicht sämtliches Geraniol entfernt war, so könnte durch die Anwesenheit des ähnlich schmelzenden geranylphtalestersauren Silbers ein Irrtum hervorgerufen werden; die physikalischen Konstanten unterstützen in diesem Falle den Nachweis des Citronellols.

Zur Identifizierung des Citronellols, ev. auch neben Geraniol, eignet sich auch das von Bouveault und Gourmand (C. r. **138** [1904], 1699) angegebene Semicarbazon des Citronellylbrenztraubensäureesters. Durch Erhitzen eines ev. Gemisches beider Alkohole wird das Geraniol zerstört und nur der Brenztraubensäureester des Citronellols gebildet. Letzterer liefert ein Semicarbazon vom Smp. 110—111°.

Über die quantitative Abscheidung des Citronellols ist nachzutragen, daß sie am besten nach der Formylierungsmethode erfolgt. Hierbei kann man gleichzeitig den Gesamtalkohol (Geraniol + Citronellol) bestimmen, indem zunächst mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, wobei beide Alkohole

in das Acetat übergeführt werden. Zerstört man nunmehr in einer besonderen Menge durch Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure das Geraniol, so erhält man quantitativ das Citronellylformiat; aus der Differenz läßt sich der Gehalt an Geraniol und Citronellol berechnen.

Konstitution des Citronellols. Der ganze Konstitutionsnachweis des Citronellols hängt eng mit der Geschichte der olefinischen Kampferarten zusammen, namentlich eng mit der Aufklärung der Konstitution des Geraniols. Im Jahre 1890 hatte SEMMLER eine Anzahl Verbindungen der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$ als olefinische Kampferarten abgetrennt und ihre Zugehörigkeit zur Methanreihe erwiesen. Man hatte vorher diese Verbindungen fast ausnahmslos, namentlich am Ende der achtziger Jahre, zu den cyklischen Molekülen gerechnet, weil sie sich vielfach in Cymol bzw. durch Oxydation in Terephtalsäure überführen ließen. Erst besonders nach Ausarbeitung der Bestimmung der Molekularrefraktion von seiten BRÜHLS konnten andere Schlüsse auf die Konstitution der hierher gehörigen Verbindungen gezogen werden. Bei der weiteren Besprechung der Konstitutionsaufklärung des Citronellols müssen wir ebenfalls wiederum diejenige des Citronellols, wie es durch Reduktion gewonnen wird, und die des Citronellols aus den ätherischen Ölen unterscheiden. Die Bruttoformel des aus dem Citronellal hergestellten Citronellols hatte DODGE zu $C_{10}H_{20}O$ gefolgert, wenn er es auch noch nicht ganz rein in Händen hatte. TIEMANN und SCHMIDT beseitigten 1896 den letzten Zweifel an der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$. Nicht nur das Citronellol selbst, sondern besonders Ester desselben wurden analysiert. ERDMANN konnte 1897 namentlich durch Analyse des citronellylphtalestersauren Silbers ebenfalls die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ für diesen Alkohol bestätigen.

Etwas anders lagen die Verhältnisse bei dem in der Natur vorkommenden Citronellol. Recht lange hat der Streit gedauert, fast zehn Jahre lang wogte er hin und her, bis man sich auch hier über die Bruttoformel einigte. ECKART sowie die französischen Forscher nahmen zunächst in ihrem Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ an, MARKOWNIKOW in seinem Roseol $C_{10}H_{20}O$, während HESSE die Frage zwischen $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ unentschieden ließ. ERDMANN entschied sich alsdann für $C_{10}H_{18}O$ für das Rhodinol. 1896 wurde von TIEMANN und SCHMIDT das Vorkommen von Citronellol im Rosen- und Pelargoniumöl nachgewiesen, gleichzeitig stellte WALLACH im Reuniol HESSES eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ fest. BARBIER und BOUVEAULT wiesen nunmehr auch in ihrem Rhodinol einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ nach; auch ERDMANN gibt 1897 die Anwesenheit von Citronellol $C_{10}H_{20}O$ in allen diesen Ölen zu. Kurzum die Bruttoformel eines in der Natur vorkommenden Alkohols $C_{10}H_{20}O$, welcher von den meisten Forschern als identisch mit dem Citronellol angesehen wurde, war erwiesen.

Die primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholnatur des Citronellols $C_{10}H_{20}O$ ergab sich aus seiner Oxydation zum Citronellal und zur Citronellsäure, ebenso aus seiner Reduktion aus dem Citronellal. Für letztere Verbindung $C_{10}H_{18}O$ hatte SEMMLER 1890 die Natur als Aldehyd nach-

gewiesen, indem er durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung die Citronellsäure erhielt. Hiermit war demnach die Konstitution des Citronellols als primärer Alkohol außer allem Zweifel.

Der weitere Konstitutionsnachweis des Citronellals mußte zunächst bei der Festlegung der Zugehörigkeit zur aliphatischen oder cyklischen Reihe einsetzen. Aus der Molekularrefraktion folgerte SEMMLER für das Citronellal, daß in ihm ein olefinischer Aldehyd vorliege; danach mußte auch das Citronellol zur Methanreihe gerechnet werden.

In der Folgezeit schließt sich die Erforschung der Lagerung der Atome im Citronellolmolekül an die Konstitutionsaufklärung des Citronellals bzw. der Citronellsäure an. Zunächst ist zu erwähnen, daß DODGE dem Citronellol im Jahre 1890 folgende Konstitution gibt:

$$C_4H_9 \cdot CH : CH \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \quad (I).$$

Die für das Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ aufgestellten Formeln fallen natürlich hier fort. MARKOWNIKOW und REFORMATSKY äußern sich über die Konstitution des Roseols nur insofern, als sie diesen Körper mit dem Geraniol und Citronellal SEMMLERS in Verbindung bringen. Inzwischen hatte SEMMLER für das Geraniol und Citral eine Formel aufgestellt, welche der von ihm später angenommenen und jetzt allgemein anerkannten bereits sehr nahe kam. SEMMLER erhielt 1893 aus dem Citronellal eine Säure $C_7H_{12}O_4$, welche die größte Ähnlichkeit mit der aus dem Pulegon von ihm erhaltenen β-Methyladipinsäure hatte; immerhin zeigten sich einige Unterschiede, so daß er sich scheute die absolute Identität auszusprechen. Vorausgeschickt muß ferner werden, daß TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2126) für das Geraniol die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH \cdot CH_2OH$$

aufstellen. Vorher hatte SEMMLER 1893 (B. **26**, 2254) die erwähnte Citronellapimelinsäure erhalten; er zog folgende Formel als für das Citronellol möglich in Betracht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2OH \quad (II).$$

Kurz darauf wurde von TIEMANN und SCHMIDT 1896 (B. **29**, 918) für das Citronellal eine Formel aufgestellt, aus der sich für das Citronellol folgende Konstitution ergibt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \quad (III);$$

es war die Konstitution der Citronellapimelinsäure als aktive β-Methyladipinsäure erkannt worden, womit auch die Anordnung von sieben Kohlenstoffatomen im Citronellolmolekül gegeben war.

Aus demselben Jahre stammen die Arbeiten von Barbier und Bouveault, in denen sie die für das Rhodinol früher angegebene Formel $C_{10}H_{18}O$ in $C_{10}H_{20}O$ umändern. Gleichzeitig (C. r. **122**, 673 und C. **1896**, I, 922) erhalten diese Forscher durch Oxydation ihres Rhodinols $C_{10}H_{20}O$ die β-Methyladipinsäure, außerdem Aceton. Auch sie erklären diese Säure mit der von Semmler aus dem Pulegon erhaltenen Pimelinsäure für identisch und ziehen aus diesen Oxydationsergebnissen für das Rhodinol (Citronellol) zwei Formeln in Betracht, von denen sich die eine mit der soeben erwähnten Formel III deckt, während die zweite folgende Konstitution aufweist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH \quad \text{(IV)}.$$

Gleichfalls aus dem Jahre 1896 datieren die Arbeiten Wallachs über das Reuniol Hesses. Wallach stellt die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ für den Hauptbestandteil desselben fest und erhält durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme ebenfalls Essigsäure und β-Methyladipinsäure, welche er mit der aus Menthon und Pulegon gewonnenen Säure für identisch erklärt. Auf Grund dieser Oxydationsergebnisse glaubt Wallach für diesen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ folgende Konstitution ev. annehmen zu müssen:

$$CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \quad \text{(V)}.$$

Hieraus erkennen wir, daß Wallach sich für die sekundäre Alkoholnatur entschieden hat.

Die früheren Konstitutionsformeln und Ansichten über das Rhodinol von seiten der französischen Forscher, solange dieselben die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ annehmen, können wir übergehen.

War die Formel III für das Citronellol richtig, so mußte sich auch für die Citronellsäure mut. mut. dieselbe Formel ergeben, d. h. mit anderen Worten, Citronellsäure mußte Dihydrogeraniumsäure sein, für welche Tiemann und Semmler die oben für das Geraniol erwähnte Formel zugrunde legten. Um diesen Zusammenhang zu prüfen, reduzierte Tiemann 1898 (B. **31**, 2901) die Geraniumsäure mit Natrium und Amylalkohol; es entstand i-Citronellsäure, die sich im übrigen als mit den aktiven Modifikationen vollkommen identisch erwies. Die Konstitution der Geraniumsäure war inzwischen durch die Synthese des Methylheptenons und der Geraniumsäure von Tiemann (B. **31**, 818 und 824) bestätigt worden. Man konnte nunmehr einmal das Citronellol aus den Elementen synthetisieren, anderseits war die Konstitution für dasselbe mit Formel III weiter erhärtet worden.

1900 (B. **33**, 857) nimmt Harries mit seinen Schülern die Untersuchung des Citronellals auf; er stellt zunächst das Citronellaldimethylacetal her. Im Jahre 1901 (B. **34**, 1498) erhalten Harries und Schauwecker durch Oxydation desselben den Halbaldehyd der β-Methyladipin-

säure. Ferner (B. **34** [1901], 2981) ergeben sich denselben Forschern Oxydationsprodukte, wie wir sie beim Citronellal nachher ausführlich besprechen werden; nach diesen glauben sie für das Citronellol folgende Formel aufstellen zu müssen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2OH \quad (VI).$$

Diese Formel habe ich oben als den Limonentypus des Citronellols bezeichnet. Dieselbe Formel ist bereits vor Harries von Barbier und Léser (C. r. **124**, 1308 und C. **97**, II, 304) aufgestellt worden; ebenso vgl. Bouveault (Bl. III, **21** [1899], 419 und 423).

Bouveault (Bl. III, **23** [1900], 458) hält beide Formeln aufrecht, indem er gegen die Identität des synthetisch erzeugten Citronellols mit jenem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ ankämpft, der in verschiedenen ätherischen Ölen vorkommt, und für welchen die französischen Forscher den Namen Rhodinol vorgeschlagen haben. Für das Citronellol beansprucht er die Formel VI des obigen Limonentypus, während er für das Rhodinol die Terpinolenmodifikation, Formel III, annimmt. In dieser Abhandlung wird daran festgehalten, daß das Citronellol imstande ist in Menthon überzugehen, indem das Semicarbazon nicht, wie Tiemann und Schmidt annehmen, die razemische Form des Isopulegons sein kann. Nach diesen Forschern hätten wir demnach eine doppelte Umlagerung des Citronellols während der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure, einmal jene in Isopulegol, alsdann jene in Menthon.

Schließlich halten die französischen Forscher an dieser Auffassung in der Verschiedenheit des Rhodinols und des Citronellols in einer Arbeit aus dem Jahre 1904 fest; vgl. Bouveault und Gourmand (C. r. **138**, 1699). Sie gehen bei ihrer Totalsynthese des Rhodinols vom Geraniumsäureäthylester aus, indem sie für die Geraniumsäure die von Tiemann und Semmler angenommene Formel zugrunde legen. Auf diesen Ester lassen sie Natrium und Äthylalkohol einwirken; sie erhalten das Rhodinol von $d_{4/0} = 0{,}877$, $Sdp._{10} = 110°$. Von diesem Rhodinol stellen sie den Brenztraubensäureester dar (Darstellung s. C. r. **138**, 984), welcher eine farblose Flüssigkeit mit besonderem Geruche bildet, dessen Sdp. bei 143° (10 mm Druck) liegt. Dieser Brenztraubensäureester bildet ein Semicarbazon vom Smp. 112°. Nach diesen Ausführungen soll demnach das Rhodinol, wie es im Rosen- und Pelargoniumöl vorkommt, mit dem Dihydrogeraniol identisch sein, während das natürlich vorkommende Citronellal ein Citronellol liefert, welches davon verschieden ist und dem der Limonentypus zukommt (vgl. dagegen Sch. **1904**, II, 123).

Fassen wir demnach sämtliche Konstitutionsbeweise, wie sie in den soeben gemachten Erörterungen zutage getreten sind, zusammen, so ergibt sich, daß sowohl dem aus Citronellal dargestellten Citronellol, als auch dem aus der Geraniumsäure gewonnenen, sowie schließlich dem in der Natur vorkommenden von sämtlichen Forschern nunmehr die Brutto-

formel $C_{10}H_{20}O$ zuerteilt wird. Ferner ist man sich darin einig, daß diesen Alkoholen $C_{10}H_{20}O$ die Natur primärer Alkohole eigen ist. Auch über das Kohlenstoffskelett aller dieser Moleküle herrscht nur eine Meinung, indem alle einen ungesättigten dimethylierten Oktylalkohol zugrunde legen. Da sämtliche Citronellole bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Methyladipinsäure geben, so ist für die Konstitution dieser Alkohole der Teil

$$\vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

identisch. Umstritten ist die Anordnung der restlichen drei Kohlenstoffatome; ihre Konstitution muß gefolgert werden aus den Oxydationsprodukten, die außer der β-Methyladipinsäure mit Kaliumpermanganat entstehen. Ohne allen Zweifel ist hierbei sowohl von den französischen Forschern, als auch von Tiemann und Semmler nachgewiesen worden, daß bei dieser Oxydation Aceton auftritt. Diese Oxydationsergebnisse sind aber nur in Einklang zu bringen, wenn wir für den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ den Terpinolentypus III zugrunde legen; anderseits ist ebenfalls ohne allen Zweifel von Harries und seinen Schülern aus dem Citronellal usw. ein Methylketon erhalten worden, ein Oxydationsergebnis, welches nur zu erklären ist aus einem Citronellol von der Formel VI. Hieraus ist zu folgern, daß beide Citronellole existieren; nach meiner Meinung liegen die Verhältnisse so, daß beide Formen nebeneinander vorkommen, da die beiden Typen namentlich bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien sich ineinander überführen lassen. Es ist sehr leicht möglich, daß in dem natürlich vorkommenden Citronellol die Terpinolenform vorherrscht, demnach ebenso in dem durch Synthese aus der Geraniumsäure gewonnen; ebenso leicht ist es möglich, daß in dem durch Reduktion aus dem Citronellal gewonnenen die Limonenform die vorherrschende ist. Mag dem sein, wie ihm wolle, in der Hauptsache ist man sich über die Konstitution des Citronellols einig, indem die β-Methyladipinsäure sämtlichen Citronellolen als Oxydationsprodukt eigentümlich ist und der Konstitution ihrer Moleküle zugrunde gelegt wird.

Geschichte des Citronellols. Die Geschichte des Citronellols gehört in ihren sämtlichen Beziehungen der jüngsten Zeit an, sowohl was die Darstellung auf synthetischem Wege, als auch die Gewinnung aus ätherischen Ölen anlangt. Ebenso verhält es sich natürlich mit der Feststellung der Eigenschaften des auf den verschiedensten Wegen erhaltenen Citronellols, sowohl in physikalischer, als auch in chemischer Hinsicht. Wir haben beim Citronellol wiederum den Fall, daß es eher synthetisch gewonnen, als aus einem ätherischen Öl abgeschieden wurde. Dodge erhielt es 1890 zuerst in nicht ganz reinem Zustande durch Reduktion des Citronellals. Daß dieser Alkohol nicht früher dargestellt bzw. isoliert wurde, hat seinen Grund in seiner schwierigen Reindarstellung, indem hinzukommt, daß er selbst bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig bleibt; ebenso sind die Derivate meist nur in flüssigem Zustande zu er-

halten. — Dodge ging vom Citronellal aus. Auf gleiche Weise gewannen Tiemann und Schmidt 1896 den Alkohol, indem sie eine verbesserte Methode einmal für die Reduktion selbst, als auch für seine Trennung von dem ev. noch beigemengten Citronellal angaben. Auch Erdmann geht 1896 bzw. 1897 vom Citronellal aus. Eine zweite synthetische Gewinnung dieses Alkohols basiert auf der Synthese der Geraniumsäure, die zuerst von Tiemann Ende der neunziger Jahre ausgeführt wurde; es sind Bouveault und Gourmand, welche 1904 aus dieser synthetisch erhaltenen Geraniumsäure durch die Reduktion des Methylesters mit Natrium und Alkohol ein Citronellol $C_{10}H_{20}O$ gewinnen.

Parallel mit diesen Gewinnungsmethoden geht die Abscheidung aus ätherischen Ölen. Nachdem Eckart 1890 (Ar. **229**, 355) versucht hatte aus dem Rosenöl den riechenden charakteristischen Bestandteil zu isolieren, stellten Markownikow und Reformatzky 1893 (J. pr. II, **48**, 293) fest, daß im Rosenöl ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vorhanden ist, welchen sie Roseol nannten. Eckart hatte diesem Alkohol die Formel $C_{10}H_{18}O$ gegeben und ihn als Rhodinol bezeichnet. Dieser Bezeichnung schlossen sich Barbier und seine Mitarbeiter an, ebenfalls für die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmend; diese Forscher wollen denselben Alkohol aus den Pelargoniumölen gewonnen haben. Hesse nennt 1894 den Hauptbestandteil dieser Öle Reuniol, läßt dabei aber unentschieden, ob $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ vorliegt. Wallach stellt 1896 (C. **1896**, I, 809) fest, daß dem Hauptbestandteil des Reuniols die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ zukommt. In demselben Jahre geben die französischen Forscher ihrem Rhodinol die Formel $C_{10}H_{20}O$. Ebenfalls 1896 stellen Tiemann und Schmidt (B. **29**, 903 ff.) fest, daß ihr aus dem Citronellal gewonnenes Citronellol mit dem Hauptbestandteil des Rosen- und Pelargoniumöls identisch ist.

Die französischen Forscher halten inzwischen bis zur Gegenwart daran fest, daß der durch Reduktion aus der Geraniumsäure gewonnene Alkohol $C_{10}H_{20}O$ mit dem in der Natur vorkommenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (mit ihrem zweiten Rhodinol) identisch ist. Inzwischen gelingt es Sch. u. Co. das d-Citronellol 1902 im Java-Ceylonöl nachzuweisen. Wie oben bereits erwähnt, liegen demnach die Verhältnisse gegenwärtig so, daß die Alkohole $C_{10}H_{20}O$ wahrscheinlich nebeneinander vorkommen, daß bald die Limonen-, bald die Terpinolenform auftritt.

Geschichtlich ist über die Konstitutionsaufklärung das Wichtigste bereits bei der Konstitution selbst angegeben worden. An dieser Stelle sei betont, daß die Zugehörigkeit zur aliphatischen Reihe aus der Molekularrefraktion und aus den sonstigen physikalischen Konstanten gefolgert wurde, womit die Aufnahme von zwei Atomen Brom, die später konstatiert wurde, sowie die Oxydation zum Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$ im Einklang stand. Von einschneidender Bedeutung war, daß von verschiedenen Seiten in den neunziger Jahren durch Oxydation eine Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ erhalten wurde, welche sich als identisch mit der β-Methyladipinsäure Semmlers aus dem Pulegon erwies. Da ferner bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton erhalten wurde, konnte 1896 von Tiemann und Schmidt die

Terpinolenformel des Citronellols gefolgert werden, indem gleichzeitig Barbier und Léser die Limonenform in Betracht zogen. Von 1900 ab beginnen die Arbeiten von Harries und seinen Schülern, welche im Citronellal die Limonenform wahrscheinlich machen.

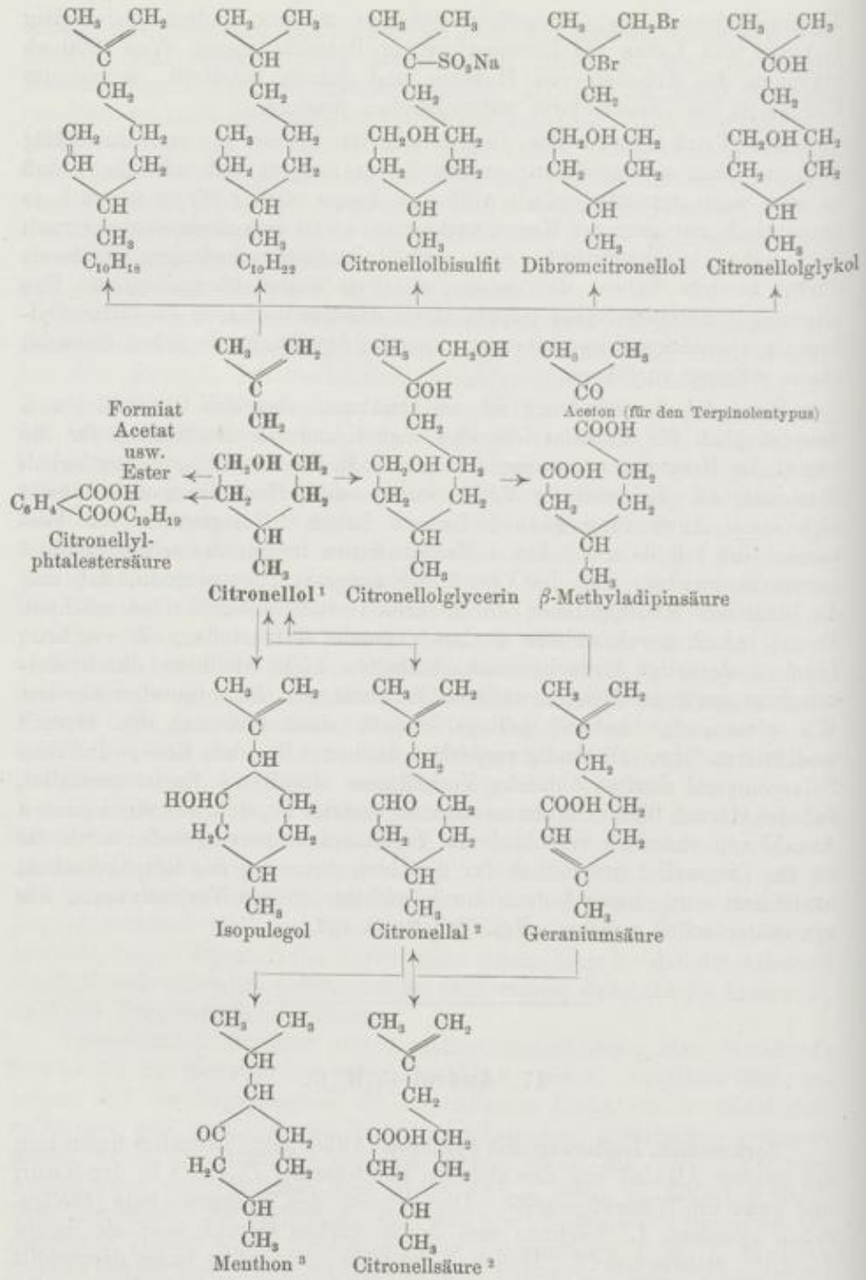
Das Vorkommen des Citronellols ist bisher in verhältnismäßig wenigen Ölen nachgewiesen; jedoch ist es äußerst wahrscheinlich, daß es sich noch verschiedentlich auffinden lassen wird. Wenn es auch in prozentisch nur geringer Menge vorkommt, so ist sein angenehmer Geruch doch sehr charakteristisch; sein verhältnismäßig schwieriger Nachweis dürfte bewirkt haben, daß es in manchen Fällen übersehen ist. Das citronellylphtalsaure Silber jedoch, sowie das Semicarbazon des Citronellylbrenztraubensäureesters gestatten nunmehr den Nachweis neben Geraniol etwas sicherer zu führen.

Über die Anwendung ist zu erwähnen, daß das Citronellol sich hauptsächlich für Parfümeriezwecke eignet und als Bestandteil für die künstliche Herstellung gewisser Öle, wie z. B. des Rosenöls, unumgänglich notwendig ist. Bei weiterer Verbesserung seiner Herstellungsweise dürfte sich seine Anwendung ganz bedeutend heben. Gelegentlich von Versuchen, die mit d- und l- bzw. i-Modifikationen beispielsweise am Linalool angestellt wurden, war die Vermutung ausgesprochen worden, daß sich die einzelnen Modifikationen durch ihren Geruch unterscheiden möchten. Es ist jedoch durch weitere exakte Versuche festzustellen, ob wie beim Linalool derartige Geruchsverschiedenheiten nicht vielmehr durch Beimengung geringer Mengen anderer Verbindungen hervorgerufen werden. Wir wissen, daß äußerst geringe Mengen einer Substanz den Geruch modifizieren bzw. vollständig verdecken können. Bei dem Rosen- und dem Pelargoniumöl dürften ähnliche Verhältnisse obwalten. Es ist zweifellos, daß der Geruch dieser Öle ein zusammengesetzter ist, d. h. von einer ganzen Anzahl von chemisch verschiedenen Verbindungen hervorgerufen wird. So ist das Citronellol unerläßlich für die Hervorbringung des Rosengeruches; modifiziert wird dieser jedoch durch wichtige andere Verbindungen, wie wir später sehen werden. Vgl. Tabelle S. 434.

---

47. Androl $C_{10}H_{20}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Außer dem Citronellol findet sich ein zweiter Alkohol von der gleichen Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ in der Natur, und zwar im Wasserfenchelöl. Die Früchte des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum* L.) zeichnen sich durch starken Geruch aus; sie liefern 1—2,5 % ätherisches Öl. Dieses Öl ist noch nicht allzu lange dargestellt und daher auch verhältnismäßig spät der chemischen Untersuchung unterworfen worden.



[1] Der Übersicht wegen ist nur der Limonentypus gewählt worden; liegt der Terpinolentypus vor, so ändern sich die Derivate entsprechend.

[2] Weitere Derivate des Citronellals sowie der Citronellsäure usw. s. bei Citronellal.

[3] Läßt sich ohne Umlagerung aus Terpinolentypus erklären.

C. Bauer (über das ätherische Öl von *Phell. aquat.* Diss. Freiburg 1885) bringt einige Notizen über die Eigenschaften dieses Öles. 1886 veröffentlicht Pesci (G. **16** [1886], 225) eine Arbeit über dasselbe Öl, indem er feststellt, daß es zu 80% aus einem Terpen besteht, welches ein bei 103° schmelzendes Nitrit liefert. Bereits 1842 (A. **41**, 75) hatte Cahours ein Nitrit aus dem Kohlenwasserstoff des Bitterfenchelöls dargestellt. Wallach (A. **239** [1887], 40) gibt diesem Terpen den Namen Phellandren; die weiteren Eigenschaften des letzteren vgl. unter „Phellandren". Über einen weiteren Bestandteil des Wasserfenchelöls finden wir ferner eine Angabe Haensels (Pharm. Zeit. **43** [1898], 780), welcher die Abscheidung einer geringen Menge schweren Öles konstatiert hat. Alle diese Untersuchungen lassen uns aber noch im unklaren über denjenigen Bestandteil, welcher den charakteristischen Geruch des Öles bedingt. Erst im Jahre 1904 bringen Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 91) Mitteilungen, welche auch nach dieser Richtung hin Aufklärung schaffen. Es gelang ihnen durch Schütteln mit Bisulfit einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ zu isolieren, welchen sie Phellandral nennen (s. denselben). Außerdem enthält das Öl Bestandteile, die nicht mit Natriumbisulfit reagieren. Die Hauptmenge dieser nicht reagierenden Bestandteile siedet unter 5—6 mm Druck bei 60—145°. Es wurde nunmehr wiederholt fraktioniert und schließlich eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten.

Physik. Eig. Sdp. 197—198°; $d_{15} = 0{,}858$; $n_{D_{20}} = 1{,}44991$; $\alpha_D = -7°10'$. Dem Alkohol kommt der charakteristische Geruch des Wasserfenchelöls im hohen Maße zu, er scheint der Hauptträger desselben zu sein.

Chem. Eig. Mit Carbanil in bekannter Weise umgesetzt, liefert der Alkohol ein

Phenylurethan $C_{17}H_{25}O_2N$, wie aus der Analyse gefolgert wurde.

Identifizierung. Um diesen Alkohol, welchen Sch. u. Co. Androl nennen, zu identifizieren, dürfte die Entfernung der nichtalkoholischen Bestandteile durch Bisulfit usw. zuerst vorzunehmen zu sein, alsdann wird die Überführung in das Phenylurethan am besten darüber Aufschluß geben, ob derselbe vorliegt. Oxydationsprodukte, weder Keton noch Aldehyd, konnten bisher erhalten werden.

Konstitution. Vorausgesetzt, daß der Alkohol bereits in verhältnismäßiger Reinheit erhalten war, ist der niedrige Siedepunkt auffallend, welcher fast mit jenem des Linalools zusammenfällt. Zunächst ist die Frage zu entscheiden, ob ein Alkohol der Methanreihe oder der cyklischen Reihe vorliegt. Der Analyse nach würde entweder ein einfach ungesättigter Alkohol der Methanreihe, wie z. B. das Citronellol, vorhanden sein können, oder aber ein vollständig gesättigter der cyklischen Reihe wie das Menthol. Die cyklische Reihe ist aber wegen des niedrigen Volumgewichts ausgeschlossen; mit der Zugehörigkeit zur Methanreihe fällt auch das Resultat der Molekularrefraktion zusammen. Aus den angegebenen Daten finde ich M. R. 48,85, während sich für einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ 48,88 berechnen würde. Was die sonstige chemische Konstitution anlangt, so haben wir auch hier wiederum einige Anhalts-

punkte über die etwaige Natur derselben in dem Siedepunkt, natürlich immer vorausgesetzt, daß ein verhältnismäßig reines Material vorgelegen hat. Danach dürfte ein primärer Alkohol ausgeschlossen sein; vielmehr fallen die Daten mit jenem eines tertiären zusammen, wodurch wiederum das Androl in nahe Beziehung zum Linalool gerückt wird. Inwieweit jedoch diese Schlüsse berechtigt sind, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Für ein Dihydrolinalool würde der Siedepunkt etwas zu hoch liegen; es ist nicht ausgeschlossen, daß in dem Androl eine Verbindung von ev. folgender Konstitution vorliegt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH\cdot CH:CH_2$$

oder

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH\cdot CH_2\cdot CH_3.$$

Ein derartiger Alkohol würde sich bei der Oxydation mit Bichromat ohne Umlagerung nicht oxydieren lassen.

Geschichte. Das Androl wurde bisher synthetisch nicht erhalten. Es ist nur 1904 von Sch. u. Co. im Wasserfenchelöl festgestellt worden. Es hat dieses späte Auffinden zweifellos einmal darin seinen Grund, daß das Androl flüssig ist und bisher wenig charakteristische Derivate liefert, vor allen Dingen aber auch darin, daß es in verhältnismäßig geringer Menge vorkommt. Erst die Technik des Großbetriebes hat uns in den Stand gesetzt, das Vorkommen dieses nach den verschiedensten Richtungen hin interessanten Alkohols festzustellen. Es zeigt dies Beispiel so recht, daß sich einmal noch sehr viele Verbindungen in den ätherischen Ölen finden werden, welche bisher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen sind, alsdann aber auch, daß diese Bestandteile für diese ätherischen Öle von der größten Wichtigkeit sind insofern, als sie besonders einen Einblick in ihre Bildung in der Pflanze zulassen werden. Gerade in ätherischen Ölen, welche sehr viel Terpene enthalten, die sich aber durch einen charakteristischen Geruch auszeichnen, spielen diese in geringer Menge vorkommenden sauerstoffhaltigen Bestandteile eine große Rolle.

---

48. Alkohol $C_8H_{16}O$.

Im Gaultheriaöl (*Gaultheria procumbens* L.) haben Power und Kleber (Pharm. Rundsch. N.Y. **13** [1895], 228) außer einem Keton $C_8H_{14}O$ den zugehörigen Alkohol $C_8H_{16}O$ und einen Ester $C_{14}C_{24}O_2$ dieses Alkohols mit einer Säure, welche durch Oxydation des Ketons erhalten war, aufgefunden.

Physik. und chem. Eig. Sekundärer oder primärer Alkohol. Über Identifizierung und Konstitution können vorläufig keine weiteren Angaben gemacht werden, bis weitere Untersuchungen vorliegen, so daß es sogar nicht einmal feststeht, ob eine aliphatische Verbindung vorliegt.

Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Die gesättigten Alkohole der Methanreihe werden nur in wenigen Fällen in den ätherischen Ölen konstatiert. Etwas häufiger finden sich die einfach ungesättigten Alkohole C_nH_{2n}, unter denen als wichtigstes Glied das Citronellol auftritt. Noch häufiger als das letztere werden Alkohole der Reihe C_nH_{2n-2} angetroffen. Unter diesen treten wiederum ganz besonders das Geraniol und Linalool hervor; seltener begegnen wir außerdem einigen wenigen Vertretern der ebenfalls hierher gehörigen Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$, während den beiden soeben erwähnten Alkoholen die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ zukommt. Auffallend erscheint, daß wir es auch in diesem Falle mit Molekülen der Bruttoformel C_{10} zu tun haben, genau so, wie das Citronellol diese Kohlenstoffzahl aufweist. Wir werden auch sehen, daß die Konstitution dieser Moleküle große Ähnlichkeit zeigt, besonders soweit das Kohlenstoffskelett und die Substitution durch Methylgruppen in Betracht kommen. Es ist dies dieselbe Anordnung, die mut. mut. auch den Terpenen, Sesquiterpenen usw. eigentümlich ist, und die ihren Grund in der gleichartigen Herstellung und Erzeugung dieser Moleküle in der Pflanze, namentlich in bezug auf das Ausgangsmaterial, haben muß.

Über das Vorkommen der Alkohole von dieser allgemeinen Bruttoformel und über ihre Darstellung ist zu erwähnen, daß wir das Linalool und Geraniol synthetisieren können, ja sogar eine Totalsynthese auszuführen imstande sind, während beim Nerolidol, Farnesol usw. als Ausgangsmaterial ätherische Öle dienen müssen. Jedoch ist die synthetische Darstellung auch der ersteren Alkohole noch zu wenig ausgebaut, so daß wir bei der Gewinnung größerer Mengen auch bei ihnen auf natürliche Quellen angewiesen sind.

Die physikalischen Eigenschaften unterscheiden diese Alkohole vom Citronellol bzw. von den ganz gesättigten Alkoholen besonders auf Grund der vorhandenen größeren Anzahl von doppelten Bindungen. Im allgemeinen Teil sahen wir, wie Anhäufung der doppelten Bindungen bei sonst gleicher Konstitution das Volumgewicht erhöht, ebenso steigt der Brechungsexponent, auch pflegt die Polarisation zuzunehmen. Besonders scharf treten diese Regelmäßigkeiten beim Geraniol und Citronellol (Dihydrogeraniol) hervor, während sie natürlich beim Linalool, welches wir als tertiären Alkohol kennen lernen werden, zurücktreten. Da es bisher noch nicht feststeht, ob das Androl, welches sich im Wasserfenchelöl findet, ein Dihydro-

linalool ist, so können seine physikalischen Daten nicht so ganz mit jenen des Linalools verglichen werden. Aber selbst diese beiden Alkohole, mögen sie nun so eng zusammengehören oder nicht, lassen obige Regelmäßigkeiten deutlich hervortreten. — Unter sich werden diese Alkohole natürlich verschiedene physikalische Konstanten aufweisen, je nachdem wir es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol zu tun haben; der Siedepunkt der primären Alkohole liegt bei sonst gleicher Konstitution höher als jener der tertiären, ebenso scheint das Volumgewicht größer zu sein.

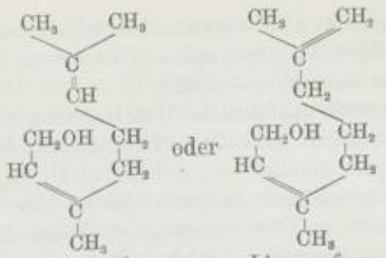
Die chemischen Eigenschaften der Alkoholgruppe sind dieselben wie bei den einfach ungesättigten Alkoholen, wenn wir es in beiden Fällen mit primären oder tertiären zu tun haben. Im übrigen löst die zweite doppelte Bindung vielfach andere chemische Reaktionen aus. Man erinnere sich nur an die verhältnismäßig geringe Beständigkeit des Geraniols gegenüber chemischen Reagentien, während das Citronellol beständig ist. Das tertiäre Linalool läßt sich natürlich direkt nicht oxydieren, sondern erst nach Umlagerung entsteht durch Oxydation das Citral. Dies sind alles Reaktionen, welche durch eine zweite benachbarte doppelte Bindung hervorgerufen werden.

Die Identifizierung geschieht vielfach auf analoge Weise wie bei den Alkoholen $C_nH_{2n}O$, indem man Urethane darstellt, oxydiert oder, wie beim Geraniol, die kristallisierte Chlorcalciumverbindung gewinnt.

In der Konstitution haben diese Alkohole ebenfalls die größte Ähnlichkeit mit dem Citronellol usw. Wie oben erwähnt, haben sie dasselbe Kohlenstoffskelett, nur steht teilweise die Hydroxylgruppe anders, teilweise bewirkt die vorhandene doppelte Bindung eine Veränderung.

Geschichtlich ist zu erwähnen, daß am längsten von diesen Alkoholen das Geraniol bekannt ist, wenn es auch erst Gladstone in mehr oder weniger reinem Zustande in den sechziger Jahren in den Händen gehabt zu haben scheint. Das Linalool dürfte erst in den achtziger Jahren von französischen Forschern einigermaßen einheitlich isoliert worden zu sein; Nerolidol und Farnesol gehören der allerjüngsten Zeit an. Deshalb ist es von Interesse zu beobachten, wie die Geschichte des Citronellols, welches zuerst 1890 erwähnt und noch später erst aus ätherischen Ölen gewonnen wird, jünger ist als jene des Geraniols und Linalools. Allerdings ist das, was man vor 1890 von diesen Alkoholen weiß, äußerst gering; fast gleichzeitig wurden diese olefinischen Kampferarten als solche erkannt und ihre Konstitution in den letzten 15 Jahren erschlossen.

49. Geraniol $C_{10}H_{18}O$ =



Terpinolenform

oder

Limonenform

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Bei dem Geraniol haben wir, wie beim Citronellol, zweierlei Gewinnungsarten zu unterscheiden. Wir können das Geraniol entweder auf synthetischem Wege oder aber aus ätherischen Ölen gewinnen. Das Citronellol wurde zuerst auf synthetischem Wege rein dargestellt, obwohl man einen besonderen Alkohol im Rosen- bzw. Pelargoniumöl und Citronellöl schon lange vermutet hatte. Beim Geraniol liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hauptsächlich wird das Geraniol in größeren Mengen in den Andropogonölen angetroffen. Gelegentlich der Besprechung des leichten Sesquiterpens im Citronellöl konnten wir auf diese Öle bereits näher eingehen. Das Geraniol findet sich besonders im Palmarosaöl, welches aus *Andropogon Schoenanthus* L. gewonnen wird. Dieses Gras ist in Vorderindien vielfach häufig, auch kommt es im tropischen Westafrika vor. Die Bezeichnung Palmarosaöl oder türkisches Geraniumöl, indisches Grasöl, Rusaöl usw. ist ebenfalls für dieses Öl gebräuchlich. Der von Rosen- und Geraniumöl herrührende Name soll an die Ähnlichkeit des Geruchs mit dem Rosen- bzw. Pelargoniumöl erinnern (das Genus *Pelargonium* gehört zu den Geraniaceen); „türkisch" bezieht sich auf den Handelsweg, welchen dieses Öl früher aus Indien nahm. Das Öl wird an Ort und Stelle in äußerst primitiver Weise gewonnen. Erst im neunzehnten Jahrhundert dürfte das Palmarosaöl, wie viele andere Geraniumöle, in größerer Menge nach Europa gekommen sein. Zuerst wurde das Lemongrasöl, alsdann das Palmarosaöl, schließlich das Citronellöl in den Handel gebracht.

Bei seinem Auftreten im Handel begann man das Palmarosaöl alsbald wegen seines angenehmen Geruchs zu untersuchen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die früheren Untersuchungen mit wirklich reinem Öl vorgenommen sind. Die erste Mitteilung rührt von Stenhouse (A. **50**, 157) her. Dieser Forscher gibt aber selbst an, daß die Herkunft seines Öles zweifelhaft sei, ev. rühre es von *Andropogon Ivarancusa* her. Stenhouse fraktionierte und analysierte das Öl; er stellte einen Sauerstoffgehalt fest. Durch Destillation über Natrium konnte er einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}$, isolieren.

Gladstone (J. **1863**, 548) untersucht ebenfalls Andropogonöle; auch er glaubt ein Öl von *Andropogon Ivarancusa* vor sich gehabt zu haben und gibt an, daß es aus mehreren, durch fraktionierte Destillation nicht zu trennenden Körpern bestehe.

Auch BAUR (WITTSTEINS Vierteljahresschrift XVII, Heft 3) bringt einige Notizen über Andropogonöle. GLADSTONE beobachtete ein spez. Drehungsvermögen von $(\alpha) = -1{,}92^0$.

Die erste ausführliche Untersuchung rührt von JACOBSEN (A. **157**, 232) aus dem Jahre 1871 her. Erst diesem Forscher gelang es, aus dem Öl als Hauptbestandteil einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ abzutrennen, welchen er als Geraniol bezeichnet, und von dem er eine ganze Anzahl Derivate herstellt, ohne weiter auf die Konstitution dieses Alkohols einzugehen. Alle diese bisherigen Angaben beziehen sich auf Öle, welche von Andropogonarten gewonnen wurden. GINTL (Pharm. J. Trans. [3] **10**, 24 und J. **1879**, 941) beschäftigt sich mit einem Geraniumöl, welches aus *Pelargonium Radula* gewonnen war, ferner mit Ölen aus anderen Pelargoniumspezies. Er bestätigt auch, daß sich im indischen Geraniumöl als Hauptbestandteil das Geraniol befindet, ohne weitere Angaben zu bringen. Mitteilungen, ob dieses Geraniol auch in den erwähnten Geraniumölen (von *Pelargonium*) vorkommt, sind nicht gemacht.

Vom Jahre 1890 ab beschäftigt sich SEMMLER mit der Konstitution des Geraniols, welches ebenfalls aus dem Öl von *Andropogon Schoenanthus* gewonnen war; er reihte das Geraniol unter die olefinischen Kampferarten ein.

Zur Abscheidung des Geraniols hatte JACOBSEN 1871 bereits die Chlorcalciumverbindung angegeben; vermittelst dieser kristallisierten Verbindung, welche durch Erwärmen des Alkohols mit Chlorcalcium auf 50° erhalten wird und durch darauffolgendes Waschen mit Äther rein gewonnen werden kann, gelang es SCH. u. Co. (SCH. **1893**, II, 11) aus dem Citronellaöl einen Alkohol zu isolieren, welcher von 231—232° siedete und welchen sie als Geraniol ansprechen.

In diese Zeit fallen auch die Arbeiten über das Rosenöl von ECKART (Ar. **229**, 355), von MARKOWNIKOW und REFORMATZKI (J. pr. II, **48**, 293), von BARBIER (C. r. **117**, 177) und von MONNET und BARBIER (C. r. **117**, 1092). ECKART nennt den Hauptbestandteil des Rosenöls Rhodinol und gibt ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$; konform mit dieser Untersuchung sind MONNET und BARBIER, welche den Namen Rhodinol ebenfalls annehmen. Die russischen Forscher dagegen nennen den Hauptbestandteil Roseol und geben ihm die Formel $C_{10}H_{20}O$. Alle diese Forscher weisen auf die Ähnlichkeit mit dem Geraniol hin, sprechen sich aber gegen die Identität mit Geraniol aus.

TIEMANN und SEMMLER berichten 1893 (B. **26**, 2710) über das Geraniol, welches SEMMLER (B. **24**, 201) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Geranial = Citral übergeführt hatte. SEMMLER war es auch gelungen durch vorsichtige Reduktion des Citrals mit Natrium und Alkohol Geraniol zurückzuerhalten. TIEMANN und SEMMLER wenden sich in der erwähnten Arbeit gegen das Rhodinol ECKARTS einerseits und gegen das Rhodinol BARBIERS anderseits, ebenso gegen das Licarhodol BARBIERS, ferner weisen sie nach, daß auch das Roseol MARKOWNIKOW und REFORMATZKI Geraniol enthält. BARBIER hatte nämlich (C. r. **116**, 1200) durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid ein Estergemenge erhalten, welches er jedoch für

einheitlich hielt und als Licarhodylacetat bezeichnete. BOUCHARDAT (C. r. **116**, 1253) wendet sich zuerst gegen die einheitliche Natur des Licarhodols und stellt die Behauptung auf, daß dies im Wesentlichen Geraniol sei, eine Annahme, welche BARBIER (C. r. **117**, 120) bestreitet. TIEMANN und SEMMLER sprechen das durch Oxydation erhaltene Licarhodal für identisch mit dem Citral an.

Zu der gleichen Ansicht, daß das Licarhodol BARBIERS Geraniol enthält, kommen im Jahre 1894 BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49**, 192); sie erbringen den exakten Beweis dadurch, daß sie das Licarhodol mit Chlorcalcium behandeln und aus der festen Chlorcalciumverbindung wiederum den Alkohol abscheiden, welcher sich in jeder Beziehung als identisch mit Geraniol zeigte. In dieser Arbeit ist also endgültig die Überführung des Linalools in Geraniol erwiesen. Dieselben Forscher bestätigen ebenfalls die von TIEMANN und SEMMLER bereits vertretene Ansicht, daß im Rhodinol, aus Rosenöl bzw. Geraniumöl (*Pelargonium*) gewonnen, Geraniol vorhanden ist. Sie weisen im besonderen das Geraniol im türkischen und im deutschen Rosenöl nach, ferner im afrikanischen Geraniumöl; ebenso im Citronellöl, in welchem bereits SCH. u. Co., wie oben erwähnt, 1893 Geraniol gefunden hatten.

Inzwischen hatten BERTRAM und WALBAUM 1892 (J. pr. II, **45**, 595) gefunden, daß auch das Lavendelöl wahrscheinlich Geraniol enthält, eine Vermutung, die später im Jahre 1898 (SCH. **1898**, I, 32) als richtig erwiesen wurde. Ferner konnten TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2710) den Nachweis erbringen, daß auch das Neroliöl Geraniol enthält. Dieses Vorkommen wird späterhin von SCH. u. Co. (Sch. **1903**, II, 55) bestätigt; sie führten den Nachweis durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid und gewannen Geranyldiphenylurethan vom Smp. 81°.

Ebenfalls in einem Andropogonöl, und zwar im Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D.C.) konnten SCH. u. Co. 1894 (SCH. **1894**, II, 32) mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung das Geraniol konstatieren. Im Jahre 1893 isolierte BOUCHARDAT aus dem Spiköl, welches die Labiate *Lavandula Spica* D.C. liefert, das Geraniol (C. r. **117** [1893], 53).

Ein Jahr später gelang es REYCHLER auch im Ylang-Ylangöl, welches aus der Anonacee (*Anona odoratissima*) gewonnen wird, Geraniol aufzufinden.

Trotzdem also von den verschiedensten Seiten sowohl in dem Rhodinol ECKARTS und BARBIERS, als auch in dem Roseol M. und R. Geraniol nachgewiesen war, mußte zweifellos neben diesem Alkohol noch ein anderer Alkohol in allen diesen Präparaten vorhanden sein, welcher einerseits die abweichenden Eigenschaften des Rhodinols bzw. Roseols vom Geraniol bewirkte, der aber auch anderseits die vom Geraniol verschiedenen Oxydationsresultate ergab, so daß Rhodinal, Roseal usw., bzw. die zugehörigen Säuren, nicht mit dem Geranial und der Geraniumsäure übereinstimmten. Es mußte ein Alkohol sein, welcher keine feste Chlorcalciumverbindung gab, so daß man nach dem Chlorcalciumverfahren nur das reine Geraniol gewann. Diese Abweichungen vom Geraniol veranlaßten demnach die Chemiker

immer wieder das Rhodinol bzw. Roseol als vom Geraniol verschieden zu erklären bzw. das beigemengte Geraniol für nebensächlich zu halten. Von diesem Standpunkt aus sind folgende Arbeiten aufzufassen.

Zunächst halten die französischen Forscher nach wie vor daran fest, daß das Rhodinol vom Geraniol verschieden ist. — A. Hesse nimmt im Jahre 1894 (J. pr. II, **50**, 472) die Arbeit über das Rosenöl bzw. über die Geraniumöle (*Pelargonium odoratissimum*) auf; er faßt den Hauptbestandteil dieser Öle ebenfalls als verschieden vom Geraniol auf und gibt ihm den Namen Reuniol, indem er unentschieden läßt, ob ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$ bzw. $C_{10}H_{20}O$ zukommt. — Erdmann und Huth wenden sich in zwei Publikationen (J. pr. **53** [1896], 42 und J. pr. **56** [1897], 1) der Untersuchung dieser Öle zu; sie halten am Rhodinol fest, bestreiten die Existenz des Reuniols und wollen für den Namen Geraniol den Namen Rhodinol einführen.

Das Jahr 1896 bringt endlich von verschiedenen Seiten Klarheit in diese recht verwickelten Verhältnisse. Noch kurz vorher hatten Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 37) festgestellt, daß sich auch im Reuniol Hesses Geraniol findet und daß das Reuniol mit dem Rhodinol übereinstimmt; sie geben gleichzeitig in einer Anmerkung eine exakte Abscheidung des Geraniols nach dem Chlorcalciumverfahren an; auch diese Forscher sind der richtigen Meinung, daß in allen diesen rosenähnlich riechenden Ölen sowohl, als auch in den Präparaten Roseol, Reuniol, Rhodinol noch ein anderer Alkohol vorhanden sein müsse, „welchen man vielleicht am richtigsten ‚Pelargoniol' nennen würde." Dieser Alkohol wird nun endlich 1896 von mehreren Seiten erkannt, indem die darüber arbeitenden Chemiker auf verschiedene Weise die übereinstimmende Tatsache endgültig feststellen, daß diesem Alkohol die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ zukommt. Zunächst gewannen Tiemann und Schmidt (B. **29**, 903) durch ein verbessertes Verfahren aus dem Citronellal durch Reduktion das Citronellol, welches zwar schon von Dodge 1890 ebenfalls durch Reduktion in unreinem Zustande erhalten worden war, vgl. auch Dodge 1891 (Am. **12**, 553). Tiemann und Schmidt konnten das Citronellol rein gewinnen, indem sie einmal die Reduktion verbesserten und sodann das Citronellol nach dem Phosphortrichloridverfahren reinigten.

Den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ wies in demselben Jahre Wallach (C. **1896**, I, 809) nach, indem er aus dem Reuniol Hesses die Verbindung $C_{10}H_{20}O$ dadurch isolierte, daß er durch Erhitzen auf 240—250° das beigemengte Geraniol zerstörte.

Auch Barbier und Bouveault isolierten aus ihrem Rhodinol 1896 (C. **1896**, I, 995) einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

Lassen wir die Frage vollkommen beiseite, ob das synthetisch aus dem Citronellal erhaltene Citronellol mit den Alkoholen $C_{10}H_{20}O$ aus den verschiedenen Ölen identisch ist, oder ob der von Bouveault und Gourmand (C. r. **138** [1904], 1699) durch Reduktion des Geraniumsäureäthylesters erhaltene Alkohol $C_{10}H_{20}O$ mit diesem natürlichen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ identisch ist, soviel steht fest, daß das Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ usw.

zu streichen ist, daß in allen diesen Präparaten neben dem Geraniol $C_{10}H_{18}O$ ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vorkommt. Diese Auffassung vertreten ganz besonders auch BERTRAM und GILDEMEISTER in ihrer Abhandlung (J. pr. II, **53**, 225), indem sie hierin besonders die Anwesenheit des Geraniols in allen diesen Präparaten nochmals betonen.

Die soeben erfolgten Mitteilungen wurden gebracht, um einmal das Vorkommen des Geraniols in vielen ätherischen Ölen zu erwähnen, aber auch sodann, um seine Abscheidung aus diesen Ölen zu zeigen. Der Nachweis des Geraniols in denselben wird erschwert und seine Eigenschaften werden in ihnen durch die Anwesenheit anderer Alkohole, des Citronellols $C_{10}H_{20}O$, des Linalools $C_{10}H_{18}O$ und des Terpineols $C_{10}H_{18}O$ modifiziert. Der qualitative Nachweis neben allen diesen Alkoholen gelingt am besten durch die Chlorcalciumverbindung, für deren Herstellung wir nunmehr die von SCH. u. Co. (SCH. **1895**, I, 38) angegebene Methode zitieren: das vollkommen trockne Öl wird mit gleichen Gewichtsteilen frisch getrockneten, staubfein gepulverten Chlorcalciums innig verrieben und das Gemisch unter Abkühlen auf -4^0 bis -5^0 12—16 Stunden lang beiseite gestellt. Die erhaltene, mehr oder weniger zähe oder feste Masse wird zerkleinert, mit wasserfreiem Benzol, Äthyl- oder Petroläther verrieben und an der Luftpumpe abgesaugt. Diese Operation wird noch zweimal mit neuem Benzol usw. wiederholt und dann die Chlorcalciumverbindung mit Wasser zersetzt. Das nunmehr abgeschiedene Öl wird im Scheidetrichter von der Chlorcalciumlösung getrennt, mit Wasser gewaschen und destilliert, wobei das Geraniol von 228—230° übergeht. Der Nachweis des Geraniols auf diesem Wege gelingt in der Regel nicht, wenn weniger als 25% zugegen sind. An Stelle des Chlorcalciums kann Chlormagnesium, salpetersaures Calcium und Magnesium Verwendung finden. — Bei geringerem Gehalt an Geraniol eignet sich die von ERDMANN und HUTH (J. pr. **53**, 45) angegebene Geranyldiphenylharnstoffverbindung, welche bei 82,2° schmilzt; jedoch kann dies Verfahren nicht zur Abscheidung des Geraniols in größerer Menge dienen. Zu diesem Zweck eignet sich das von TIEMANN und KRÜGER (B. **29**, 901) zur Isolierung von Alkoholen angegebene Verfahren, indem man die Geraniolfraktion mit Phtalsäureanhydrid usw. erwärmt, das Natriumsalz der Phtalestersäuren darstellt und aus dem Natriumsalz durch Verseifen alsdann reines Geraniol gewinnt. Auch dieses Verfahren gibt wohl reines Geraniol, ermöglicht aber keine quantitative Abscheidung desselben, da das Geraniol hierbei teilweise in Terpene umgewandelt wird, namentlich wenn die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids zu lange anhält. Ändert man jedoch das Phtalsäureanhydridverfahren etwas ab, so gelingt es, das Geraniol quantitativ abzuscheiden und namentlich von tertiären Alkoholen zu trennen. Dieses Verfahren ist von STEPHAN (J. pr. II, **60**, 248) ausgearbeitet und angegeben worden; es ist dies also eine Abänderung des allgemeinen Phtalsäureanhydridverfahrens, wie wir es bei TIEMANN und KRÜGER (B. **29** [1896], 901), FLATAU und LABBÉ (C. r. **126** [1898], 1725 bzw. Bl. III, **19** [1898], 633) und SCH. u. Co. (SCH. **1898**, II, 67) kennen gelernt haben;

vgl. auch Sch. **1899**, I, 43, wo Santalol nach diesem Verfahren rein dargestellt wird. Um nämlich die hohe Temperatur bei der Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Geraniol zu vermeiden, löst man in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten in Benzol. Man erwärmt das Geraniol bzw. das Gemenge mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Phtalsäureanhydrids und Benzol eine Stunde lang auf dem Wasserbade auf 80°; der gebildete saure Geranylester wird durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden, und die nicht in Reaktion getretenen Bestandteile werden ausgeäthert. Auf diese Weise gelingt es einmal durch Herabsetzung der Einwirkungstemperatur das Geraniol nicht zu zersetzen, sondern quantitativ in die Geranylphtalestersäure überzuführen, alsdann aber auch, es von Beimengungen zu trennen, wenn diese nicht alkoholischer Natur sind. Indessen auch tertiäre Alkohole kann man so vom Geraniol abtrennen, da sie nach diesem Verfahren mit Phtalsäureanhydrid nicht reagieren; ebenso sekundäre Alkohole, die nur äußerst schwer bei Innehaltung der angegebenen Vorschrift in Reaktion treten. Dagegen bilden sämtliche etwa anwesenden anderen primären Alkohole ebenfalls Phtalestersäuren, so daß auch Citronellol auf diese Weise mitbestimmt wird. Man kann nun wohl, wie wir beim Citronellol gesehen haben, diesen Alkohol auf andere Weise aus einem Gemenge mit Geraniol abscheiden, aber schwieriger gelingt die Abtrennung des Geraniols in diesem Falle.

Will man das Geraniol quantitativ vom Citronellol trennen, so kann man nach Flatau und Labbé (C. r. **126**, 1725 und Bl. III, **19**, 633) so verfahren, wie wir es ebenfalls beim Citronellol angegeben haben, indem man mit Phtalsäureanhydrid und Benzol eine Stunde lang am Rückflußkühler kocht; die gebildeten Ester werden in Ligroin gelöst und auf $-5°$ abgekühlt. Hierbei soll die Geranylphtalestersäure quantitativ auskristallisieren, während die Citronellylphtalestersäure in Lösung bleibt. Sch. u. Co. (Sch. **1898**, II, 67) geben aber an, daß die Abtrennung der Geranylphtalestersäure hierbei nicht quantitativ erfolgt, wie bald darauf Flatau und Labbé auch zugestehen, weshalb sie in einem Zusatzpatent (C. **1900**, I, 882) eine Verbesserung anführen. Wir erkennen daraus, daß es wohl gelingt, qualitativ das Geraniol mit äußerster Schärfe nachzuweisen, besonders durch den gut kristallisierenden Geranyldiphenylharnstoff usw., daß es auch gelingt nach verschiedenen Verfahren reines Geraniol abzuscheiden, daß diese Abscheidung aber schon äußerst erschwert wird durch Gegenwart von Citronellol, daß eine vollständige quantitative Abscheidung jedoch zu den schwierigsten chemischen Operationen gehört.

Erdmann (B. **31** [1898], 358) trennt das Geraniol von Beimengungen durch den Pseudoopiansäureester hindurch; vgl. daselbst die näheren Angaben.

In der Folgezeit ist das Geraniol, wie wir sofort zeigen werden, in sehr vielen ätherischen Ölen nachgewiesen worden; zu seiner Abscheidung aus diesen Ölen können wir uns demnach, wenn größere Mengen von Geraniol zugegen sind, des Chlorcalciumverfahrens bedienen; sind keine weiteren primären Alkohole zugegen, so kann man das

Geraniol quantitativ nach dem Phtalsäureanhydridverfahren gewinnen, indem man mit Benzol verdünnt. Liegt außerdem der primäre Alkohol Citronellol vor, so trennt man das Geraniol nach FLATAU und LABBÉ soweit als möglich ab, indem man die Phtalestersäuren in der Kälte durch fraktionierte Kristallisation abscheidet. — Außer dieser Gewinnung aus ätherischen Ölen, können wir das Geraniol, wie SEMMLER zuerst fand, durch Reduktion aus dem Citral herstellen, indem wir uns des durch TIEMANN angegebenen, verbesserten Verfahrens bedienen (B. **31**, 828). Das Geranial hat nämlich wie das Citronellal die Eigenschaft, daß es durch Alkalien leicht unter Polymerisation verändert wird. Hält man nun während der Reduktion die Lösung durch Essigsäure stets schwach sauer, so erhöhen sich die Ausbeuten an Geraniol ganz bedeutend. Etwa noch anwesendes Citral wird durch Erwärmen mit Alkalilauge zerstört. Am besten destilliert man alsdann mit Wasserdämpfen ab, wobei die polymeren Produkte zurückbleiben.

In der Umwandlung des Linalools in Geraniol besitzen wir eine zweite synthetische Darstellungsmethode des letzteren. BARBIER ließ auf Linalool bzw. Licareol, zwei im wesentlichen synonyme Bezeichnungen (Bl. **9**, 802; C. r. **116**, 1200 und C. **1893**, II, 1060), Essigsäureanhydrid usw. einwirken; er glaubt hierbei einen neuen Alkohol erhalten zu haben, den er Licarhodol nennt (vgl. Bl. **9**, 914 und C. **1894**, I, 80). BOUCHARDAT wendet sich gegen diese Auffassung (C. r. **116**, 1253 und C. **1893**, II, 212) und erklärt das Licarhodol für im wesentlichen aus Geraniol bestehend. BARBIER (C. r. **117**, 120) kann sich dieser Ansicht jedoch noch nicht anschließen. BERTRAM und GILDEMEISTR (J. pr. II, **49**, 192) weisen alsdann 1894 nach, daß das Licarhodol BARBIERS in der Tat Geraniol enthält. BARBIER und seine Mitarbeiter veröffentlichen alsdann eine ganze Anzahl von Arbeiten, in denen sie an der Existenz des neuen Alkohols Licarhodol nach wie vor festhalten (vgl. Linalool). Und in der Tat zeigte das aus dem Linalool bzw. Licareol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gewonnene Alkoholgemisch abweichende Eigenschaften vom Geraniol und auch vom Linalool, welches etwa noch beigemengt sein könnte. 1896 (J. pr. II, **53**, 225) weisen BERTRAM und GILDEMEISTER nochmals nach, daß das Licarhodol hauptsächlich aus Geraniol besteht. 1898 zeigt ERDMANN (B. **31**, 356), daß im Licarhodol außerdem Terpineol vorhanden ist. Zur selben Zeit führt den gleichen Nachweis STEPHAN (J. pr. II, **58**, 109), daß Linalool in Terpineol überzuführen ist. Mit dem Jahre 1898 war demnach festgestellt, daß sich im Licarhodol Geraniol und Terpineol finden; hiermit waren die abweichenden Eigenschaften des Licarhodols vom Geraniol erklärt und der Übergang des Linalools hauptsächlich in Geraniol von neuem bestätigt.

Für die Gewinnung des Geraniols bleibt uns demnach einmal der synthetische Weg, indem wir das Citral durch Reduktion in Geraniol überführen, oder die Isomerisation des Linalools in Geraniol durch Essigsäureanhydrid; alsdann können wir das Geraniol aus den natürlich vorkommenden ätherischen Ölen nach dem oben angegebenen Verfahren

abscheiden; schließlich mag erwähnt werden, daß sich Geranylester in ätherischen Ölen finden. Wenn dieses Vorkommen, wenn es sich um das Geranylacetat handelt, auch immerhin zu den Seltenheiten gehört, und dieser Ester namentlich prozentisch in den einzelnen Ölen zurücktritt, so kann man doch durch Verseifung derselben Geraniol gewinnen.

Das Vorkommen des Geraniols in der Natur ist über das ganze Pflanzenreich verbreitet; sowohl monokotyle, als auch dikotyle Pflanzen liefern Öle, in denen sich Geraniol findet. Wir müssen jedoch auch hier unterscheiden, ob die betreffende Pflanze einmal sehr viel ätherisches Öl enthält, alsdann ob das Geraniol an der prozentischen Zusammensetzung des Öles in größerer Menge beteiligt ist oder nicht. Gehen wir von diesen Gesichtspunkten aus, so sind es besonders drei Familien, auf welche sich das Geraniol vorzüglich beschränkt: die monokotylen Gramineen mit dem Genus *Andropogon* und die beiden nahe verwandten dikotylen Familien Rosaceae mit dem Genus *Rosa* und Geraniaceae mit dem Genus *Pelargonium*. Aber auch das übrige Vorkommen ist vielfach charakteristisch, in diesen Fällen kommt es besonders mit Linalool zusammen vor, während es in Andropogon-, Rosa- und Pelargoniumölen vielfach vom Citronellol begleitet erscheint. Haben wir erst weiteres Material über das Vorkommen aller dieser Alkohole, so werden wir auch einen Anhalt über ihre Bildungsweise in der Pflanze gewinnen. Es wird alsdann das gemeinsame Vorkommen gewisser Bestandteile in ätherischen Ölen ebenso sehr für Bestimmung der verwandtschaftlichen Zusammengehörigkeit der betreffenden Pflanzenarten Verwendung finden können, als die einzelnen Bestandteile selbst, ja vielleicht in noch größerem Maße.

Gramineae.

In dieser monokotylen Pflanzenfamilie ist zuerst das Vorkommen des Geraniols konstatiert worden.

Palmarosaöl (*Andropogon Schoenanthus.*) Wie oben bereits angegeben, hatte sich Stenhouse (A. **50**, 157) mit einem Öl aus einer Andropogonart beschäftigt; er konnte nur konstatieren, daß das Öl Sauerstoff enthielt und teilweise aus einem Kohlenwasserstoff bestand. Alsdann liegen Arbeiten von Baur (Wittsteins Vierteljahrschrift **XVII**, 3) und Gladstone (J. **1863**, 548) vor. Aber auch diese Forscher können nur angeben, daß das Öl aus verschiedenen Bestandteilen besteht. Aus dem Jahre 1871 stammt alsdann die erste ausführliche Arbeit über Geraniol von Jacobsen (A. **157**, 232). Jacobsen isoliert den Alkohol sowohl durch fraktionierte Destillation, als auch nach dem Chlorcalciumverfahren. Auch noch in späterer Zeit wird das Geraniol vielfach aus dem Palmarosaöl nach diesen beiden Verfahren dargestellt. Aus dem Jahre 1896 haben wir eine Abhandlung von Gildemeister und Stephan (Ar. **234**, 326), welche sich mit der Geschichte des Geraniols beschäftigt. Sch. u. Co. (Sch. **1899**, I, 25) geben an, daß der Geraniolgehalt der indischen Geraniumöle 92 % betrage. Auch Jacobsen hatte nachgewiesen, daß das Geraniol der Hauptbestandteil

dieses Öles sei, ebenso SEMMLER (B. **23**, 1098). G. u. H. geben S. 364 an, daß der Geraniolgehalt des Palmarosaöls zwischen 76 und 93 % schwankt, wovon der größte Teil frei und 5,5—11 % als Ester vorhanden sind. GILDEMEISTER und STEPHAN (a. a. O.) stellen fest, daß an dieser Veresterung die Essig- und n-Capronsäure in gleicher Weise beteiligt sind; außerdem sind ca. 1 % Dipenten, sowie vermutlich Spuren von Methylheptenon vorhanden. FLATAU und LABBÉ (C. r. **126** [1898], 1725) wollen außerdem Citronellol nachgewiesen haben. Nach SCH. **1898**, II, 67 kann dasselbe jedoch allerhöchstens in Spuren vorhanden sein. Über die von FLATAU und LABBÉ im Palmarosaöl aufgefundene Säure $C_{14}H_{28}O_2$ (C. r. **126** [1898], 1726) vgl. ebenfalls SCH. (**1898**, II, 29), wonach diese Säure kein normaler Bestandteil des Palmarosaöls sein kann.

Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.). Das Aroma dieses Öles wird besonders durch das Citronellal $C_{10}H_{18}O$, welches zu 10—20 % im Öl vorkommt, bedingt; außerdem sind 10—15 % Terpene vorhanden. Borneol findet sich zu 1—2 %, während das Geraniol ungefähr die Hälfte des Citronellöls ausmacht. Ferner ist in dem von Java stammenden Öle Citronellol $C_{10}H_{20}O$ nachgewiesen (SCH. **1902**, I, 13), sowie Methylheptenon und Linalool (SCH. **1895**, I, 21), auch finden sich Ester der Essig- und Valeriansäure, sowie zuweilen Methyleugenol. SCH. u. Co. reinigten das Geraniol aus dem Citronellöl nach dem Chlorcalciumverfahren. Sie (SCH. **1900**, I, 12) bestimmten in einem Java-Citronellöl den Gehalt an Geraniol zu 38,15 %, den Citronellalgehalt zu 50,45 %, in einer zweiten Probe fanden sie 31,87 % Geraniol und 55,34 % Citronellal, während in einem Lana Batu-Citronellöl 28,2 % Citronellal, 32,9 % Geraniol und 8 % Methyleugenol nachgewiesen wurden; vgl. auch C. **1894**, II, 910.

Lemongrasöl. (*Andropogon citratus* D. C). Wie alle Andropogonöle wird auch dieses an Ort und Stelle in primitiver Weise gewonnen.

Erst sehr spät wurde es chemisch untersucht. SCH. u. Co. (SCH. **1888**, II, 17) konstatierten als Hauptbestandteil einen Aldehyd. SEMMLER oxydierte das Geraniol zum Geranial und zeigte, daß letzteres mit dem Citral identisch ist (vgl. daselbst das Nähere). Der Gehalt an Citral wechselt, er steigt bis zu 90 % und noch höher; außerdem findet sich im Vorlauf des Öles Methylheptenon (BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **118** [1894], 983). Ferner sind im Lemongrasöl wenig Terpene, nach STIEHL Dipenten und vielleicht Limonen, vorhanden (J. pr. II, **58** [1898], 51). Wahrscheinlich ist auch Linalool, sicher Geraniol zugegen (SCH. **1894**, II, 32); sie isolierten das letztere nach dem Chlorcalciumverfahren und fanden es identisch mit dem Geraniol im Palmarosaöl.

Gingergrasöl. Dieses Öl wird ebenfalls von einer Andropogonart gewonnen, jedoch ist man sich nicht über die Spezies einig. Bisher wurde es als ein minderwertiges Palmarosaöl angesehen. Neue botanische Untersuchungen müssen erst feststellen, welche Spezies zugrunde liegt. Nach SCH. u. Co. kommt das Öl gewöhnlich verfälscht im Handel vor. Die ersten Angaben über ein reines Öl finden wir von GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **234** [1896], 326), welche Phellandrenreaktion erhielten.

Sch. u. Co. untersuchen dieses Öl ausführlich im Jahre 1904 (Sch. **1904**, I, 52, **1904**, II, 41 und **1905**, I, 33). Das Öl wurde verseift, seine Hauptmenge bestand aus Geraniol und einem unbekannten Alkohol, den man Gingerol nennen könnte, und der die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ aufweist. Diese beiden Alkohole kommen besonders im freien Zustande vor, wenig in Esterform; ferner wurde d-Limonen und Dipenten, sowie zu 0,2 % ein Gehalt an einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ festgestellt. Das Geraniol wurde wie üblich nach dem Chlorcalciumverfahren abgeschieden; zuvor waren sämtliche alkoholischen Bestandteile des Gingergrasöls von den nichtalkoholischen nach dem Verseifen auf folgende Weise getrennt worden: 400 g der zwischen 98° und 112° bei 9 mm siedenden Fraktion wurden mit 200 g Benzol und 200 g Pyridin gemischt und 350 g Benzoylchlorid unter Umrühren langsam hinzugefügt. Nach Zusatz von Soda wurde mit Wasserdampf destilliert, um die nicht in Reaktion getretenen Anteile zu entfernen. Die Benzoesäureester wurden im Vakuum destilliert und verseift. Sowohl nach dem Chlorcalcium-, als auch nach dem Phtalsäureanhydridverfahren wurde Geraniol abgetrennt; das Diphenylurethan schmolz bei 82°, durch Oxydation wurde Citral erhalten. Über das Gingerol (Dihydrocuminalkol) vgl. Sch. **1905**, I, 35 und J. pr. II, **71**, 459.

Aristolochiaceae.

Das kanadische Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense* L.) ist erst sehr spät untersucht worden, hauptsächlich hat sich Power mit der Untersuchung dieses Öles befaßt (On the constituents of the rhizome of *Asarum canadense* L. Dissert. Straßburg **1880**. — Proceed. Am. pharm. Assoc. **28** [1880], 464. — Pharm. Rev. [N. Y.] **6** [1888], 101). In einer neueren Abhandlung wird dieses Öl nochmals eingehend erforscht (Power und Lees, Soc. **81** [1902], 59). Sie fanden 1. ein Phenol $C_9H_{12}O_2$, 2. Pinen, 3. d-Linalool, 4. l-Borneol, 5. l-Terpineol, 6. Geraniol, 7. Eugenolmethyläther, 8. ein blaues Öl, 9. ein Lakton $C_{14}H_{20}O_2$, 10. Palmitinsäure, 11. Essigsäure und 12. ein Gemisch höherer und niederer Fettsäuren. Eugenolmethyläther ist zu ca. 36,9 % vorhanden. Der Gehalt an Gesamtalkohol beträgt ca. 34,9 %, wovon 13,3 % als freie Alkohole vorhanden sind, ferner kommen ca. 2 % Pinen und an hochsiedenden Bestandteilen ca. 20 % vor. Das Geraniol wurde nach dem Chlorcalciumverfahren und in Gestalt des kristallisierten Diphenylurethans nachgewiesen.

Anonaceae.

Ylang-Ylangöl (*Anona odoratissima*). Das Ylang-Ylangöl ist ein Blütenöl und wird auf den Inseln Luzon und Java gewonnen; obgleich es zu den am angenehmsten riechenden Ölen gehört, so ist es doch erst Ende der siebziger Jahre (1878) allgemein bekannt geworden. Man unterscheidet zwei Öle, das Ylang-Ylang- und Canangaöl. Das erstere enthält die bei der Wasserdampfdestillation zuerst übergehenden Anteile, während das Canangaöl die zuletzt übergehenden Anteile oder aber das Gesamtöl

darstellt. Schon aus dem Jahre 1873 stammt eine Untersuchung von GAL (C. r. **76** [1873], 1482), bei welcher er Benzoesäure nachwies, die durch Verseifen erhalten wurde. REYCHLER (Bl. III, **11** [1894], 407, 576, 1045 und 1051; ferner Bl. III, **13** [1895], 140) untersuchte alsdann ausführlich das Öl, nachdem SEMMLER vorher einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden hatte, der große Ähnlichkeit mit dem Linalool besaß. REYCHLER zeigte, daß sich sowohl l-Linalool, als auch Geraniol teilweise frei, teilweise verestert, finden. Ferner konnte er den bei 175° siedenden Methyläther des p-Kresols nachweisen, außerdem fand sich Cadinen. Ferner konstatierten SCH. u. Co. (SCH. **1896**, I, 62) einen bei 138° schmelzenden Körper, ev. ein Sesquiterpenhydrat, ebenso in geringer Menge ein Terpen, wahrscheinlich Pinen; aber auch ein aldehydartiger Körper, sowie ein Phenol dürften zugegen sein. Das Canangaöl hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie wir später zeigen werden. REYCHLER fand das Geraniol auf, indem er die unter 25 mm Druck bei 129—138° siedenden Alkohole nach dem Chlorcalciumverfahren behandelte; er gewann ein Geraniol vom Sdp. 230—230,5° und $d_{15} = 0{,}885$, Pol. = 0°, während ihm reines Geraniol den Siedepunkt 229—230° und ein Volumgewicht von 0,8835 zeigte. — Vgl. ferner SCH. **1901**, II, 57; **1902**, I, 63; DARZENS, Bl. III, **27** [1902], 83.

Lauraceae.

Sassafrasblätteröl. Der Sassafrasbaum (*Sassafras officinale* Nees) enthält in seiner Rinde, sowie in seinen Blättern ätherische Öle, welche ein interessantes Beispiel dafür bieten, daß verschiedene Pflanzenteile auch durchaus verschiedene Öle liefern können. Das Sassafrasrindenöl wird in Nordamerika gewonnen und ist seit langem bekannt. BINDER (BUCHNERS Repert. f. Pharm. **11** [1821], 346) beobachtete zuerst eine kristallinische Ausscheidung aus dem Öl, welche Safrol gewesen sein dürfte. Dieser Name rührt von GRIMAUX und RUOTTE her (C. r. **68** [1869], 928), welche auch die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$ ermittelten. Vollständig wurde die Zusammensetzung dieses Öles von POWER und KLEBER erschlossen (Pharm. Rev. **14** [1896], 1 und C. **1897**, II, 42); diese Forscher beschäftigten sich gleichzeitig mit der Untersuchung des Sassafrasblätteröls. Im Rindenöl fanden sie ca. 80 % Safrol, ferner Eugenol, Phellandren, Pinen, d-Kampfer, Cadinen und Ester. Dagegen ergab ihnen das Blätteröl die Alkohole Geraniol und Linalool, ferner Citral, Myrcen, Ester, Pinen, Phellandren und Sesquiterpene. Das Geraniol wurde nach dem Chlorcalciumverfahren nachgewiesen, auf welche Weise es auch vollständig von dem Linalool getrennt werden konnte.

Lorbeerblätteröl. Der Lorbeerbaum (*Laurus nobilis* L.) enthält in seinen Blättern ein ätherisches Öl zu 1—3 %. Die niedrig siedenden Anteile enthalten Pinen (WALLACH, A. **252** [1889], 95 und BARBAGLIA, C. **1889**, II, 290). Außerdem enthält das Öl Cineol und ev. Methylchavikol. Eugenol wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1899**, I, 31) aufgefunden. In allerjüngster Zeit ist das Lorbeerblätteröl (MOLLE, Inaug.-Diss. Basel; THOMS und MOLLE, Ar. **242** [1904], 181) Gegenstand der Untersuchung

gewesen. Es wurden die freien Säuren Essig-, Isobutter- und Isovaleriansäure nachgewiesen; ferner Ester der Essig-, Valerian- und Capronsäure, sowie einer einbasischen festen Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 146—147°. Außerdem dürften nach MOLLE in dem hochsiedenden Anteile Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole vorkommen; schließlich wurde in der Fraktion 212—230° Geraniol konstatiert, welches durch Oxydation zu Citral charakterisiert wurde, das seinerseits in die Citryl-β-Naphtocinchoninsäure übergeführt wurde; außerdem wurde aus dieser Fraktion durch Wasserabspaltung Terpinen $C_{10}H_{16}$ und mittels verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat gewonnen.

Rosaceae.

Rosa damascena Mill. liefert das Rosenöl, über welches wir bereits gelegentlich der Besprechung des in demselben vorkommenden Stearoptens nähere Angaben brachten. Während der feste Bestandteil, welcher für den Geruch des Rosenöls absolut wertlos ist, früh untersucht wurde, konnte man über den Hauptbestandteil, die flüssigen Verbindungen, keine rechten Resultate erhalten. BAUR (Neues Jahrb. für Pharm. **27** [1867], 1 und **28** [1867], 193; DINGLERS Polyt. J. **204** [1872], 253) will irrtümlicherweise durch Reduktion des flüssigen Anteiles das Stearopten erhalten haben. GLADSTONE (Soc. **25** [1872], 12 und J. **1872**, 816) gibt den Siedepunkt des flüssigen Anteils zu 216° an. Im Laboratorium von POLECK wurde alsdann Ende der achtziger Jahre das Rosenöl von ECKART näher untersucht (Ar. **229** [1891], 355 und B. **24** [1891], 4205); POLECK (B. **23** [1890], 3554). Diese Forscher konstatieren die Anwesenheit eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$, geben ihm den Namen Rhodinol und sprechen ihn als verschieden vom Geraniol an. 1893 beschäftigen sich die russischen Forscher MARKOWNIKOW und REFORMATSKI (J. pr. II, **48** [1893], 293) mit dem Rosenöl und konstatieren, daß in ihm ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vorkomme, den sie Roseol nennen. Aus demselben Jahre stammt auch von BARBIER (C. r. **117** [1893], 177) eine Publikation über das Rosenöl, in welcher er sich der Ansicht ECKARTS anschließt. TIEMANN und SEMMLER (B. **26** [1893], 2708) stellen alsdann fest, daß das Rhodinal ECKARTS mit dem Geranial identisch ist, also Rhodinol im wesentlichen aus Geraniol besteht. Zu dem gleichen Resultat gelangen 1894 BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49**, 185), indem sie das Geraniol durch die Chlorcalciumverbindung isolieren. HESSE (J. pr. II, **50** [1894], 472) nennt einen Alkohol, den er aus dem Pelargoniumöl isoliert hat, Reuniol und vermutet denselben Alkohol im Rosenöl, indem er für ihn die Formel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ unentschieden läßt. Auch in diesem Reuniol wird Geraniol nachgewiesen. Danach stand es 1896 zweifellos fest, daß sich im Rosenöl Geraniol befindet und zwar, daß der größte Teil desselben aus diesem Alkohol besteht. Der dem Geraniol beigemengte Alkohol ist das Citronellol, wie TIEMANN und SCHMIDT 1896 (B. **29**, 922) nachwiesen, indem sie den Gehalt der alkoholischen Bestandteile an letzterem Alkohol zu 20% angeben. — Das Geraniol im Rosenöl wurde auch

durch die Diphenylurethanverbindung vom Smp. 82° identifiziert. Der in dem Rosenöl von ECKART aufgefundene Äthylalkohol dürfte durch Gärung der Rosen entstanden sein (SCH. **1892**, II, 36). Auch Ester finden sich im Rosenöl; nach G. und H. hat das Elaeopten des bulg. Rosenöls ca. 90% Alkohole (ber. auf $C_{10}H_{18}O$), indem ca. 2,5—3,5% Ester vorhanden sind; in einem deutschen Öl wurden 3% Ester gefunden. DUPONT und GUERLAIN (C. r. **123** [1896], 750) beschäftigen sich mit der Polarisation der Ester, welche ein stärkeres Drehungsvermögen besitzen, als das Alkoholgemisch. Aus dem Jahre 1901 haben wir eine ausführliche Untersuchung des deutschen und bulg. Rosenöles von SCH. u. Co. (SCH. **1901**, I, 50), welche in deutschen Ölen 54,00—60,44% Gesamtalkohole berechnen und 13,34—16,49% Citronellol, während im bulgarischen 66,27—70,88% Gesamtalkohole und 25,88—26,96% Citronellol gefunden werden; das deutsche Rosenöl enthält ca. 10% mehr Stearopten als das bulgarische, die optische Drehung ist beim deutschen Öl wesentlich geringer als beim andern. Über den Gehalt des Rosenöls bzw. des Rosenölwassers an Phenyläthylalkohol s. letzteren. Gleichfalls muß eine Untersuchung des deutschen Rosenöls erwähnt werden, die von SCH. u. Co. ausgeführt wurde (SCH. **1900**, II, 56). Diese Arbeit ergab im deutschen Rosenöl 1. Geraniol, 2. n-Nonylaldehyd, 3. Citral, 4. l-Linalool, 5. n-Phenyläthylalkohol, 6. l-Citronellol, außerdem ist die Anwesenheit niederer und höherer Homologen des Nonylaldehyds wahrscheinlich; vgl. auch die Abhandlung von v. SODEN und ROJAHN: „Über die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl" (B. **33** [1900], 1720). Die Arbeit von JEANCARD und SATIE (Bl. III, **31** [1904], 934) betrifft ein Rosenöl, welches aus den von Blumenblättern befreiten Blüten hergestellt ist; der Gehalt an Stearopten betrug 51,13%, Geraniol fand sich nicht, sondern nur Citronellol zu 13,56%. Für die Feststellung des Gehaltes an Geraniol ist die Bestimmung der Jodzahl wichtig, da Geraniol zwei doppelte Bindungen, Citronellol nur eine enthält; vgl. HUDSON-COX und SIMMONS (The Analyst **29** [1904], 175 und Chemist and Druggist **65** [1904], 703; Pharm. Journ. **72** [1904], 861). Im Anschluß an diese Arbeit geben SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 81) folgende Grenzwerte für bulgarisches Rosenöl: Gesamtgeraniol 66—74%, ausnahmsweise bis 76% (Geraniol + Citronellol); Citronellol 26—37%, meist 30—33%.

Aus allen diesen Untersuchungen des Rosenöls geht hervor, daß der Hauptbestandteil desselben Geraniol ist, dessen Geruch jedoch in der für dieses Öl charakteristischen Weise von gleichzeitig anwesenden Verbindungen (Citronellol, Phenyläthylalkohol, Ester usw.) modifiziert wird, obwohl diese in geringerer Menge vorhanden sind.

Leguminosae.

Die Gattung *Acacia* liefert in verschiedenen Spezies wegen des Wohlgeruchs ihrer Blüten Ausgangsmaterial für die Darstellung von ätherischen Ölen, indem zunächst Pomaden und Extraits hergestellt werden. Die chemischen Verbindungen, welche den Duft der Blüten hervorrufen, sind

nicht gut durch Wasserdampfdestillation aus dem Blütenmaterial direkt zu gewinnen, sondern es empfiehlt sich die Riechstoffe der Blüten durch Fette oder Kohlenwasserstoffe absorbieren zu lassen oder mit Petroläther zu extrahieren. Aus diesen unter dem Namen Cassiepomaden und Salbenextrakten in den Handel kommenden Produkten läßt sich durch Wasserdampfdestillation das ätherische Cassieblütenöl gewinnen. Es kommen besonders zwei Spezies in Betracht, *Acacia Cavenia* Hook. und Arn. sowie *Acacia Farnesiana* Willd. In den Laboratorien von Sch. u. Co. hat Walbaum im Jahre 1903 (J. pr. II, **68**, 235) eine ausführliche Untersuchung angestellt. Er fand, daß das ätherische Öl von *Acacia Cavenia* 40—50 % Eugenol, 8 % Salicylsäuremethylester, 42—52 % Nichtphenole enthält, welche letztere sich aus Geraniol, Anisaldehyd, Eugenolmethyläther und ca. 20 % Benzylalkohol zusammensetzen; wahrscheinlich finden sich auch Linalool, Decylaldehyd und ein Veilchenketon (Ionon). *Acacia Farnesiana* besitzt den feineren Geruch (vgl. Sch. **1899**, II, 58; **1901**, I, 16; **1903**, I, 17 und **1903**, II, 14); dieses Öl hat eine ähnliche Zusammensetzung. Das Geraniol in *Acacia Cavenia* wurde nachgewiesen, indem die Fraktion $Sdp._{3-4}$ = 75—95° mit Phtalsäureanhydrid behandelt wurde. Die ausgeätherte Phtalatlösung gab beim Verseifen einen Alkohol $Sdp._3$ = 95—98°. Aus diesem wurde das Geranyldiphenylurethan dargestellt; es wurde vom Smp. 81° erhalten und gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit reinem Geranyldiphenylurethan.

Geraniaceae.

Außer den Gramineen und Rosaceen enthält diese Familie Pflanzenspezies, welche ätherische Öle mit höchstem Geraniolgehalt liefern. Es handelt sich um das Genus *Pelargonium*, welches in verschiedenen Arten und Abarten kultiviert wird; Pelargonium ist von Syrien bis Südafrika einheimisch. Das ätherische Öl aus den Blättern scheint zuerst von Recluz (Pharm. Journ. [London] I, **11** [1852], 325) im Jahre 1819 in Lyon destilliert worden zu sein. Die einzelnen Öle aus den mannigfaltigsten und in verschiedenen Gegenden kultivierten Abarten unterscheiden sich mehr oder weniger voneinander, indem der eine oder andere Bestandteil vorherrscht. Gintl (J. **1879**, 942) bringt einige Daten über dieses Öl; aber erst Barbier und Bouveault (C. r. **119** [1894], 281 und 334) beschäftigen sich in ausführlich wissenschaftlicher Weise mit den Hauptbestandteilen der Pelargoniumöle, welche auch nach der Zugehörigkeit der Stammpflanze zu den Geraniaceen Geraniumöle genannt werden. Barbier hatte sich auch vorher mit dem Rosenöl beschäftigt und er bezeichnet zusammen mit Bouveault den Hauptbestandteil des Pelargoniumöls als „Rhodinol de Pélargonium", welches von dem Rosenöl-Rhodinol nur geringe Unterschiede zeige. Hesse (J. pr. II, **50** [1894], 472 und **53** [1896], 238) bezeichnet diesen Hauptbestandteil als Reuniol; Barbier und Bouveault nehmen für ihr Rhodinol die Formel $C_{10}H_{18}O$ in Anspruch, während Hesse diese Frage unentschieden läßt. Schon vorher hatten auch Monnet und Barbier (C. r. **117**, 1092) beträchtliche Mengen von Rhodinol in franzö-

sischen Geraniumölen erhalten. 1894 wiesen nun BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49**, 191) nach, daß in dem Pelargoniumöle, also auch in dem Rhodinol der französischen Forscher, Geraniol vorhanden ist, indem sie es nach dem Chlorcalciumverfahren isolierten. Aber auch im Reuniol HESSES konnte Geraniol nachgewiesen werden, so daß im Jahre 1896 der Beweis für die Anwesenheit des Geraniols in allen diesen Präparaten erbracht war. Ebenso zweifellos war es aber, daß neben dem Geraniol noch ein anderer Alkohol vorhanden sein mußte, welcher wie im Rosenöl auch dieses Geraniol in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften modifiziert. Der Nachweis geschah 1896 gleichzeitig von drei Seiten; TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 921) wiesen im Pelargoniumöl Citronellol nach, indem sie angaben, daß die 75 % Alkohol eines afrikanischen Pelargoniumöls zu $^4/_5$ aus Geraniol und $^1/_5$ aus Citronellol bestanden; Reunion-Geraniumöl lieferte 80 % Alkohole, die sich je zur Hälfte aus Citronellol und Geraniol zusammensetzten, während spanisches Geraniumöl 70 % Gesamtalkohole ergab, die zu 65 % aus Geraniol und 35 % aus Citronellol bestanden. WALLACH (C. **1896**, I, 809) wies neben dem Geraniol im Reuniol ebenfalls Citronellol nach, und die französischen Forscher nahmen auch von 1896 ab für ihr Rhodinol ebenfalls die Formel $C_{10}H_{20}O$ an; außerdem sei darin Geraniol enthalten. Hiermit war nunmehr von allen Seiten das Geraniol in den Pelargoniumölen anerkannt. Auf die übrigen Bestandteile dieses Öles muß an anderer Stelle eingegangen werden; besonders wurden Linalool und Ester der verschiedenen Alkohole nachgewiesen.

Rutaceae.

Neroliöl. Das zu dieser Familie gehörige Genus *Citrus* liefert in *Citrus Bigaradia* Risso den bitteren Orangenbaum, welcher in seinen Blüten das Orangenblütenöl enthält. Schon im sechzehnten Jahrhundert war das letztere erhalten worden und spielte ebenso wie das Orangenblütenwasser eine große Rolle. Nichtsdestoweniger ist die chemische Untersuchung dieses wichtigen Öles erst in den letzten 15 Jahren vorgenommen worden. TIEMANN und SEMMLER fanden 1893 (B. **26**, 2711), daß den Hauptbestandteil des Öles Alkohole bzw. deren Ester ausmachen. Die Alkohole sind das Linalool und das Geraniol. Im Jahre 1894 wurde von SCH. u. Co. der für den Geruch des Neroliöls wichtige Anthranilsäuremethylester in letzterem aufgefunden. Das Stearopten des Neroliöls ist bereits früher abgehandelt worden. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66**, 481) konstatieren das Geraniol 1902 im Neroliöl, indem sie es aus der Chlorcalciumverbindung rein darstellen; vgl. auch WALBAUM (J. pr. II, **67** [1903], 315); auch im Orangenblütenwasser wiesen diese Forscher Geraniol nach.

Das Petitgrainöl wird aus den Zweigen und jungen Früchten desselben Baumes gewonnen. SEMMLER und TIEMANN (B. **25** [1896], 1186) stellten fest, daß in dem Öl Limonen, Linalool und Linalylacetat vorkommen. PASSY (Bl. III, **17** [1897], 519] konstatiert, daß sich außerdem das Geraniol sowohl frei, als auch als Acetat findet. CHARABOT und PILLET

kommen alsdann 1899 (Bl. III, **21**, 74) zu dem Resultat, daß in dem Petitgrainöl aus Blättern nach dem Verseifen ca. 70—75 % l-Linalool, 10—15 % Geraniol und kleine Mengen von Sesquiterpen anzutreffen sind. Das Jahr 1903 bringt alsdann eine Publikation von v. Soden und Zeitschel (B. **36**, 265) über dieses Öl, welche in ihm zu 2 % das von Hesse und Zeitschel im Neroliöl aufgefundene Nerol nachweisen; vgl. hierüber Sch. **1903**, I, 58. Über die Anwesenheit des Geraniols im Paraguay-Petitgrainöl siehe auch Sch. **1902**, II, 65. Jeancard und Satie studierten den Einfluß der Witterung auf die Bildung und Zusammensetzung des Petitgrainöls 1903 (Bl. [1903] **29**, 1083). — Umney und Bennett haben ein südamerikanisches Orangenöl, welches wahrscheinlich aus den Blättern und Blüten der bitteren Orange gewonnen war, destilliert und untersucht (Pharm. J. **18** [1904], 217); sie fanden freien Alkohol, auf Geraniol berechnet, 38,4 %, Gesamtalkohol 67,1 %; l-Pinen und Dipenten wurden nachgewiesen, Linalool und Geraniol in reinem Zustande erhalten, und Terpineol wahrscheinlich gemacht.

Das Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) wird gewöhnlich aus den Fruchtschalen gepreßt; dieses Öl ist seit sehr langer Zeit bekannt. Saussure, Dumas, Blanchet und Sell, Soubeiran und Capitaine, Gerhardt, Berthelot usw. haben sich mit der Untersuchung dieses Öles beschäftigt (vgl. Limonen); im wesentlichen haben diese Forscher nur den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ konstatieren können; auch Phellandren wurde nachgewiesen. Citral $C_{10}H_{16}O$ wurde 1888 zu 6—8 % von Bertram im Laboratorium von Sch. u. Co. aufgefunden (Sch. **1888**, II, 17); ferner ist Citronellal darin enthalten. Umney und Swinton (Pharm. Journ. [London] **61** [1898], 196 und 370) haben Geranylacetat neben Linalylacetat nachgewiesen; es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich diese Alkohole auch im freien Zustande in dem Öle finden.

Burseraceae.

Das Linaloëöl wird in Mexiko und in Französisch-Guayana gewonnen bzw. aus Holz destilliert, welches aus diesen Ländern exportiert wird. Arten der Gattung *Bursera* und *Ocotea* dürften es liefern. Morin (C. r. **92** [1881], 998 und **94** [1882], 733) isolierte aus demselben einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Semmler (B. **24** [1891], 207) verwies das Linalool in die Methanreihe. Barbier (C. r. **114** [1892], 674 und **116** [1893], 883) wollte Linalool und Licareol Morins zuerst als verschieden ansehen, änderte aber (C. r. **121** [1895], 168) seine Ansicht. Geraniol, Methylheptenon und Sesquiterpen wurden später nachgewiesen. Geraniol hatten Sch. u. Co. bereits vermutet (Sch. **1892**, I, 24 und **1894**, II, 35), aber erst (Sch. **1900**, II, 42) später gelang ihnen der exakte Beweis; sie konnten nach dem Phtalsäureanhydridverfahren ein Geraniol gewinnen: $Sdp._{18}$ = 128—130°; $d_{15} = 0{,}884$; Pol. = ± 0, $n_{D_{20}} = 1{,}47646$. Mit Chlorcalcium erhielten sie eine feste Verbindung, durch Oxydation mit Chromsäuremischung ergab sich Citral, außerdem wurde mit Diphenylcarbaminchlorid das bei 82° schmelzende Diphenylurethan des Geraniols hergestellt. Die

verarbeitete Fraktion bestand annähernd aus 10 % Linalool, 30 % Geraniol und 60 % Terpineol, so daß sich die alkoholischen Bestandteile des Linaloëöls stellen dürften: l-Linalool = 90,0 %, d-Terpineol = 6,5 %, Geraniol = 3,5 %.

Darwiniaöle (*Darwinia fascicularis* Rudge und *Darwinia taxifolia* A. Cunn). Die aus diesen Sträuchern gewonnenen ätherischen Öle — es werden besonders die Blätter und die mehr oder weniger holzigen Zweige dazu verwendet — sind von Baker und Smith (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **33** [1899], 163; vgl. auch Sch. **1900**, II, 16) untersucht worden; sie finden sich zu 0,3—0,5 % in den angegebenen Pflanzenteilen. Es wurde festgestellt, daß darin ca. 47—54 % Linalylacetat und etwa 13 % eines freien, mit Essigsäureanhydrid leicht zu veresternden Alkohols enthalten sind, der höchstwahrscheinlich Geraniol ist. Die in Frage kommende Fraktion des verseiften Öles lieferte mit Chlorcalcium eine feste Verbindung, aus der beim Zersetzen mit Wasser reines Geraniol erhalten wurde: Sdp. 228—230°, d_{16} = 0,886; durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstand Citral, das seinerseits durch die Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert wurde. Diese Angaben beziehen sich auf das Öl von *Darwinia fascicularis*; dieses wurde auch von Sch. u. Co. in einer Probe untersucht, sie ermittelten den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zu 64,49 % im ursprünglichen Rohöl.

Myrtaceae.

Das Genus *Eucalyptus* liefert in seinen äußerst zahlreichen Arten und Abarten eine große Anzahl ätherischer Öle, welche erst in den letzten Jahrzehnten in der Praxis zu bedeutender Verwendung gelangt sind. Wie wir bereits an anderer Stelle sahen, können wir sie nach ihren Hauptbestandteilen Cineol, Citronellal, Citral und Menthon einteilen, je nachdem die einzelnen Verbindungen vorherrschen. *Eucalyptus Macarthuri* liefert ein ätherisches Öl, welches von H. G. Smith untersucht wurde (Proceed. of the R. S. of New South Wales **34** [1900], 142 und Chem. N. **83**, 5 und C. **1901**, I, 319). Von diesem Forscher wurden 59,95 % Geranylacetat erhalten, außerdem 10,64 % freies Geraniol, dagegen konnte kein Cineol oder Phellandren, wohl aber Eudesmol nachgewiesen werden. Das Geraniol wurde konstatiert, indem es aus der Chlorcalciumverbindung isoliert wurde: Sdp. 224—225° (unkor.), d_{20} = 0,885.

Verbenaceae.

Zu der Familie der Verbenaceen gehört *Verbena triphylla* L. (*Aloysia citriodora* Ort., *Lippia citriodora* Kth.), welche in den westlichen Mittelmeerländern und in Zentral-Amerika häufig als Zierpflanze Verwendung findet. Ihre Blätter liefern ein ätherisches Öl, das in seiner Zusammensetzung nicht konstant ist, sondern je nach dem Standort der Pflanze zu wechseln scheint; es hat im großen und ganzen mit dem Lemongrasöl Ähnlichkeit. Öle verschiedener Herkunft wurden untersucht; so fanden Sch. u. Co. in einem Öle 35 % Citral, ein anderes enthielt 28 % Aldehyde und 30 % Gesamtalkohol (vgl. Chem. u. Drugg. **50** [1897], 218); ferner be-

richtet UMNEY (Pharm. Journ. [London] **57** [1896], 257) über ein Öl, welches 74 % Citral enthält; vgl. auch GLADSTONE (Soc. **17** [1864], 1; J. **1863**, 546 und 549). KERSCHBAUM (B. **33** [1900], 885) konnte in einem spanischen Öl 26 % Citral, 74 % Terpene und Alkohole nachweisen, wohingegen er aus einem französischen Öl 13 % Citral und 1 % eines neuen Ketons $C_{10}H_{16}O$ ‚Verbenon' erhielt. THEULIER (Bl. III, **27** [1902], 1113) hat ein Grasser Verbenaöl untersucht und in ihm 20,8 % Citral festgestellt, ferner ein Paraffin vom Smp. 62,5°, l-Limonen, ein linksdrehendes Sesquiterpen und das bisher in den Verbenaölen noch nicht mit Bestimmtheit identifizierte Geraniol; letzteres wurde durch die Chlorcalciumverbindung gereinigt und zu Citral oxydiert.

Labiatae.

Spiköl (*Lavandula Spica* D. C.) ist neben dem Lavendelöl seit langer Zeit bekannt. Die Pflanze — Spike und auch Narde genannt — wurde sehr früh wegen ihres Wohlgeruchs verwendet; destilliertes Spik- oder Nardenöl dürfte schon vor 1500 gewonnen worden sein; auch in den Arzneibüchern findet es sich früh. Chemisch wurde zuerst der gewöhnliche Kampfer $C_{10}H_{16}O$ in ihm konstatiert (KANE, J. pr. **15** [1838], 163 und LALLEMAND, A. **114** [1860], 198). BRUYLANTS (C. **1879**, 616) wies Borneol nach. BOUCHARDAT (C. r. **117** [1893], 53 und 1094), sowie BOUCHARDAT und VOIRY (C. r. **106** [1888], 551) gaben ausführliche Untersuchung, indem sie neben d-Kampfer ev. d-Pinen nachwiesen, ferner Cineol, l-Linalool, d-Kampfer und d-Borneol, ev. auch Terpineol. Auch Geraniol wollen sie aufgefunden haben; es ist jedoch noch zweifelhaft, ob das erhaltene Chlorid wirklich Geranylchlorid gewesen ist (vgl. über letzteres: TIEMANN, B. **31** [1898], 832).

Das nahe verwandte Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) ist etwas anders zusammengesetzt als das Spiköl, indem es keinen Kampfer enthält; die älteren Angaben von SAUSSURE, PROUST und DUMAS, LALLEMAND und BRUYLANTS dürften sich auf kein reines Lavendelöl beziehen. Erst in neuerer Zeit ist sowohl englisches, als auch französisches reines Lavendelöl untersucht worden, ersteres von SEMMLER und TIEMANN (B. **25** [1892], 1186), letzteres von BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45** [1892], 590). Übereinstimmend wurde in beiden Ölen l-Linalool und l-Linalylacetat gefunden, in dem französischen außerdem Ester der Propion-, Butter- und Valeriansäure. Das französische Öl enthält noch Limonen, sowie ferner Cineol (SCH. **1894**, II, 31); im französischen Öl wurde Geraniol $C_{10}H_{18}O$ vermutet, seine Anwesenheit später bewiesen von SCH. u. Co. (SCH. **1898**, I, 32). Nach dem Fraktionieren wurde eine Fraktion $Sdp._{13} = 110$ bis 120° erhalten, aus deren Chlorcalciumverbindung Geraniol abgeschieden wurde, das man durch das Diphenylurethan vom Smp. 82° identifizierte; das Geraniol findet sich als Ester neben freiem Alkohol. Dieser Beweis wurde ferner von SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 40) in einer ausführlichen Arbeit erbracht, indem man eine Fraktion des Lavendelöls vom $Sdp._{6-7} = 89-93°$ mit Phtalsäureanhydrid veresterte; das Diphenylurethan des in Freiheit ge-

setzten Alkohols schmolz bei 80—81°. Reich an Estern war die Fraktion $Sdp._{8-9} = 100—102°$; sie wurde verseift und der Alkohol mit Chlorcalcium gereinigt: $Sdp._8 = 105°$, $d = 0{,}8825$, Pol. $\alpha_D = -0°\,2'$, Smp. des Diphenylurethans lag bei 81—82°; das Geraniol ist an Essig- und Capronsäure gebunden. In dieser Arbeit wurden auch teilweise neu nachgewiesen in Spuren Amylalkohol, ein Keton $C_8H_{16}O$, d-Borneol und Cumarin. —

Vgl. Moureu (J. Pharm. Chim. [6] **2**, 516 und C. **1896** [I], 109), ferner Duyk (J. Pharm. Chim. [6] **4**, 303); es werden dort einige Vorkommen usw. erwähnt.

Das Geraniol, wie es aus den erwähnten ätherischen Ölen abgeschieden wird, zeigt dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wenn die Reinigung nach dem Chlorcalcium- oder Phtalsäureanhydridverfahren vorgenommen wird; auch stimmen diese Eigenschaften mit jenen des synthetisch aus dem Citral oder Linalool erhaltenen überein. Wir werden im folgenden natürlich nur diejenigen Zahlen und Quellen angeben können, welche sich auf nach der einen oder anderen Weise gereinigtes Geraniol beziehen, so daß wir die Angaben für Rhodinol, Reuniol, Roseol usw. übergehen.

Physik. Eig. des Geraniols. Jacobsen (A. **157**, 234) gibt für das durch Fraktionierung gereinigte Geraniol an: farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, Sdp. 232—233°, bei −15° noch nicht fest, optisch-inaktiv, $d_{15} = 0{,}8851$, $d_{21} = 0{,}8813$.

Tiemann und Semmler 1893 (B. **26**, 2710) erhalten für Geraniol (nicht gereinigt) $Sdp._{17} = 120{,}5—122{,}5°$, $d_{20} = 0{,}8894$, $n_D = 1{,}4766$; M.R. = 48,71, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 48,66. Sch. u. Co. geben für das Geraniol, welches aus den verschiedensten Quellen durch die Chlorcalciumverbindung hindurch gereinigt war, an (Sch. **1894**, I, 48), Bertram und Gildemeister (J. pr. II, **49**, 193):

Geraniol aus	Siedepunkt im Vakuum	Siedepunkt bei Luftdruck (756 mm)	Optisches Drehungsvermögen	Spez. Gew. bei 15°	n_D bei 15°	Gefundene Molekularrefraktion	Berechnete Molekularrefraktion
1. Palmarosaöl (Andropogon)	107,4°—108,2° bei 8 mm	229°—230°	inakt.	0,8834	1,4786	49,28	für $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Äthylenbindungen 48,78
2. Geraniumöl (Pelargonium)	109°—109,5° bei 9 mm	228,5°—229,5°	inakt.	0,8801	1,4766	49,31	
3. Türkisches Rosenöl	106,8°—107,2° bei 8 mm	229°—230°	inakt.	0,8817	1,4771	49,25	
4. Deutsches Rosenöl	107°—107,6° bei 8 mm	229°—230°	inakt.	0,8829	1,4773	49,20	
5. Citronellöl	106,5°—107° bei 8 mm	229°—230°	inakt.	0,8826	1,4766	49,16	
6. Linalool (Licarhodol)	110°—111,2° bei 9 mm	229°—230,5°	inakt.	0,8830	1,4786	49,30	

Barbier (Bl. III, **11**, 100) regeneriert Geraniol aus dem Acetat und erhält für den Alkohol: $Sdp._{16} = 126—127°$, $d_0 = 0{,}9012$, $n_r = 1{,}4750$, $n_b = 1{,}4904$; $\lambda_r = 645$, $\lambda_b = 452{,}6$.

Erdmann 1898 (B. **31**, 359) stellt reines Geraniol aus dem Pseudoopiansäureester durch Verseifen dar: $Sdp._{10} = 110{,}5—111°$.

Sch. u. Co. (Sch. **1896**, II, 101) erhalten das Geraniol aus Citronellöl nach dem (D. R. P. 76435) gereinigt, als farblose Flüssigkeit von rosenartigem Geruch, optisch inaktiv, $d_{15} = 0{,}882—0{,}885$, Sdp. = 230°; ll. in Alkohol, selbst in verdünnterem, 1 Vol. Geraniol gibt mit 12—15 Vol. 50%igen Alkohols vollkommen klare Lösung, oxydiert sich außerordentlich leicht an der Luft.

1897 (J. pr. II, **56**, 508) finden Bertram und Gildemeister, $Sdp._{10} = 110—111°$, $Sdp._{18} = 121°$, Sdp. 230° bei Atmosphärendruck.

Ebenfalls im Jahre 1897 stellen H. u. E. Erdmann fest (J. pr. II, **56**, 3 und B. **31** [1898], 359 Anm. 1): $Sdp._{10} = 110{,}5—111°$ (kor.); $d_{20/4} = 0{,}8812$.

Im Jahre 1898 (J. pr. II, **58**, 110) konstatierte Stephan: $d_{15} = 0{,}880$ bis 0,883; $n_{D_{17}} = 1{,}4766—1{,}4786$. 1899 (J. pr. II, **60**, 244) erhält Stephan für Geraniol $d_{15} = 0{,}882$, Pol. ± 0, $n_{D_{20}} = 1{,}4770$, $Sdp._{757} = 229—230°$ und $Sdp._{12} = 114—115°$.

1900 (Sch. **1900**, II, 43) wurde von Sch. u. Co. das Geraniol aus dem Linaloeöl abgeschieden: $Sdp._{18} = 128—130°$, $d_{15} = 0{,}884$, Pol. = ± 0, $n_{D_{20}} = 1{,}47646$.

Für das Geraniol aus dem Lavendelöl erhielten Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 43): $Sdp._8 = 105°$, $d = 0{,}8825$, Pol. $\alpha_D = -0° 2'$.

Eine der ersten Angaben, auf Grund welcher die chemische Konstitution erschlossen wurde, stammt von Semmler aus dem Jahre 1893 (B. **23**, 1101). Es wurde beobachtet für $n_{Li} = 1{,}4741$, $n_{Na} = 1{,}4766$, woraus sich durch Interpolation $n_e = 1{,}4745$ berechnet.

Aus dem Jahre 1896 datiert eine Angabe von Tiemann und Schmidt (B. **29**, 907): $Sdp._{15} = 118—120°$.

Flatau und Labbé (C. r. **126** [1898], 1725) finden folgende Daten: $Sdp._{29} = 122°$, $Sdp._{750} = 228°$; $d_0 = 0{,}8965$.

Das Geraniol ist absolut farblos, wenn es im Vakuum destilliert worden ist; nach längerem Stehen jedoch, namentlich in schlecht verschlossenen Gefäßen, färbt es sich allmählich, indem geringe chemische Veränderungen vor sich gehen; wahrscheinlich haben Polymerisationen statt.

Über die Oberflächenspannung und Viskosität des Geraniols liegt eine ausführliche Untersuchung von Jeancard und Satie (Bl. **25**, 521) vor.

Biltz (Ph. Ch. **27** [1898], 539) hat das kryoskopische Verhalten des Geraniols untersucht und dabei gefunden, daß das Geraniol eine für die primären Alkohole charakteristische, mit Zunahme der Konzentration ansteigende Kurve liefert. Die Kurve ist vollkommen jener gleichzeitig untersuchter anderer primärer Alkohole analog, so daß auch dieser Befund mit der auf verschiedene andere Weise erschlossenen primären Alkoholnatur des Geraniols übereinstimmt.

Die Angaben, soweit sie sich auf die Polarisation des Geraniols beziehen, stimmen vollkommen darin überein, daß das Geraniol optisch inaktiv ist, sei es, daß man es aus einem ätherischen Öl abschied oder aus Linalool bzw. Citral gewann, letzteres ist ja ebenfalls von Hause aus bereits inaktiv. Die zuweilen beobachtete, äußerst schwach optische Aktivität dürfte von Verunreinigungen durch andere optisch aktive Verbindungen herrühren.

Auch in bezug auf die **physiologische** Geruchswirkung ist bei allen Angaben zu konstatieren, daß das im Vakuum frisch destillierte Geraniol den angenehmen Geruch nach Rosen zeigt, welcher jedoch bei längerem Stehen unter Luftzutritt leidet.

Chem. Eig. des Geraniols. Die Reduktionsprodukte des Geraniols sind das Dihydro- und Tetrahydrogeraniol; ersteres ist das Citronellol, letzteres das von Bouveault und Blanc hergestellte Dihydrorhodinol (Bl. III, **31** [1904], 1208). Beide Alkohole können jedoch nicht durch direkte Reduktion des Geraniols erhalten werden. Versucht man das Geraniol mit Na und Äthylalkohol zu reduzieren, so findet entweder gar keine Reduktion statt, oder aber es werden nur äußerst geringe Mengen von Citronellol gebildet, oder es tritt schließlich eine Aufspaltung des Geraniols unter Entstehung von Methylheptenol ein. Verwendet man zur Reduktion Na und Amylalkohol, so findet ebenfalls Bildung von wenig Citronellol statt, während ein großer Teil des Geraniols unverändert bleibt oder aber ebenfalls unter Zersetzung in Methylheptenol umgewandelt wird. Saure Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure, wirken in doppelter Weise auf Geraniol ein, indem einmal die Reduktion bis zu Kohlenwasserstoffen geht, anderseits aber auch eine Invertierung zur Cyklogeraniolreihe stattfindet, indem ebenfalls teilweise Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Einwirkung der freien Halogene und ihrer Wasserstoffsäuren. Freie Halogene sowie Halogenwasserstoffsäuren werden besonders im trocknen Zustande lebhaft von Geraniol absorbiert. Semmler (B. **23**, 1101) gibt an, daß die aus den physikalischen Konstanten ermittelte doppelt ungesättigte Natur des Geraniols mit seiner Absorptionsfähigkeit für Brom und Jod vollkommen übereinstimmt, indem für ein Molekül Geraniol vier Atome Brom bzw. Jod verbraucht werden; namentlich hat die jodometrische Methode gute Resultate ergeben. Brom wirkt sehr schnell substituierend, wobei schließlich auch Wasser entzogen wird. Auf diesem Verhalten in der Absorptionsfähigkeit für Jod fußt auch die jodometrische Prüfung des Rosenöls, welches hauptsächlich aus Geraniol besteht, eine Methode, welche von Hudson-Cox und Simmons (The Analyst **29** [1904], 175 und Pharm. Journ. **72** [1904], 861) empfohlen wurde (vgl. dieselben Chem. and Drugg. **65** [1904], 703). Die Jodzahl des Rosenöls hängt von der Menge des in ihm vorhandenen Geraniols und Citronellols ab; dasselbe gilt vom Pelargoniumöl usw.

Tetrabromgeraniol $C_{10}H_{18}Br_4O$. Nach Bouchardat (C. r. **116**, 1253) liefert das aus Linalool und Acetanhydrid erhaltene Geraniol beim Bromieren einen kristallinischen Körper. Naschold (Diss. Göttingen

1896, S. 36) dagegen erhielt das Tetrabromgeraniol immer nur als farbloses zähes Öl. Flatau und Labbé haben Brom auf Geraniol und Citronellol einwirken lassen, um die Unterschiede dieser beiden Alkohole in bezug auf die doppelten Bindungen kennen zu lernen (Bl. III, **19** [1898], 86). In Eisessiglösung wurde in der Kälte das Brom zugesetzt. Das Tetrabromgeraniol wurde auf diese Weise als eine gelbliche, dicke Flüssigkeit erhalten, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Volumgew. $d = 1{,}424$; es läßt sich selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Von diesem Tetrabromgeraniol erhielten Flatau und Labbé Derivate; sie gingen von der Geranylphtalestersäure aus und stellten dar die

Tetrabromgeranylphtalestersäure $C_6H_4{<}^{COOH}_{COOC_{10}H_{17}Br_4}$, indem sie zur Geranylphtalestersäure in Eisessig Brom zutropfen ließen; es wurde das Bariumsalz gewonnen. Gleichzeitig sei hier erwähnt, daß diese Forscher auch versuchten die Geranioldibromhydratphtalestersäure herzustellen, jedoch war es nicht möglich, weder diese selbst, noch ihre Ester in reinem Zustande zu erhalten.

Die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Geraniol ist eine doppelte, indem einmal die Hydroxylgruppe reagiert, alsdann aber können auch die doppelten Bindungen in Reaktion treten. Arbeitet man in absoluten Lösungen, so dürfte zunächst Anlagerung an die doppelten Bindungen statthaben, während diese Reaktion mehr zurücktritt, wenn man mit wäßrigen Säuren in der Wärme oder Kälte operiert. In allen Fällen bekommt man keine einheitlichen Resultate, sondern man muß im Auge behalten, daß nach der Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren diese auch wieder sehr leicht abgespalten werden können. Wir haben alsdann drei Fälle zu unterscheiden; entweder bildet sich nämlich Geraniol oder Geranylchlorid zurück, oder aber es findet gleichzeitig die Umlagerung zum Linalylchlorid statt, oder es tritt Ringschluß ein. Hierbei haben wir zwei Möglichkeiten, entweder geht der Ringschluß so vor sich, daß der hydrierte Cymoltypus (Terpinylchlorid bzw. Limonen usw.) entsteht, oder aber wir haben den Ringschluß unter Bildung der Cyklogeraniolabkömmlinge, welche, wie wir später sehen werden, nicht hydrierte Methylisopropylbenzole, sondern Tetramethylhydrobenzolderivate sind. Schon hieraus ist ersichtlich, daß die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren eine äußerst komplizierte ist, und daß die Reaktionsprodukte durchaus nicht einheitlicher Natur sind; es lassen sich demnach Schlüsse auf etwaige Konstitutionsverhältnisse aus den entstehenden Chloriden, Bromiden, Jodiden natürlich nicht ziehen. Besonders werden diese Halogenide sehr viel tertiäre Verbindungen enthalten, da, wie wir besonders von den von Kondakow in den letzten Jahren am Menthol usw. (vgl. dasselbe) angestellten Versuchen wissen, primäre und sekundäre Alkohole sehr leicht bei der Halogenisierung eine Umlagerung in tertiäre Verbindungen erleiden.

Geranylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ will Jacobsen (A. **157**, 236) erhalten haben, indem er Salzsäure durch Geraniol leitet oder letzteres mit starker wäßriger Salzsäure im Einschmelzrohr stundenlang auf 80—90° erhitzt.

Jacobsen ist der Meinung, daß stets dieselbe Chlorverbindung entsteht; $d_{20} = 1.02$, bei -15^0 nicht festwerdend, optisch inaktiv, läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Alkoholische Kalilauge oder Ammoniak, namentlich im Rohr, ferner Erhitzen mit Wasser auf 180—200° zersetzen das Geranylchlorid. Im letzteren Falle soll der

Geraniolätheer $C_{20}H_{34}O$, Sdp. 187—190°, entstehen. Diese Ansicht dürfte jedoch eine irrige sein, da ein derartiger Äther bedeutend höher sieden müßte, als angegeben ist. Es liegt vielmehr wahrscheinlich das bekannte Gemisch von Alkohol $C_{10}H_{18}O$ mit Kohlenwasserstoffen usw. vor, deren Analyse schon oft ähnliche Daten ergeben hat.

Über das Geranylchlorid vgl. Tiemann (B. **31**, 832), welcher ebenfalls der Ansicht ist, daß in dem Geranylchlorid Jacobsens ein Gemenge zu erblicken ist. Durch Digerieren mit alkoholischer Kalilauge erhält man daraus verschiedene Alkohole; diesen Alkoholen dürfte aber ebenfalls Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, als auch ganz besonders Geranyläthyläther beigemengt sein. Semmler wies nach, daß dieses durch Behandlung mit alkoholischem Kali entstehende Gemenge aus 50 % i-Linalool neben zurückgebildetem, durch die charakteristische Chlorcalciumverbindung nachgewiesenen Geraniol auch Umwandlungsprodukte des letzteren enthält. Auf diese Weise kann man vom Geraniol zum Linalool gelangen.

Mit dem Geranylchlorid beschäftigte sich auch Reychler (Bl. III, **15** [1896], 364), nachdem Barbier (C. r. **117**, 120) ebenfalls einen Körper $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Geraniol dargestellt zu haben glaubte. Nach letzterem Forscher reagiert das Geraniol energisch, indem es ein

Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$ bildet, welches durch Kochen in Eisessiglösung mit essigsaurem Alkali übergeht in

Dipenten $C_{10}H_{16}$.

Reychler läßt auf Geraniol so lange Salzsäuregas einwirken, bis gemäß der Gewichtszunahme 2 Mol. HCl absorbiert worden sind; auch auf diese Weise gelingt es ihm den Körper $C_{10}H_{18}Cl_2$ zu erhalten. Um das Geranylchlorid darzustellen, erwärmt er Geraniol mit wäßriger Salzsäure während 20 Minuten und erhält eine Flüssigkeit von $d_{15} = 0{,}976$; dieses Produkt ist jedoch nicht einheitlich, sondern besteht wahrscheinlich aus $C_{10}H_{18}Cl_2$, $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{18}O$; also konnte er auch auf diese Weise nicht Geranylchlorid erhalten. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, als er nur 1 Molekül HCl in Geraniol einleitete. Durch Kochen mit alkoholischem Kali gewann er aus Fraktionen dieser Chloride ein Destillat vom Sdp. 195—225° und $d_{15} = 0{,}8612$, $n_D = 1{,}46464$ (Sdp. 210—225°). Reychler spricht diesen Körper als Geraniol an, vgl. dagegen oben Semmler.

Barbier (Bl. III, **11** [1894], 100) gibt für $C_{10}H_{18}Cl_2$ an: $Sdp._{16} = 142—143°$.

Barbier und Bouveault haben sich ebenfalls mit der Herstellung des Geranylchlorids beschäftigt (Bl. III, **15** [1896], 594). Diese Forscher nennen das Geraniol im Jahre 1896 noch Lemonol, $Sdp._{10} = 116°$; sie

sättigen das Geraniol vollständig mit Salzsäure und erhalten ein Produkt $C_{10}H_{18}Cl_2$, welches einen Sdp.$_{10}$ = 120—125°, Volumgew. 1,0569 hat. Dieses Dichlorid wird wie oben mit essigsaurem Alkali in Eisessig gekocht; es entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Sdp. 170—180° und das Acetat eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$, welcher inaktiv ist und den Sdp.$_{10}$ = 114—116° hat; die Forscher sind der Meinung, daß das Dichlorid hiernach aus zwei Verbindungen besteht, von denen die eine noch dem Geraniol entspricht, die andere cyklische Konstitution aufweist; über die weiteren theoretischen Folgerungen hieraus siehe weiter unten. Zweifellos ist dieses Dichlorid kein einheitlicher Körper, teils dürfte es noch zum Geraniol, teils zum Linalool, teils zu den beiden oben erwähnten cyklischen Systemen gehören.

Durch Einwirkung von 3HBr in Eisessiglösung auf Geraniol erhielt Naschold (Diss. Göttingen, **1896**, S. 24) ein Tribromhydrat $C_{10}H_{17}Br$, $2HBr(C_{10}H_{19}Br_3)$ und beschreibt a. a. O. einige damit vorgenommene Umsetzungen.

Jodwasserstoffsäure hat man mit Erfolg bisher noch nicht mit Geraniol umsetzen lassen.

Geranylbromid und Geranyljodid $C_{10}H_{17}Br$ und $C_{10}H_{17}J$. Jacobsen (A. **157**, 237) läßt auf das Geranylchlorid in alkoholischer Lösung Bromkalium bzw. Jodkalium einwirken; er gibt keine weiteren Daten über die Reaktion. Es gilt von diesen Verbindungen dasselbe, was oben über das Chlorid gesagt wurde. — In analoger Weise erhielt Jacobsen das

Geranylcyanid $C_{10}H_{17}CN$ und Geranylrhodanid $C_{10}H_{17}CSN$, indem er auf die alkoholische Lösung des Geranylchlorids Cyankalium bzw. Rhodankalium einwirken ließ; leicht zersetzbare Flüssigkeiten. Ebenfalls aus dem Geranylchlorid stellte Jacobsen her das

Geranylsulfid $(C_{10}H_{17})_2S$, indem er die alkoholische Lösung des Geranylchlorids mit Einfachschwefelkalium in Reaktion brachte: gelbliche in Wasser untersinkende Flüssigkeit von ausnehmend unangenehmem Geruch, optisch inaktiv, gibt mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol unlösliche Verbindung, nicht unzersetzt destillierbar, beim Erhitzen entweicht SO_2, das Destillat besteht alsdann größtenteils aus dem Terpen des Geraniols.

Einwirkung der zweiwertigen Metalloide und ihrer Derivate. Sauerstoff scheint sehr leicht oxydierend auf das Geraniol einzuwirken, ein Verhalten, auf welches die Veränderlichkeit des Geraniols an der Luft zurückzuführen sein dürfte. Noch leichter wirkt Ozon ein. Um die Konstitutionsformel (Tiemann und Semmler), und zwar den Terpinolentypus, zu prüfen, ließ Harries (B. **36** [1903], 1933) Ozon auf Citral einwirken; es wurde hierbei, wenn auch wenig, Lävulinaldehyd oder Pentanonal erhalten, außerdem entstand ein Dialdehyd oder Ketoaldehyd. Nach anderweitig angestellten Versuchen konnte ich ebenfalls aus dem Geraniol das Pentanonal erhalten; über die Schlüsse hieraus in bezug auf die Konstitution s. weiter unten.

Wasser und Wasserstoffsuperoxyd wirken im fertigen Zustande langsam ein, letzteres natürlich oxydierend. — In statu nascendi jedoch, d. h. vermittels Übertragung durch Säuren, gelingt es Wasser mit dem Geraniol in Reaktion zu bringen.

Über die Anlagerung von Wasser bzw. Aufspaltung des Geraniols durch Alkalien wird weiter unten berichtet werden. — Entsprechend den beiden doppelten Bindungen, müßte man durch Wasseranlagerung zunächst zu einem ungesättigten Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ gelangen, alsdann zu einem gesättigten Glycerin $C_{10}H_{22}O_3$. Weder die erste, noch die zweite Verbindung ist bisher erhalten worden. Dieser Umstand hat hauptsächlich darin seinen Grund, daß wir, um die Wasseranlagerung durchzuführen, in saurer Lösung arbeiten müssen. Nun findet aber zufolge der Lage der im Geraniol vorhandenen doppelten Bindungen besonders leicht eine Verschiebung derselben insofern statt, als isomere Alkohole dabei entstehen, welche entweder ebenfalls olefinisch oder cyklisch sind; außerdem resultieren dabei cyklisch mehrwertige Alkohole. Es ist bisher jedoch noch nicht gelungen aus dem Geraniol mehrwertige olefinische Alkohole im reinen Zustande abzuscheiden. Die Anlagerung von Wasser an Geraniol und die darauf folgende Isomerisation sind z. T. recht komplizierter Natur, wir können dabei folgende Fälle unterscheiden: 1. es entsteht aus dem Geraniol durch Wasseranlagerung und sofortige Isomerisation der ebenfalls olefinische Alkohol Linalool, 2. es bildet sich aus dem Geraniol durch Wasseranlagerung und weitergehende Isomerisation der cyklische einfach ungesättigte Alkohol Terpineol und 3. es entsteht, wie bei Fall 2, das Terpineol, an welches noch weiter Wasser angelagert wird, so daß alsdann das Terpin bzw. Terpinhydrat entstehen.

Der Zeit nach wurde von diesen Umwandlungen zuerst die des Geraniols in Terpinhydrat ausgeführt. 1895 (B. **28**, 2137) fanden Tiemann und Schmidt, daß man das Geraniol in Terpinhydrat überführen kann, wenn dieser Alkohol längere Zeit mit 5%iger Schwefelsäure geschüttelt wird. Äther entzieht der Lösung einen Sirup, welcher allmählich zu Terpinhydrat erstarrt. Es mag schon jetzt erwähnt werden, daß es gelegentlich vorliegender Versuche diesen Forschern auch gelang Linalool und zwar quantitativ in Terpinhydrat überzuführen, so daß es den Anschein erweckt, als ob das Geraniol durch das Linalool hindurch in Terpinhydrat übergeht.

Im Jahre 1898 konnte von Sch. u. Co. (Sch. **1898**, I, 25) dieser Übergang von Geraniol in Linalool bewirkt werden. Wallach und Naschold hatten Geraniol durch längeres Erhitzen im Autoklaven auf 250° vollständig in Kohlenwasserstoffe übergeführt, unter denen als Hauptprodukt Dipenten nachgewiesen wurde. Diese Umwandlung konnten Sch. u. Co. bereits bei 200°, wenn auch unvollständig, bewirken; es entstand hierbei gleichzeitig Linalool. Um dieses nachzuweisen, wurde sorgfältig fraktioniert; sie erhielten eine beständig bei 20 mm Druck zwischen 100 und 103° siedende Fraktion, während unverändertes Geraniol höher überging. Bei Atmosphärendruck destillierte jene Fraktion wie Linalool zwischen

197—199°, $d_{15} = 0{,}874$, $n_{D_{20}} = 1{,}46585$; es wurde der Phtalsäureester dargestellt, um die beigemengten Terpene wegzuschaffen. Das regenerierte Linalool hatte nunmehr Sdp.$_{10} = 80-81°$ und Sdp.$_{753} = 198-200°$, $d_{15} = 0{,}877$.

Ebenfalls im Jahre 1898 hatte SEMMLER (B. **31**, 832), wie bereits oben erwähnt, das aus dem Geraniol erhaltene Chlorid durch Behandeln mit alkoholischem Kali in Linalool übergeführt; es ist nicht zweifelhaft, daß das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ bereits Linalylchlorid enthält, welches als tertiäres so leicht durch Isomerisation entsteht.

Im Jahre 1899 lehrte STEPHAN einen dritten Übergang vom Geraniol in Linalool kennen (J. pr. II, **60**, 252). Leitet man durch eine wäßrige Lösung von geranylphtalestersaurem Natrium Wasserdampf, so destilliert ein Öl über, welches bei 10 mm Druck fraktioniert wurde. Die Fraktionen 85—115° wurden in benzolischer Lösung mit Phtalsäureanhydrid behandelt, um die bei der Wasserdampfdestillation entstandenen beiden Alkohole, das primäre Geraniol und das tertiäre Linalool, zu trennen, indem hierbei nur der primäre Alkohol reagiert, der tertiäre dagegen nicht. Es konnte nunmehr Linalool durch fraktionierte Destillation erhalten werden: Sdp. 197—199°, $d_{15} = 0{,}870$ und $n_{D_{20}} = 1{,}4627$; durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstand daraus Citral.

Diesen Übergang vom Geraniol in Linalool müssen wir uns so denken, daß zuerst Wasser angelagert, alsdann wiederum Wasser abgespalten wird, indem nach der Methode von SCH. u. Co. diese Wasseranlagerung bereits im Autoklaven bei 200° statthat, wobei gleichzeitig aber auch die Wasserabspaltung eintritt. Nach der Methode von SEMMLER muß im Geraniol zuerst das OH durch Cl ersetzt werden unter gleichzeitiger Anlagerung von HCl an die benachbarte doppelte Bindung, alsdann wiederum Abspaltung des endständigen HCl eintreten; schließlich muß nach der Methode von STEPHAN bei der Wasserdampfdestillation eine Spaltung des geranylphtalestersauren Natriums statthaben, indem alsdann gleichzeitig wie nach der Methode von SCH. u. Co. Wasser angelagert und abgespalten wird, so daß wir in allen Fällen folgende Umsetzung haben:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot OH \longrightarrow$$

Geraniol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \longrightarrow$$

intermed. Produkt

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH\cdot CH:CH_2$$

Linalool

Diese Umsetzungen erfolgen demnach entweder bei höherer Temperatur und stärkerem Druck, oder aber bei Gegenwart von verd. Säuren und

sauren Salzen, denn aus der Geranylphtalestersäure muß infolge der Verseifung saures phtalsaures Natrium entstehen. Saure Lösungen stärkerer Konzentration wirken weiter umwandelnd ein, indem allerdings auch hierbei wahrscheinlich erst Linalool entsteht bzw. dessen weitere Umwandlungsprodukte, wie alsbald auseinandergesetzt werden wird.

Unter allen Umständen muß demnach der Umwandlung des Geraniols in Linalool eine Bildung des Glykols $C_{10}H_{20}O_2$ von folgender Konstitution voraufgehen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

Wie verhält es sich nun mit der Bildung des Terpinhydrats bzw. des Terpineols aus dem Geraniol? Geht die Bildung des Terpineols jener des Terpinhydrats voran oder umgekehrt? Ferner, erfolgt die Bildung des Terpineols bzw. des Terpinhydrats direkt aus dem Geraniol, oder hat vorher eine Isomerisation zu Linalool stattgefunden? Das Linalool konnten Tiemann und Schmidt (a. a. O.) in weit besserer Ausbeute als das Geraniol in Terpinhydrat überführen. Demnach ist die Möglichkeit, daß bei dieser Umwandlung in Terpinhydrat zuerst Linalool bzw. obiges Glykol gebildet wird, durchaus nicht von der Hand zu weisen. Ebenso verhält es sich mit dem Übergang des Geraniols und Linalools in Terpineol. Stephan konnte 1898 (J. pr. **58**, 109) Linalool in Terpineol überführen. 1899 gelang es demselben Forscher (J. pr. II, **60**, 244) auch das Geraniol in Terpineol vom Smp. 35° zu verwandeln. Eisessig und Essigsäureanhydrid wirken selbst nach sechsstündigem Kochen, abgesehen von der Bildung von etwa 1—2% leichter Terpene, nicht unter Bildung von Terpineol auf Geraniol ein. Diese Beobachtung Stephans ist für uns von der größten Wichtigkeit für die Erkennung des Ganges der Umwandlung des Geraniols in Terpineol. Durch Einwirkung von Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 auf Geraniol entsteht, wenn erwärmt wird, Terpinen (Bertram und Gildemeister, J. pr. II, **49** [1894], 194). Bei niederer Temperatur (0—5°) entsteht fast nur Geranylformiat, während bei Zimmertemperatur (15—20°) die Bildung von Terpineol bzw. Terpenylformiat vor sich geht. Aber auch durch Einwirkung von Essigsäure auf Geraniol kann man Terpineol erhalten, wenn man der Essigsäure 1—2% H_2SO_4 hinzusetzt; diese Eisessigschwefelsäure führt alsdann bei Zimmertemperatur und 15 tägiger Einwirkung zu einem Produkt, welches zu 30% aus Terpineol und zu 70% aus Geraniol besteht.

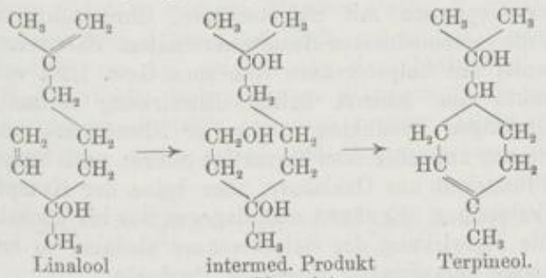
Aus dieser Umformung in Terpineol geht hervor, daß wir sowohl Linalool, als auch Geraniol in Terpineol umlagern können. Nun ist zuerst von Barbier gefunden worden, daß bei der Behandlung von Linalool mit Essigsäureanhydrid eine Veränderung mit diesem Alkohole vor sich geht; er nannte den nach der Verseifung erhaltenen Alkohol Licarhodol. Später wurde jedoch gezeigt, daß in ihm ein Gemisch von Linalool, Geraniol und Terpineol vorliegt. Nach dem Barbierschen Versuch könnte

nun die Bildung des Terpineols aus dem Linalool auch durch das Geraniol hindurchgehen; diese Möglichkeit ist aber nach der soeben angegebenen Versuchsreihe STEPHANS ausgeschlossen, nach welcher Geraniol durch Essigsäureanhydrid sich nicht in Terpineol überführen läßt; danach erscheint es mir zweifellos, daß auch in anderen Fällen der Übergang vom Linalool in Terpineol nicht durch das Geraniol hindurchgeht, sondern umgekehrt, daß Geraniol bei seiner Überführung in Terpineol zuerst in Linalool verwandelt wird. Der Versuch von STEPHAN ist aber auch noch insofern interessant, als er zeigt, daß Geraniol durch Eisessig und Essigsäureanhydrid nicht in Linalool verwandelt wird, denn sonst müßte sich auch Terpineol unter den Einwirkungsprodukten jener Reagentien auf das Geraniol finden, da Linalool hierbei leicht in Terpineol übergehen müßte. Wir haben demnach die wichtige Tatsache, daß sich nach BARBIER Linalool durch Essigsäureanhydrid in Geraniol verwandeln läßt, daß aber nach STEPHAN der umgekehrte Übergang nicht oder doch nur in ganz untergeordneter Weise statthat; diese Lage der Dinge ist deshalb so auffallend, weil sich Geraniol durch Salzsäure zum Linalylchlorid isomerisieren läßt (SEMMLER), und weil das geranylphtalestersaure Natrium bei der Temperatur des siedenden Wassers teilweise Linalool regeneriert; hiernach besteht ein Unterschied in der Wirkungsweise der anorganischen Salzsäure und des sauren phtalsauren Natriums bei 100° gegenüber dem Essigsäureanhydrid. Daß in der Tat die anorganische Säure die Isomerisation des Geraniols in Linalool bewirkt, erkennen wir ja aus dem STEPHANschen Versuch, daß nämlich sofort Terpineol auftritt (also vorherige Bildung von Linalool), wenn wir dem Eisessig 1—2% H_2SO_4 hinzusetzen.

Kurzum, aus diesen sämtlichen Versuchsreihen geht hervor, daß sich sowohl Geraniol, wie Linalool in Terpineol umwandeln lassen, daß die Umwandlung des ersteren jedenfalls durch das letztere hindurchgeht. Wie ist nun aber der Übergang des Linalools in Terpineol zu erklären? Die Beantwortung dieser Frage hängt eng mit der Ringbildung aus olefinischen Verbindungen überhaupt zusammen; an anderer Stelle müssen wir näher darauf eingehen, indem wir hier nur erwähnen, daß die Ringschließung vom Linalool aus, wenn sich also eine doppelte Bindung, wie in diesem Molekül, endständig befindet, leichter vor sich zu gehen scheint als vom Geraniol aus, wo dies nicht der Fall ist, so daß man zu der Überzeugung kommt, daß auch hier die Anlagerung von Wasser bzw. Säure in statu nascendi eine Rolle spielt. Lassen wir demnach saure Agentien auf Linalool einwirken, so wird sich an die endständige doppelte Bindung Wasser bzw. Säure anlagern, gleichzeitig jedoch wird wiederum eine Abspaltung unter Ringschluß vor sich gehen. Nur so ist es zu erklären, warum sich Geraniol schwerer zum Ring schließt, als Linalool, jedenfalls am leichtesten bei Gegenwart von anorganischen Säuren oder mit organischen in der Wärme. Bei der Umwandlung des Linalools in Terpineol muß demnach primär ein Glykol entstehen, aber nicht nur dieses Glykol, sondern ein dreiwertiger Alkohol von folgender Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH;$$

sind wir von aktivem Linalool ausgegangen, so ist auch dieses Glycerin optisch aktiv. In statu nascendi der Bildung dieses Glycerins findet nun aber eine zwiefache Wasserabspaltung statt, indem einmal ein Ringschluß statthat, sodann aber wird auch das an das unsymmetrische C gebundene OH unter Wasserbildung abgetrennt, so daß wir folgende Reaktion haben:



Linalool — intermed. Produkt (Glycerin) — Terpineol.

Dieses intermediär gebildete Glycerin muß zwei Moleküle Wasser gleichzeitig abspalten, da sonst die Entstehung eines optisch aktiven Terpineols nicht zu erklären ist. Die Wasserabspaltung an der Stelle, wo der Ringschluß statthatt, also die Wasserstoffwegnahme, muß derartig erfolgen, daß die Anordnung der vier an dieses Kohlenstoffatom gebundenen Atome oder Atomgruppen nur in einem Sinne möglich ist. Eine derartige Entstehung eines optisch aktiven Körpers unter Vernichtung der optischen Aktivität eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms unter gleichzeitiger Schaffung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms dürfte uns Aufschluß über die Bildung einer optisch aktiven Substanz überhaupt geben.

Diese Erklärung der Bildung des aktiven Terpineols aus dem Linalool zwingt uns dazu, für den Übergang des Linalools in Terpinhydrat nach Tiemann und Schmidt anzunehmen, daß dieses letztere erst aus dem primär entstehenden Terpineol gebildet wird; hieraus ist es auch zu erklären, weshalb wir in der Natur bisher dem Terpinhydrat nicht begegnet sind, und daß wahrscheinlich das Terpineol in den Pflanzen nicht aus dem Terpinhydrat entsteht; umgekehrt könnte das Terpinhydrat in der Pflanze aus dem Terpineol überhaupt nicht hervorgehen, da zu dessen Bildung freie anorganische Säuren, wenn auch nur in geringer Menge, erforderlich zu sein scheinen, wenigstens wenn es in größerer Menge gebildet werden soll. — Ferner entstehen aus dem Terpineol alsdann die Terpene Limonen, Terpinolen, Terpinen.

Während wir also sehen, daß wir von den olefinischen Alkoholen zu dem cyklischen Terpineol gelangen können, ist die umgekehrte Reaktion, vom Terpineol aus die olefinischen Alkohole darzustellen, nicht gelungen; deshalb verliert auch die zeitweise ausgesprochene Ansicht, daß Terpinhydrat ein olefinisches Glycerin sein könnte, an Wahrscheinlichkeit, da

sich dann aus diesem auch Geraniol oder Linalool, wenn auch nur in geringer Ausbeute, bilden müßte, eine Reaktion, die aber bisher niemals beobachtet worden ist. Der Übergang von Terpineol in Geraniol oder Linalool bzw. überhaupt die Bildung von olefinischen Körpern aus cyklischen in der Pflanze ist auch aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung auf das Geraniol ist wenig studiert worden; bei höherer Temperatur scheint auch hier Isomerisation stattzuhaben; dagegen hat man in statu nascendi d. h. bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat die verschiedensten Resultate erhalten. JACOBSEN (A. **157**, 235) erhitzte Geraniol mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20, wobei an einem gewissen Punkte eine äußerst heftige Einwirkung eintrat; außer verschiedenen flüchtigen Produkten konnte er Nitrobenzol und Blausäure nachweisen, ferner zunächst eine harzartige Säure; nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit nur Oxalsäure, aber keine der Kampfersäure entsprechende Verbindung. Erwärmt man dagegen nur bis höchstens 80° und unterbricht die Einwirkung der Salpetersäure alsdann, so entstehen verschiedene flüssige kampferartig riechende Produkte.

Die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure sollte im Jahre 1890 Aufschluß über die Konstitution des Geraniols bringen. Nachdem SEMMLER kurz vorher bereits für das Geraniol die Zugehörigkeit zur olefinischen Reihe aus der Molekularrefraktion erschlossen hatte, konnte er (B. **23**, 2965) durch Oxydation mit BECKMANNscher Chromsäuremischung aus dem Geraniol den Aldehyd

$$\text{Geranial } C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO \text{ erhalten.}$$

Bei dieser Oxydation darf man anfangs nicht zu stark erhitzen und muß die Reaktion unter fortwährendem Umschütteln vor sich gehen lassen; zur Abscheidung des Citrals macht man nach beendigter Oxydation die Lösung neutral und treibt mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wird ausgeäthert und der Rückstand des ätherischen Auszuges mit Bisulfit geschüttelt. Aus der kristallinischen Doppelverbindung wird das Geranial nach Zusatz von Soda mit Wasserdampf übergetrieben. Gleichzeitig gewann SEMMLER aus dem Geranial die

$$\text{Geraniumsäure } C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot COOH,$$

indem er es mit ammoniakalischem Silberoxyd oxydierte (vgl. Citral). Durch diese Überführung des Geraniols in Geranial bzw. Geraniumsäure war seine primäre Alkoholnatur endgültig bewiesen. 1891 (B. **24**, 201) konnte SEMMLER alsdann die Identität des Geranials mit dem Citral, einem Körper, den SCH. u. Co. aus dem Citronenöl isoliert hatten, nachweisen, woraus sich die Aldehydnatur des Citrals ebenfalls ergab. Die weiteren Oxydationsprodukte und Derivate des Citrals bzw. der Geraniumsäure vgl. ebenfalls unter Citral. Hier sei nur erwähnt, daß man bei be-

sonders vorsichtig geleiteter Oxydation des Geraniols mit Chromsäuremischung auch ein anderes Produkt isolieren kann, nämlich das

Methylheptenon $C_8H_{14}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2718) verfahren im Jahre 1893 zu seiner Herstellung derartig, daß sie in Eiswasser verteiltes Citral allmählich unter gutem Umschütteln in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von verdünnter BECKMANNscher Chromsäuremischung eintragen; die Reduktion der Chromsäure findet in wenigen Stunden statt. Man äthert aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches als Hauptbestandteil das Methylheptenon $C_8H_{14}O$ enthält, das zuerst von WALLACH durch trockne Destillation des Cineolsäureanhydrids gewonnen wurde. Gleichzeitig entsteht bei dieser Oxydation wenig Citral und Geraniumsäure, hauptsächlich bildet sich eine

Säure $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH}\cdot CH_2\cdot COOH$;

diese Säure bildet einen Sirup, welcher bei der trockenen Destillation ebenfalls Methylheptenon liefert.

Bei dieser Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhält man unter den indifferenten Produkten auch in geringen Mengen den

geraniumsauren Geranylester $C_{10}H_{15}OOC_{10}H_{17}$; dieser kann, da er sehr hoch siedet, durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden.

Die Oxydation mit Chromsäure läßt das Kohlenstoffskelett des Geraniols zuert unverändert und oxydiert nur die Alkoholgruppe zur Aldehyd- bzw. Karboxylgruppe; erst in zweiter Linie tritt Sprengung des Moleküls zwischen den doppelten Bindungen unter Bildung von Methylheptenon ein. Parallel mit diesen Reaktionen geht, wenn auch nur in ganz untergeordneter Weise, eine Umlagerung des olefinischen Typus in den cyklischen durch die Chromsäure, so daß wir unter den Oxydationsprodukten in geringen Mengen z. B. auch jene der Cyklogeraniolreihe finden. Im Gegensatz zu diesem Oxydationsverlauf wirkt das Kaliumpermanganat in der Weise ein, daß zuerst die doppelten Bindungen angegriffen werden; danach müßte zuerst entstehen der

Pentit $C_{10}H_{22}O_5$; in der Tat resultiert bei äußerst vorsichtig geleiteter Oxydation in der Kälte mit 1 %iger $KMnO_4$-Lösung beim Eindampfen der wäßrigen Flüssigkeit ein Sirup, welcher beim Extrahieren mit absolutem Alkohol indifferente Produkte neben organischen Salzen hinterläßt, unter denen sich mehrwertige Alkohole befinden; aber das Auftreten von stereoisomeren Formen und der Mangel an gut kristallisierten Derivaten hat bisher die Reingewinnung des Pentits verhindert. Bei dieser Oxydation ist nicht zu vermeiden, daß sie weiter geht; alsdann wird das Geraniolmolekül zwischen den Kohlenstoffatomen aufgespalten, welche ursprünglich durch doppelte Bindung verkettet waren, so daß wir nunmehr die Bruchstücke des Geraniolmoleküls erhalten. In besserer

Ausbeute bekommen wir jedoch letztere, wenn wir zuerst das Geraniolmolekül mit Kaliumpermanganat in der Weise anoxydieren, daß die doppelten Bindungen aufgehoben und dafür Hydroxylgruppen angelagert werden (auf 1 Mol. $C_{10}H_{18}O$ 2 Atome O); alsdann setzen wir die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure oder mit CrO_3 fort. Über den Oxydationsverlauf vgl. TIEMANN und SEMMLER (B. **28** [1895], 2130); sie erhielten hierbei die

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; von letzterer wurde das Oxim dargestellt, die γ-Isonitrosovaleriansäure vom Smp. 95°. — Außerdem entsteht hierbei

Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ welches durch das bei 94—95° schmelzende p-Bromphenylhydrazon $CH_3 \cdot \underset{\underset{NNHC_6H_4Br}{\|}}{C} \cdot CH_3$ charakterisiert wurde.

Diese Art der Oxydation empfiehlt sich auch in allen ähnlichen Fällen, wo doppelte Bindungen vorliegen, da nämlich, wenn man nur mit Kaliumpermanganat oxydiert, die Oxydation nicht so glatt im angegebenen Sinne zu verlaufen pflegt, sondern die Aufsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen schwieriger vor sich geht, während Chromsäure diese Sprengung vollständiger bewirkt. Aus diesen Ergebnissen bei der Oxydation des Geraniols wurde von TIEMANN und SEMMLER die Terpinolenformel des Geraniols gefolgert.

Zu ähnlichen Oxydationsergebnissen, wie sie soeben angeführt wurden, kamen ECKART, BARBIER usw., wenn sie Rhodinol usw. oxydierten; es entstanden dabei Rhodinal, Rhodinsäure, Reunial usw.; in allen Fällen handelt es sich zweifellos um Citral bzw. Geraniumsäure, welche natürlich mit mehr oder weniger Citronellal bzw. Citronellsäure verunreinigt waren. Hierdurch ist sowohl die optische Aktivität, als auch sind die abweichenden Eigenschaften, wie Schmelzpunkt der Semicarbazone usw., genügend erklärt. Genau dasselbe gilt von dem Licarhodol BARBIERS, aus welchem er den Aldehyd und die Säure $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{16}O_2$ erhielt; das Licarhodol, aus Linalool mit Essigsäureanhydrid dargestellt, ist ein Gemenge von hauptsächlich Geraniol mit Terpineol usw., auch Cyklogeraniol dürfte in Spuren vorhanden sein. Die Verschiedenheiten des Licarhodals usw. vom Citral lassen sich auch hier durch Beimengungen in genügender Weise erklären. Über den Unterschied des durch Oxydation aus dem Geraniol — BARBIER bezeichnete eine Zeitlang dasselbe als Lemonol, ERDMANN als Rhodinol — erhaltenen Citrals vom natürlich vorkommenden, wie er eine Zeitlang von einigen Chemikern behauptet wurde, werden wir später ausführlich berichten. — Sobald man aber alle diese Gemenge wie Rhodinol, Reuniol usw. noch weiter als bis zum Geranial oder bis zur Geraniumsäure oxydierte, sobald man Zertrümmerung des Moleküls vornahm, erhielt man auch aus ihnen Methylheptenon, Lävulinsäure und Aceton; bei diesen Spaltungsprodukten wirkten die Beimengungen, namentlich die des Citronellols, Terpineols usw. nicht mehr so störend. Die von TIEMANN und SEMMLER für das Geraniol aufgestellte Formel

wurde, wie uns die Konstitutionserschließung zeigen wird, vielfach infolge davon für das Rhodinol, Reuniol usw. in Anspruch genommen.

Die Säuren der zweiwertigen Metalloide, sowie deren saure Salze reagieren mit dem Geraniol in doppelter Weise, indem sich entweder die Alkoholgruppe oder die doppelten Bindungen beteiligen. Freie schweflige Säure wird von Geraniol unter ganz bedeutender Wärmeentwicklung absorbiert. Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Geraniol liegt eine Arbeit von Labbé aus dem Jahre 1898 (Bl. III, **21**, 1079) vor. Dieser Forscher läßt käufliche Bisulfitlösung 8 Stunden hindurch mit Geraniol reagieren, indem er etwas Alkohol hinzufügt, um die Körper besser aufeinander einwirken zu lassen. Er erhält schließlich ein weißes Salz $C_{10}H_{18}O(SO_3HNa)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\overset{SO_3Na}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$; sehr ll. in Wasser, in der Wärme l. in Methyl- und Äthylalkohol; die Analyse ergab für obige Formel stimmende Werte, so daß sich diese Verbindung nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen von dem von Tiemann aus Citral erhaltenen $C_{10}H_{16}O(SO_3HNa)_2$ in der Bruttoformel unterscheidet.

Die Einwirkung von freier Schwefelsäure auf das Geraniol gestaltet sich so wie jene der anderen anorganischen und auch mut. mut. vieler organischer Säuren. Die Reaktionsprodukte, welche erhalten werden, wenn verdünnte Säuren auf Geraniol einwirken, indem hierbei Wasseranlagerungs- und wiederum Wasserabspaltungsprodukte unter Schaffung neuer Alkohole entstehen, sind bereits erwähnt worden. Die Einwirkung von Säuren in der Wärme oder in stärkerer Konzentration muß natürlich ganz analog stattfinden; auch hier müssen die Elemente der Säuren, kurzum H_2O angelagert werden, so daß auch hier Glykole, Glycerine, schließlich isomere Alkohole wie Linalool oder Terpineol entstehen. Aber nunmehr geht die Einwirkung der warmen oder konzentrierteren Säuren weiter, indem aus den entstandenen Alkoholen Wasser abgespalten wird, so daß sich auf diese Weise aus $C_{10}H_{18}O$ Terpene $C_{10}H_{16}$ bilden. Danach erscheint die Wasserabspaltung aus dem Geraniol nicht als eine einfache Reaktion zwischen diesen Alkoholen und den Säuren, sondern sie ist entstanden durch die Glykole bzw. Glycerine hindurch aus Linalool bzw. Terpineol; es sind die bei dieser Reaktion auftretenden Terpene nicht direkte Wasserabspaltungsprodukte aus dem Geraniol, sondern aus dem Terpineol.

Eckart ließ auf Rhodinol, welches, wie wir wissen, wesentlich aus Geraniol besteht, Phosphorsäure einwirken; er erhielt dabei Dipenten $C_{10}H_{16}$ (Ar. **229**, 382 und B. **24**, 4205). Monnet und Barbier (C. r. **117**, 1094) leiten Salzsäure in Rhodinol ein, das aus Rosenöl bzw. Pelargoniumöl gewonnen war; auch sie konstatieren Dipenten. Zu dem gleichen Resultat war kurz vorher Barbier (C. r. **117**, 121 und 177) gelangt, indem er von dem Geraniol des Palmarosaöls ausging. Bertram und Gildemeister (J. pr. II, **49**, 194) bringen konzentrierte Ameisensäure mit Geraniol in Reaktion; sie erhalten dabei Geranylformiat und Terpene, unter letzteren konnten

sie das Terpinen mit aller Schärfe nachweisen. In einer zweiten Abhandlung (J. pr. II, **53**, 236) fanden BERTRAM und GILDEMEISTER unter den entstandenen Terpenen auch Dipenten, indem sie das Terpinen mit Chromsäure zerstörten (v. BAEYER, B. **27**, 815). Auch SEMMLER hatte festgestellt, daß durch Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol i-Limonen entsteht, hatte jedoch diese Reaktion als unwesentlich angesehen, da sie nicht imstande ist uns auch nur den geringsten Aufschluß über die Konstitution des Geraniols zu geben; saure Agentien invertieren diese Körper sehr leicht, so daß die Frage nach der olefinischen Struktur des Geraniols auf diese Weise nicht zu entscheiden war.

Etwas anders verläuft zum Teil die Einwirkung von Kaliumbisulfat, P_2O_5 und Zinkchlorid, welche hier wegen der Zusammengehörigkeit mit der Einwirkung der Säuren gleichzeitig abgehandelt werden sollen. JACOBSEN (A. **157**, 239) läßt Geraniol auf schmelzendes Chlorzink tropfen oder destilliert es über P_2O_5; es geht ein Kohlenwasserstoff über, welcher über met. Natrium rektifiziert wurde. JACOBSEN nennt denselben Geraniën $C_{10}H_{16}$; $d_{20} = 0{,}842—0{,}843$, Pol. ± 0; das Geraniën oxydiert sich an der Luft sehr schnell unter reichlicher Ozonbildung, mit Salzsäure bildet es ein flüssiges Chlorhydrat, Terpinhydrat wurde nicht erhalten. Salpetersäure ergab dieselben Oxydationsprodukte wie sie bei anderen isomeren Terpenen erhalten werden. Auch ECKART ließ, wie oben angegeben, auf sein Rhodinol P_2O_5 einwirken; er erhielt ein Kohlenwasserstoffgemenge, in welchem er Dipenten nachweisen konnte. MARKOWNIKOW und REFORMATZKI erhielten bei gleicher Behandlung ihres Roseols natürlich ebenfalls ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welchem sehr viel $C_{10}H_{18}$ beigemengt war. SEMMLER (B. **24**, 682) läßt auf Geraniol Kaliumhydrosulfat 20 Minuten am Rückflußkühler bei 170° einwirken; das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abgetrieben und über Natrium rektifiziert: Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$, $d_{20} = 0{,}8232$, $n_{D_{20}} = 1{,}4835$, M.R. gefunden 47,23, während $C_{10}H_{16}$ = 47,12 verlangt. Auf Grund dieser Tatsachen folgerte SEMMLER, daß ein olefinisches Terpen vorliegt; späterhin konnte man aus ätherischen Ölen verschiedentlich olefinische Terpene isolieren, welche analoge Eigenschaften besaßen.

Wie oben erwähnt, hatten BARBIER und BOUVEAULT (Bl. III, **15**, 595) und REYCHLER (Bl. III, **15**, 364) durch Einleiten von Salzsäure in Geraniol usw. eine Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ erhalten, aus welcher sie ebenfalls durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessig Terpene herstellten, unter denen sie i-Limonen vermuteten.

Auch die Einwirkung konzentrierter organischer Säuren oder ihrer Anhydride, Chloride usw. auf Geraniol, soweit diese wasserentziehend wirken, ist noch nachzutragen. STEPHAN (J. pr. II, **60**, 244) konnte ebenfalls durch Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf Geraniol Terpinen erhalten, ebenso entstanden bei der Wechselwirkung zwischen Geraniol und Eisessig-Schwefelsäure erhebliche Mengen von Terpenen.

Fassen wir sämtliche Resultate betreffend die Wasserentziehung aus dem Geraniol durch anorganische oder organische Säuren, deren Anhydriden und Chlorzink zusammen, so entstehen aus dem Geraniol $C_{10}H_{18}O$ zweifellos

Terpene $C_{10}H_{16}$; mit Bestimmtheit sind unter diesen nachgewiesen: Dipenten, Terpinen und ein olefinisches Terpen; ev. bildet sich auch Terpinolen. Das Dipenten könnte unter einfacher Wasserabspaltung und Ringschluß aus dem Geraniol direkt entstehen, das Terpinen könnte durch weitere Invertierung aus dem Dipenten hervorgehen, das aliphatische Terpen schließlich läßt sich ebenfalls durch direkte Wasserabspaltung aus dem Geraniol ableiten. Wir haben demnach aus dem Geraniol entweder eine Ringschließung oder aber ein Beibehalten des aliphatischen Typus zu konstatieren. Es scheint nun aber so, als ob Geraniol nicht direkt unter Wasserabspaltung in Dipenten übergeht, sondern als ob die Säuren zuerst Wasser anlagern, alsdann wiederum Wasser abspalten, so daß zunächst Linalool, aus diesem alsdann Terpineol und erst aus diesem Limonen und schließlich durch Invertierung Terpinen entsteht. Daß die Wasseranlagerung intermediär eine große Rolle spielt, geht aus dem Verhalten des Geraniols gegen Chlorzink, P_2O_5 und $KHSO_4$ hervor; diese Reagentien bilden besonders olefinische Terpene, hier findet also eine direkte Wasserentziehung statt, aber kein Ringschluß. Dieser scheint erst von dem Linalool aus durch Wasseranlagerung und Wasserabspaltung in statu nascendi, wie oben erwähnt, vor sich zu gehen.

Die anorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs wie CO_2, CS_2, $COCl_2$ sind in ihrer Einwirkung auf Geraniol wenig studiert worden; dagegen sind eine Anzahl Derivate des Geraniols mit organischen Säuren oder Säureanhydriden, kurzum Ester erhalten worden. Die Ester des Geraniols kann man herstellen, indem man Geranylchlorid mit dem Alkali- oder Silbersalz der betreffenden organischen Säuren behandelt; jedoch ist dies Verfahren nicht zu empfehlen, da es bisher nicht gelungen ist reines Geranylchlorid oder -jodid zu erhalten. Ferner lassen sich aus dem Alkoholat des Geraniols und Säurechloriden oder Säureanhydriden Ester gewinnen, aber auch die Herstellung des Alkoholates ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Oder man verfährt so, daß man entweder Geraniol mit der konz. organischen Säure und wasserentziehenden Mitteln — z. B. durch Zusatz von wenig H_2SO_4 — behandelt, oder daß man Geraniol mit den Säureanhydriden kocht. Auch kann das Geraniol durch Einwirkung von Säurechloriden bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin (vgl. J. pr. II, **56**, 14 und B. **31**, 356) nach Erdmann in Ester übergeführt werden. Die einzelnen Darstellungsweisen werden bei den Estern angeführt, indem sie am besten im Zusammenhang der Darstellung von seiten der einzelnen Forscher Erwähnung finden. Bei der Gewinnung der Ester des Geraniols müssen wir im Auge behalten, daß die angewandten Säuren einmal wasserabspaltend wirken können, so daß gleichzeitig Terpene entstehen, daß aber auch anderseits die Gefahr der Isomerisierung besteht, wobei gleichzeitig andere Ester gebildet werden. Über quantitative Esterbildung, auch des Geraniols, vgl. Verley und Bölsing (B. **34** [1901], 3354); diese Forscher stellen die Ester dar, indem sie zu dem Gemisch von Geraniol und Säureanhydrid Pyridin hinzusetzen; vgl. Identifizierung des Geraniols.

Geranylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$ wird von Tiemann und Schmidt (B. **29**, 907) hergestellt: Sdp.$_{15}$ = 113—114°. Bertram (D. R. P.

80711; Frdl. IV, 1306) Sdp.$_{10-11}$ = 104—105°. Bertram gewinnt diesen Ester, indem er 100 g Geraniol mit 200—300 g Ameisensäure unter Zusatz von 5—10 Teilen Schwefelsäure mischt; es wird abgekühlt, so daß Temperatur von 20—25° bestehen bleibt, darauf in Wasser gegossen usw.; diesem Geranylformiat ist Terpinylformiat beigemengt; vgl. ferner Béhal (Bl. III, **23** [1900], 752).

Geranylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$. Barbier (Bl. III, **11**, 100) gewinnt diesen Ester, indem er Geraniol mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 110° behandelt: Sdp.$_{14,5}$ = 129—130°, d_0 = 0,9388, n_r = 1,4614, n_b = 1,4758; λ_r = 645, λ_b = 452,6.

Bertram und Gildemeister (J. pr. II, **49**, 188) kochen Geraniol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler zwei Stunden lang, sie erhalten: Sdp.$_{16}$ = 127,8—129,2°, Sdp.$_{764}$ = 242—245°, d_{15} = 0,9174, $n_{D_{15}}$ = 1,4628. Die Acetylierung geht auf diese Weise quantitativ vor sich.

Bertram (D. R. P. 80711 und Frdl. IV, 1307) stellt Geranylacetat aus Geraniol, Eisessig und wenig Schwefelsäure wie das Formiat dar: Sdp.$_{10-11}$ = 110—115° (enthält Terpynilacetat).

Auch aus ätherischen Ölen wird, wie wir unter Geranylacetat später zeigen werden, dieses in der Folgezeit häufig gewonnen; so macht es den Hauptbestandteil von *Darwinia fascicularis* aus (C. **1900**, II, 969) und ist ferner zu 1,2 bis 1,4% im Citronenöl (Umney und Swinton, C. **1898**, II, 1139), zu ca. 2% im Orangenblütenöl (Hesse und Zeitschel, J. pr. II, **66**, 501), im Lavendelöl (Sch. **1903**, I, 43), im südamerikanischen Orangenöl (Umney und Bennett Pharm. Journ. **72** [1904], 217), im Petitgrainöl (Passy Bl. III, **17** [1897], 519), sowie im Öle von *Eucalyptus Macarthari* Smith (Proceed. of R. S. of N. South Wales **34** [1900], 142) enthalten.

Jeancard und Satie (Bl. III, **25**, 521) bringen Daten über die Oberflächenspannung und Viskosität des Geranylacetats.

Über die Esterifizierung in der Pflanze und diejenige mittels Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure in Gegenwart von H_2SO_4 vgl. Charabot und Hébert (C. r. **133**, 390 und Bl. III, **25**, 888); weiter unten kommen wir auf diese Esterifizierung zurück.

Geranylbutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_3H_7COOC_{10}H_{17}$. Erdmann gewinnt diesen Ester durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Geraniol in Gegenwart von Pyridin und Erwärmen auf dem Wasserbade; Sdp.$_{13}$ = 142—143°. Erdmann gibt an, daß zur Darstellung derartiger Ester bei den Chloriden niederer Fettsäuren ein- bis zweistündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade genügt, daß die Esterifizierung nach dieser Methode sehr vollständig verläuft, nur muß das Produkt sehr sorgfältig gewaschen und fraktioniert werden; über das Nähere vgl. angegebene Literatur.

Geranylisobutyrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_3H_7COOC_{10}H_{17}$ nach Erdmann (B. **31**, 356) Sdp.$_{13}$ = 135—137°; wird ebenso wie das Butyrat gewonnen.

Geranylisovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{17}$: Sdp.$_7$ = 135 bis 138°, Erdmann (B. **31**, 356) gewinnt diesen Ester analog den vorigen.

Geranylcapronat $C_{16}H_{28}O_2 = C_5H_{11}COOC_{10}H_{17}$. Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 43) weisen diesen Ester im französischen Lavendelöl nach.

Geranylpalmitat $C_{26}H_{48}O_2 = C_{15}H_{31}COOC_{10}H_{17}$. Erdmann (B. **31**, 357) gibt folgende Darstellung: Zwei Teile Pyridin und drei Teile Geraniol werden langsam mit fünf Teilen Palmitinsäurechlorid versetzt, alsdann wird die Mischung $1^1/_4$ Stunde auf 130—140° erhitzt; im Gegensatz zu den niederen Estern ist bei den höhermolekularen Säuren ein Erhitzen nötig. Dickflüssiges fast geruchloses Öl, $Sdp._{12} = 260°$.

Geranylbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5COOC_{10}H_{17}$. Erdmann und Huth (J. pr. II, **56**, 6) und Erdmann (B. **31**, 358): Öl, $Sdp._{12} = 194—195°$.

Außer diesen Estern sind noch zwei Ester der Carbaminsäure NH_2COOH, also Urethane dargestellt worden, wobei die beiden Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch die Phenyl- bzw. β-Naphtylgruppe ersetzt sind. Diese Reaktion ist von Erdmann und Huth, ferner von Tiemann studiert worden. Die erstgenannten Forscher entdeckten diese Verbindungen, die sich als sehr charakteristische Derivate des Geraniols namentlich für Identifizierungszwecke erwiesen haben.

Das Geranylphenylurethan $C_{17}H_{23}O_2N = NH(C_6H_5)COOC_{10}H_{17}$ ließ sich bisher im festen Zustande nicht erhalten; läßt man auf Geraniol Phenylisocyanat (Sch. **1902**, II, 68) einwirken, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Wendet man Eiskühlung an und läßt das Gemisch 7 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man schließlich ein hellgelbes dickflüssiges Öl, welches keine Neigung zur Kristallisation zeigt, sondern nur einige Kristalle von Diphenylharnstoff ausscheidet. Es gelingt demnach hierbei nicht ein festes Produkt zu erhalten wie beim Linalool, welches ein bei 65° schmelzendes Phenylurethan liefert.

Geranyldiphenylurethan $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$. Erdmann und Huth (J. pr. II, **56**, 6) isolieren dieses Urethan, indem sie Geraniol mit Diphenylcarbaminsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade behandeln. Tiemann (B. **31**, 830) gewinnt es, indem er Diphenylharnstoffchlorid auf die in Äther verteilte Natriumverbindung des Geraniols einwirken läßt. Entdeckt war dieses Urethan von Erdmann und Huth bereits 1896 (J. pr. II, **53**, 42). In der zweiten Abhandlung setzen sie den Schmelzpunkt zu 82,2° fest. E. u. H. (J. pr. II, **56**, 9) geben folgende Vorschrift: 50 g Geraniol, 35 ccm Pyridin und 75 g Diphenylharnstoffchlorid werden 5 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt usw. Das Urethan ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol; löst sich in H_2SO_4 mit goldgelber, in Gegenwart von salpetriger Säure mit blauer Farbe. Wegen der doppelten Bindungen im Geranylradikal wird Brom in Schwefelkohlenstofflösung addiert. Durch überschüssiges Brom wird es unter Bildung von Hexabromdiphenylamin gespalten; das Geraniol läßt sich nur teilweise zurückgewinnen durch Behandlung mit Alkali, indem hierbei gleichzeitig Diphenylamin entsteht.

Geranyl-di-β-Naphtylurethan $C_{31}H_{31}O_2N = (C_{10}H_7)_2NCO_2C_{10}H_{17}$. Erdmann und Huth (a. a. O.) stellen diesen Ester durch fünfstündiges

Erhitzen von überschüssigem Geraniol mit Di-β-naphtylcarbaminsäurechlorid auf dem Wasserbade her; er läßt sich aus Aceton umkristallisieren, Smp. 105—107°.

Geranylurethan $C_{11}H_{19}O_2N = NH_2COOC_{10}H_{17}$. Dieses einfache Urethan wird erhalten nach v. Heyden (D. R. P. 58129; Frdl. III, 851), indem man 1 Mol. Chlorkohlensäureamid $COClNH_2$ auf 1 Mol. Geraniol oder 1 Mol. Phosgen $COCl_2$ auf 1 Mol. Geraniol einwirken läßt und letzteres Produkt darauf mit Ammoniak behandelt: Smp. 124°.

Als fernere Ester des Geraniols sind saure Ester zweibasischer Säuren, der Bernsteinsäure, Kampfersäure, Phtalsäure usw., sowie schließlich ein Pseudoester der Opiansäure zu erwähnen. Haller hat die Anhydride der zweibasischen Säuren auf Borneol usw. einwirken lassen und diese Reaktion auch sonst eingehend studiert. Hesse (J. pr. II, **50**, 472) läßt auf Reunion-Geraniumöl nach dem Verseifen Kampfersäureanhydrid 8 Stunden lang bei 140° einwirken. Die Verarbeitung des hierbei gebildeten sauren Kampfersäureesters geschieht in bekannter Weise. Aus diesem Ester isoliert Hesse sein Reuniol. Bertram und Gildemeister (J. pr. II, **53**, 225) weisen alsdann nach, daß dieses Reuniol unter anderm auch Geraniol enthält; demnach muß sich bei dem Verfahren Hesses auch der saure kampfersaure Geranylester gebildet haben; vgl. Erdmann und Huth (J. pr. II, **53**, 42), welche eine Analyse geben von dem

Kampfersäureester des Geraniols $C_{20}H_{32}O_4 = C_8H_{14}(COOH)COOC_{10}H_{17}$; vgl. auch Erdmann (J. pr. II, **56**, 26).

Geraniolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_4(COOH)COOC_{10}H_{17}$. Erdmann und Huth (J. pr. II, **53**, 44 und **56**, 15) stellen diese Verbindung dar, indem sie Geraniol mit Phtalsäureanhydrid im Wasserbade erhitzen, bis klare Lösung eingetreten ist. Tiemann und Krüger (B. **29**, 901) hatten dieses Hallersche Verfahren (C. r. **122**, 865) zur Reindarstellung von Alkoholen ebenfalls empfohlen. Es muß jedoch betont werden, daß nach dieser Methode das Geraniol vollständig zerstört werden kann, wenn man die Temperatur zu hoch steigert, indem hierbei Terpene gebildet werden; vgl. Tiemann und Schmidt (B. **29**, 921). Die Geraniolphtalestersäure ist fest, Smp. 47°, ll. in Chloroform, Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, auch bei 25° in Ligroin, aus dem sie sich in der Kälte wiederum abscheidet (Flatau und Labbé, C. r. **126**, 1726). Die Abscheidung ist jedoch keine vollständige, wie diese Forscher nachher selbst zugeben (Bl. III, **19**, 635 bzw. C. **1898**, II, 482); sie wollten auf diese Weise das Geraniol vom Citronellol trennen (vgl. dieses). Geranylphtalestersäure läßt sich nicht im Vakuum destillieren (F. und L., Bl. III, **19**, 84). E. und H. stellen dar das

Silbersalz der Geranylphtalestersäure $C_{18}H_{21}AgO_4$; sie fällen das geraniolphtalsaure Ammoniak in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat; weiße Prismen, aus Benzol durch Methylalkohol gefällt; Smp. 133° (E. H.); 132—133° (F. L.); sehr wenig l. in Wasser, sehr ll. in Benzol und Chloroform, zersetzt sich leicht in nicht ganz reinem Zustande.

Tetrabromgeraniolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4Br_4$. Fl. u. L. (C. r.

126, 1727 und Bl. III, **19**, 86) lassen auf Geranylphtalestersäure in essigsaurer Lösung Brom einwirken; die Säure nimmt wegen der zwei doppelten Bindungen im Geranylrest 4 Atome Brom auf; Smp. 114—115°. Baryumsalz = $Ba(C_{18}H_{21}O_4Br_4)_2 + 4H_2O$, weißes Pulver, welches in siedendem Wasser unlöslich ist, auch schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

Erdmann (J. pr. II, **56**, 18) gibt eine Darstellungsweise der Rhodinolphtalsäure, welche aber zum größten Teil aus der Geranylphtalsäure bestanden haben dürfte, so daß auch die übrigen Derivate wahrscheinlich Derivate des Geraniols, also auch der Geranylphtalsäure gewesen sind; so stellten sie das rhodinolphtalsaure Silber, Smp. 133°, dar, welches identisch ist mit dem geraniolphtalsauren Silber. Auch wurden einige Ester erhalten, zu deren Herstellung das geranylphtalestersaure Silber Verwendung findet.

Geranylphtalestersaures Methyl $C_{19}H_{24}O_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOC_{10}H_{17} \end{matrix}$.

Geranylphtalestersaures Silber wird in Benzol gelöst, dazu Jodmethyl gesetzt, das ausgeschiedene Jodsilber abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen, das Benzol durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Das geranylphtalsaure Methyl ist ungesättigt und addiert in Chloroformlösung Brom. Auf Grund der Natur des Geranylradikals werden vier Atome Brom verbraucht.

Geranylphtalestersaures Äthyl $C_{20}H_{26}O_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_{10}H_{17} \end{matrix}$

wird nach Erdmann analog hergestellt. Es läßt sich nicht unzersetzt im luftverdünnten Raume destillieren; unter Gasentwicklung geht von 100—250° ein empyreumatisch riechendes gelbes Öl über, welches Phtalsäureanhydrid enthält.

Geranylphtalestersaures Benzyl $C_{25}H_{28}O_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ COOC_{10}H_{17} \end{matrix}$

40 g geranylphtalestersaures Silber werden in 50 ccm Benzol warm gelöst, zur noch warmen Lösung 15 ccm Benzylchlorid gesetzt usw.; farbloses Öl, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe, reagiert leicht mit organischen Basen; in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung werden vier Atome Brom absorbiert.

Über die Reaktionsfähigkeit des Geraniols mit Anhydriden anderer zweibasischer Säuren erwähnt Erdmann a. a. O. S. 27, daß weder Tetrachlorphtalsäureanhydrid, noch Dichlorphtalsäureanhydrid mit Rhodinol in Verbindung gebracht werden konnten, auch Tetrabromphtalsäure gab keine Resultate; schließlich reagierten Naphthalsäureanhydrid, Cinchomeronsäureanhydrid, Kampforonsäureanhydrid, sowie das Anhydrid der Hemimellithsäure nur sehr langsam. Hingegen traten Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Pyrocinchonsäureanhydrid leicht mit dem Geraniol in Wechselwirkung, jedoch konnten keine charakteristischen kristallisierten Derivate erhalten werden.

Betrachten wir diese sämtlichen Estersäuren des Geraniols im Vergleich zu jenen des Citronellols, so ergibt sich, daß die Geranylphtalestersäure einen charakteristischen Schmelzpunkt von 47° hat, daß dagegen die Citronellylphtalestersäure ein dickflüssiges Öl darstellt; dagegen geben

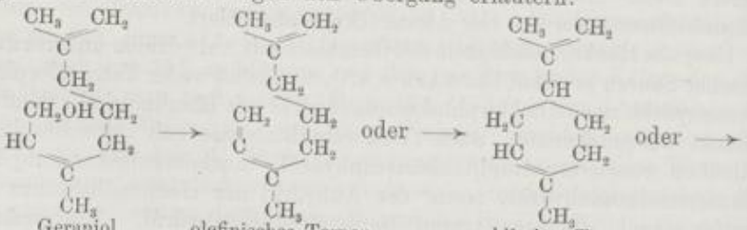
beide ein schön kristallisierendes Silbersalz, von denen das citronellylphtalestersaure Silber bei 120—122° schmilzt, während der Schmelzpunkt der entsprechenden Geraniolverbindung bei 133° liegt.

Opiansäure-Pseudoester $C_{20}H_{26}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2 \langle CHOC_{10}H_{17} \atop CO \rangle O$.

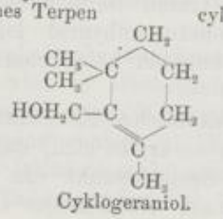
Erdmann stellt nach dem Vorgange von Wegscheider (M. **13**, 252 und 702) diese Verbindung dar, indem er 20 g Geraniol und 20 g Opiansäure 20—30 Minuten auf 130—135° erhitzt, alsdann trägt er die erkaltete Schmelze in 100 ccm 5%iger Sodalösung ein und kristallisiert das Rohprodukt aus Ligroin um; weiße Prismen aus Ligroin, Nadeln aus Alkohol, Smp. 48,5°, sehr ll. in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nur wenig, so daß bei der Destillation mit Wasserdampf eine Abtrennung der Beimengungen erfolgen kann. Durch Verseifung mit Alkali wird Geraniol zurückgebildet, so daß sich diese Methode für die Darstellung reinen Geraniols eignet.

Aus der Beschreibung der Ester geht hervor, daß sich diese teilweise in ganz reinem Zustande gewinnen und vielfach zur Reindarstellung des Geraniols verwenden lassen, besonders zeichnen sich das Acetat sowie einige saure Ester dadurch aus, daß sie im Zustande hoher Reinheit erhalten werden können.

Cyklogeraniol $C_{10}H_{18}O$ und Derivate. Wie schon mehrfach erwähnt, unterliegt das Geraniolmolekül, auch zum Teil in seinen Derivaten, die durch Oxydation entstehen — Citral, Geraniumsäure und deren Nitril usw. — bei der Einwirkung saurer Reagentien einer dreifachen Veränderung; entweder kann aus Geraniol Wasser abgespalten werden und es entsteht ein olefinisches Terpen, oder es bildet sich unter Wasserabspaltung z. B. ein cyklisches Terpen, oder schließlich findet eine Ringschließung statt, jedoch nicht so, daß ein reduziertes p-Methylisopropylbenzol, also ein Cymolabkömmling resultiert, sondern der Ringschluß vollzieht sich zwischen anderen Kohlenstoffatomen und es bildet sich ein cyklischer Alkohol; folgende Formelbilder mögen den Übergang erläutern:



Geraniol — olefinisches Terpen — cyklisches Terpen



Cyklogeraniol.

Zu diesen Formeln sei erwähnt, daß ein beliebiges olefinisches Terpen gewählt, ebenso, daß für das Cyklogeraniol irgend eine Modifikation herausgegriffen wurde; die doppelte Bindung kann nämlich im Cyklogeraniol auch an anderen Stellen des Ringes stehen. Jedoch können wir diese Frage bei dem Cykloalkohol nicht zur Entscheidung bringen, wie vorausgeschickt werden mag, da die Verhältnisse zu wenig studiert sind. Dagegen wird später am Cyklocitral usw. gezeigt werden, daß mindestens zwei Modifikationen der Cyklo-Verbindungen vorhanden sind.

Als diese Invertierung der olefinischen Reihe durch konzentriertere Schwefelsäure an der Geraniumsäure, deren Nitril, am Pseudojonon usw. gelang, lag es auch nahe, sie mit dem Geraniol selbst durchzuführen. Jedoch stellten sich der Ausführung dieser Reaktion große Schwierigkeiten entgegen; die angewandten sauren Reagentien griffen eher die Alkoholgruppe an und bewirkten, daß sich das Kohlenstoffatom, an welches jene gebunden war, an der Ringbildung beteiligte, so daß Kohlenwasserstoffe resultierten, als daß sich die Schwefelsäure an die doppelte Bindung anlagerte und nunmehr das neben der CH_2OH-Gruppe stehende Kohlenstoffatom den Ring schloß. Die Verhältnisse sind bei der Einwirkung hochprozentiger Schwefelsäure auf Geraniol recht komplizierter Art. Um nun die Alkoholgruppe mit ihrer Reaktionsfähigkeit auszuschalten, haben Haarmann und Reimer (D. R. P. 138141; C. **1903**, I, 266) die Alkoholgruppe durch Esterifizierung festgelegt. Hierbei bildeten sich nun Cyklogeraniolester, aus welchen durch Verseifung das Cyklogeraniol gewonnen werden konnte; dieses letztere besteht, wie erwähnt, ebenso wie die übrigen Verbindungen der Cyklocitralreihe aus einem Gemenge zweier Isomeren. Das Mengenverhältnis dieser (α-Cyklogeraniol und β-Cyklogeraniol) zueinander ist je nach der Darstellungsweise verschieden; hauptsächlich entsteht α-Cyklogeraniol (über die Bezeichnung α- und β-Verbindungen dieser Reihe vgl. Citral), wenn man Phosphorsäure zur Umlagerung benutzt, wogegen bei Verwendung von Schwefelsäure mehr β-Cyklogeraniol zu entstehen scheint.

Cyklogeraniol hat $Sdp._{12} = 95-100^0$ (kor.), $d_{20} = 0{,}935-0{,}995$, $n_D =$ ca. 1,48. Die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure liefert

Cyklocitral $C_{10}H_{16}O$; hat man Phosphorsäure zur Invertierung benutzt, so entsteht fast reines α-Cyklocitral, während bei der Umlagerung mit Schwefelsäure neben α-Cyklocitral (Semicarbazon Smp. 204°) β-Cyklocitral (Semicarbazon Smp. 166°) entsteht. Die Ester des Cyklogeraniols riechen angenehm, sie unterscheiden sich deutlich von jenen des Geraniols. Man kann diese Ester in reinerem Zustande gewinnen, wenn man vom reinen Cyklogeraniol ausgeht und dieses esterifiziert.

Cyklogeranylformiat. $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$; $Sdp._{20} = 102$ bis 108^0; $d_{18} = 0{,}967$.

Cyklogeranylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$; $Sdp._{30} = 130$ bis 132^0; $d_{18} =$ ca. 0,96; $n_D = 1{,}46-1{,}47$.

Cyklogeranylvalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{17}$; $Sdp._{20} = 145-155^0$.

Über die physiologische Wirkung des Cyklogeraniols ist zu erwähnen, daß es innerlich verabreicht nicht jene im Harn auftretende Säure $C_{10}H_{14}O_4$ liefert, welche nach Einnahme von Geraniol eintritt (HILDEBRANDT, C. **1903**, II, 1081) (vgl. Geraniol S. 484). Auch ist es weniger giftig, indem es erst in der vierfachen Dosis des Geraniols injiziert einen tiefen Betäubungszustand hervorruft.

Das Cyklogeraniol kann nun weiter zum Cyklocitral bzw. zur Cyklogeraniumsäure oxydiert werden, Cyklocitral kann mit Aceton unter Bildung von Jonon in Reaktion gebracht werden, kurzum, es lassen sich alle jene beim Cyklocitral zu besprechenden Derivate auch aus diesem Alkohol gewinnen. —

Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$ (Geraniol + Formaldehyd). Nach O. GROPPLER (D. R. P. 136323 und C. **1902**, II, 1351) erhält man ein balsamartiges Produkt aus Citronellöl, wenn man es mit Formaldehyd und Salzsäure mischt und alsdann erwärmt. Neben anderen Körpern enthält das Produkt eine Verbindung von Geraniol mit Formaldehyd von der Formel $C_{11}H_{20}O_2$, welche sich auch direkt aus Geraniol durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure gewinnen läßt; rotbraunes Öl, erscheint nach dem Destillieren im Vakuum bei 18 mm nur noch schwach gelb gefärbt. Die Formaldehydgruppe kann in das Geraniolmolekül verschieden eingreifen, auch könnte eine cyklische Verbindung vorliegen; weitere Versuche müssen darüber entscheiden. —

Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden usw. müssen auf Geraniol, da es ein Alkohol ist, wasserstoffsubstituierend einwirken, so daß sich dabei das Alkoholat bildet. Das Natriumalkoholat ist in Alkoholen, also auch in Geraniol selbst mehr oder weniger leicht löslich; allerdings ist seine Löslichkeit bedeutend geringer als jene des Linaloolats, so daß sich, wenn man Natrium zu Geraniol hinzusetzt, sehr bald das Natriumgeraniolat ausscheidet, während das Linaloolat in wenig überschüssigem Linalool löslich ist. Zur Reindarstellung der Verbindung $C_{10}H_{17}ONa$ empfiehlt es sich Natrium zu überschüssigem Geraniol im Vakuum hinzuzusetzen, bei beginnender Ausscheidung des Alkoholats im Ölbade zu erwärmen und das unveränderte Geraniol überzutreiben. Um das im Destillationsgefäß zurückbleibende Alkoholat von ev. noch anhaftendem Geraniol zu befreien, schüttelt man den Rückstand mit absolutem Äther gut durch; es hinterbleibt alsdann das Geraniolat in schneeweißen Kriställchen.

Die Halogenverbindungen der Metalle bieten einiges Interesse in ihrer Einwirkung auf Geraniol, indem sie sich teilweise anlagern und kristallinische Verbindungen bilden, teilweise, so Zinkchlorid, Aluminiumchlorid usw., wasserentziehend auf das Geraniol einwirken.

Geraniolcalciumchlorid $C_{10}H_{18}O \cdot CaCl_2$. Das Chlorcalcium besitzt die Eigenschaft sich mit primären Alkoholen zu verbinden und zum Teil sehr gut kristallisierende Verbindungen zu liefern, während andere wie z. B. das Citronellol sich wohl damit verbinden, aber nur sirupöse schwer zum Kristallisieren zu bringende Flüssigkeiten bilden. JACOBSEN

(A. **157**, 237) machte zuerst darauf aufmerksam, daß das Geraniol imstande ist mit Chlorcalcium eine kristallisierbare Verbindung einzugehen, in welcher letzteres gewissermaßen das Kristallwasser vertritt. Nach JACOBSEN erhält man diese Verbindung, wenn man frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium mit Geraniol auf höchstens 50° erwärmt und die in trockner Luft filtrierte Lösung längere Zeit auf −10° abkühlt. Die Verbindung zersetzt sich sofort beim stärkeren Erhitzen und durch Wasserzusatz. Die Abscheidung der Chlorcalciumverbindung erfolgt nicht immer sofort im kristallinischen Zustande, sondern ist mehr oder weniger zähe oder fest. JACOBSEN befreit sie von den anhaftenden öligen Anteilen usw. durch Pressen zwischen Fließpapier. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, I, 38) reinigen das Reaktionsprodukt des Geraniols mit Chlorcalcium, indem sie es, wie oben bei der Isolierung des Geraniols aus ätherischen Ölen ausführlich erwähnt wurde, mit wasserfreiem Benzol, Äthyl- oder Petroläther mehrere Male behandeln und alsdann auf der Luftpumpe absaugen; die erhaltenen Kristalle zersetzt man mit Wasser, das abgeschiedene Öl wird mit Wasser gewaschen und destilliert. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man Geraniol, welches frei von chlorhaltigen Produkten ist, man muß sich nur hüten zu große Erwärmung eintreten zu lassen; selbstverständlich muß auch das angewendete Chlorcalcium frei von Salzsäure sein. Der von anderer Seite (ERDMANN und HUTH, J. pr. II, **56**, 1) erhobene Einwurf, daß das Chlorcalciumverfahren chlorhaltiges Geraniol liefere, ist somit hinfällig.

BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **56**, 506) befassen sich in ausführlicher Weise mit der Darstellung des Geraniols nach dem Chlorcalciumverfahren und kommen ebenfalls zu dem Resultat, daß sich nach diesem Verfahren absolut chlorfreies Geraniol gewinnen läßt.

Wie oben bereits angegeben, ist aus dem Citronellol bisher keine kristallinische Chlorcalciumverbindung gewonnen worden, so daß auf diese Weise Trennung vom Geraniol statthaben kann.

$C_{10}H_{18}O, MgCl_2$; $C_{10}H_{18}O, Ca(NO_3)_2$; $C_{10}H_{18}O, Mg(NO_3)_2$. Das Geraniol gibt ähnlich wie mit Chlorcalcium mit verschiedenen anderen Salzen Verbindungen, die sich kristallinisch abscheiden, die aber nicht weiter untersucht sind, so mit $MgCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ (SCH. **1895**, I, 38).

Zinkchlorid und andere Chloride wirken wasserentziehend auf das Geraniol ein. Diese Reaktion ist bereits bei der Einwirkung der Schwefelsäure und anderer Säuren auf das Geraniol abgehandelt worden. Das Zinkchlorid dürfte sich besonders zur Herstellung olefinischer Kohlenwasserstoffe eignen, wenn das Wasser soviel als möglich ferngehalten wird.

Die Sauerstoffverbindungen der Alkalien bzw. ihre häufig ähnlich wirkenden Carbonate sind in ihrer Reaktion auf Geraniol ebenfalls eingehend studiert worden. Läßt man nach JACOBSEN (A. **157**, 235) Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so soll baldriansaures Kali entstehen. Baldriansäure wird auch beim längeren Kochen des Geraniols mit Barytwasser oder Kalilauge nach Angabe desselben Forschers gebildet. Diese Bildung der Baldriansäure kann, wenn sie erfolgt, nur durch eine

tiefgreifende Umlagerung des Geraniolmoleküls bewirkt sein, es muß Verschiebung einer doppelten Bindung stattgefunden haben.

Methylheptenol $C_8H_{16}O$: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}OH$. Diese Verbindung wird aus dem Geraniol ebenfalls durch Alkalien bzw. Alkalisalzen bei mehr oder weniger hoher Temperatur erhalten. Tiemann und Semmler (B. **26**, 2720) hatten diesen Alkohol bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils, wobei sich gleichzeitig Methylheptenon bildet, konstatieren können. Durch Oxydation konnte der Alkohol in das Methylheptenon übergeführt werden (vgl. die weiteren Derivate desselben beim Citral); dieses Methylheptenon ist nun wiederum seinerseits identisch mit dem von Wallach aus der Cineolsäure durch trockne Destillation erhaltenen Keton. Tiemann und Semmler stellten alsdann 1895 (B. **28**, 2128) fest, daß die Konstitution dieses Ketons anzunehmen ist zu: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO}$, wobei die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat für die Formulierung entscheidend waren.

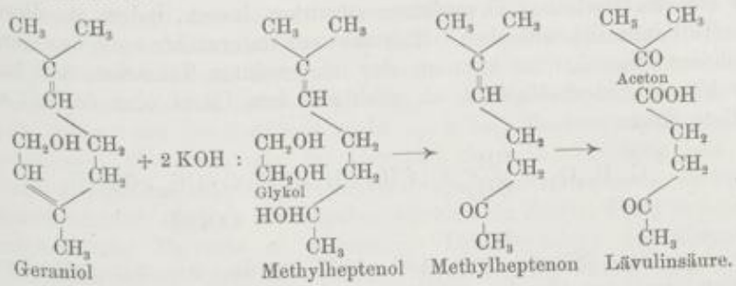
Sdp. 175°, d_{20} = 0,8545, n_D = 1,4505, M.R. = 40,40, ber. für $C_8H_{16}O$ = 40,05. T. und S. (B. **26**, 2720).

Verley (Bl. III, **17** [1897], 175) hat das Citral durch Kochen mit verdünnter Sodalösung in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten. Barbier (C. r. **126**, 1423) führte das Geraniol ebenfalls in Methylheptenol über, indem er in einem Autoklaven 200 g Geraniol und 100 g mit in möglichst wenig Alkohol gelöstem Kaliumhydrat während 8 Stunden auf 150° erhitzte; $Sdp._{10}$ = 79°; gibt einen Essigsäureester vom $Sdp._{11}$ = 84—86° und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylheptenon und dessen Abbauprodukte: Aceton und Lävulinsäure. Aus diesem Alkohol entstand mit 50%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur ein

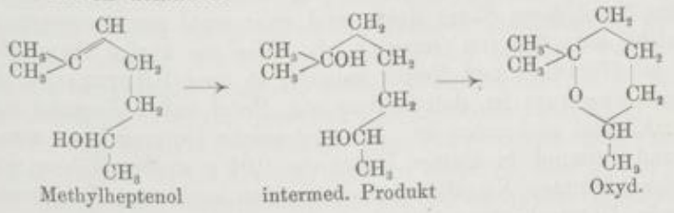
Oxyd $C_8H_{16}O$, Sdp. 132—133°. Barbier hielt das Methylheptenol für einen tertiären Alkohol $C_9H_{18}O$. Tiemann (B. **31**, 2990) zeigte jedoch, daß diese Bruttoformel nicht richtig ist, sondern daß $C_8H_{16}O$ vorliegt und daß diese Verbindung mit dem oben erwähnten und durch Verseifung des Geraniumsäurenitrils von T. u. S. erhaltenen, sowie mit dem Wallachschen Alkohol aus dem Methylheptenon identisch ist; letzterer hat ebenfalls aus diesem Alkohol durch Schwefelsäure ein Oxyd vom Sdp. 127—129° erhalten. Tiemann gibt für das nach diesem Barbierschen Verfahren hergestellte Methylheptenol folgende Eigenschaften unter Zusammenstellung der drei auf verschiedenem Wege erhaltenen Methylheptenole an:

	aus Geraniol	von Wallach dargestellt	von T. u. S. dargestellt
Volumgewicht	0,8531 bei 22°	0,85	0,8545 bei 20°
n_D	1,4503	1,4489	1,4505
M.R. gef.	40,34	40,35	40,05
ber. f. $C_8H_{16}O$ M.R.	40,21	40,21	40,21

Über die chemischen Eigenschaften ist außerdem zu erwähnen, daß der Alkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat liefert, dem aber Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Die Bildung des Methylheptenols, sowie der Übergang in seine Derivate, sei durch folgende Formeln erläutert.



Bei der Umwandlung des Methylheptenols in das Oxyd muß natürlich Ringschluß statthaben, indem das Sauerstoffatom an der Ringbildung teilnimmt; intermediär wird dabei durch Wasseranlagerung ein δ-Glykol gebildet, welches alsdann Wasser abspaltet, ähnlich wie Terpin Cineol gibt. Wir haben demnach:



Über weitere Derivate des Methylheptenols s. ebenfalls Citral. Die Anlagerung des Wassers an das Geraniol bei der Umwandlung in Methylheptenol muß in zweierlei Weise statthaben, indem die Hydroxylgruppen der beiden Wassermoleküle an verschiedene Kohlenstoffatome treten, da sonst das Methylheptenon entstehen müßte.

Henriques (Z. ang. **1897**, 399) gibt an, daß bereits kaltes Alkali Geraniol unter Bildung saurer Produkte zersetze.

Alle chemischen Reaktionen des Geraniols sind einmal bedingt durch die primäre Alkoholgruppe, alsdann durch die übrige Struktur des Moleküls, besonders durch die beiden doppelten Bindungen. Als primärer Alkohol konnte es Ester mit anorganischen und organischen Säuren bilden, lieferte es Urethane und konnte schließlich zum Aldehyd und zur Säure oxydiert werden. Infolge der eigentümlichen Stellung der beiden doppelten Bindungen im Molekül konnten durch Behandlung mit Alkalien oder durch Oxydation als Spaltungsprodukte Glykol und Methylheptenol erhalten und letzteres wiederum durch Oxydation in Lävulinsäure und Aceton übergeführt werden.

Chemische Umwandlungen des Geraniols erfolgen auch, wenn es in den tierischen Organismus eingeführt wird. Fromm und Clemens (Hoppe-Seyl. Z. für physiol. Ch. **34** [1902], 385), Fromm und Hildebrandt (H. S. Z. f. physiol. Ch. **33** [1901], 579) und Hildebrandt (Arch. f. exper. Patholog. und Pharmakol. **45** [1900], 110) haben verschiedene ätherische Öle auf den tierischen Organismus einwirken lassen, indem sie dieselben zum Teil innerlich eingaben. Hildebrandt untersuchte auch das Geraniol in dieser Hinsicht; er kam zu der interessanten Tatsache, daß hierbei sowohl aus diesem Molekül, als auch aus dem Citral eine doppelt ungesättigte Säure

$$C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH \cdot CH_2 \cdot CH:\underset{\underset{COOH}{|}}{C} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

entsteht; diese Säure, Smp. 192—194° wurde, wie wir später sehen werden, nur aus Citral a erhalten, während Citral b diese Säure nicht lieferte, ebensowenig wie Linalool, Citronellol und Citronellal. In einer weiteren Abhandlung (C. **1901**, II, 316 und **1903**, II, 1081; Zeitschr. für die ges. Biochemie **IV** [1903], 251) hat Hildebrandt untersucht, ob zwischen dem Geraniol und Nerol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. letzteres) ein Unterschied in physiologischer Hinsicht besteht. Er kommt zu dem Resultat, daß auch das Nerol diese Säure liefert und zwar wohl nur deswegen, weil es noch nicht ganz frei von Geraniol ist. Was das übrige chemische Verhalten des Geraniols und Nerols anlangt, so fand Hildebrandt, daß die Annahme berechtigt ist, daß in dem sog. Nerol außer Geraniol noch ein anderer Alkohol vorhanden ist. Die biologische Untersuchung ergab, daß Nerol und Geraniol, in kleinen Dosen von 0,05 g weißen Mäusen injiziert, in wenigen Minuten Vergiftungserscheinungen auslösten, die, wenn auch nur wenig, Unterschied voneinander zeigten. Dagegen konnte erst durch die vierfache Menge Cyklogeraniol ein tiefer Betäubungszustand bewirkt werden. Auch lieferten Cyklogeraniol und Cyklocitral die Säure $C_{10}H_{14}O_4$, Smp. 192—194°, nicht, sondern diese fanden sich im Harn der Tiere in Gestalt gepaarter Glykuronsäuren. Über die Konstitution der Säure erwähnt Harries (C. **1903**, II, 1081), daß sie nach dem Additionsvermögen für Br zwei doppelte Bindungen im Molekül enthält, ferner ist sie beständig gegen naszierenden Wasserstoff, sie läßt sich nicht anhydrisieren, das Ammoniumsalz der Säure gibt bei der Zinkstaubdestillation in größerer Menge ein Pyrrolderivat, so daß sie wahrscheinlich als ein Abkömmling der Bernsteinsäure und zwar als 7-Methyloktadiën-(3, 6)-disäure-(1, 3), wie oben angegeben, anzusehen ist. Aus diesen physiologischen Versuchen ist zu ersehen, daß sich das Geraniol durch die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ nachweisen läßt, während Citronellol diese Säure nicht gibt; auch ist Geraniol neben Cyklogeraniol auf diese Art zu erkennen.

Identifizierung und Abscheidung des Geraniols. Um das Geraniol nachzuweisen, müssen wir im wesentlichen dieselben Wege einschlagen, sei es, daß wir von synthetisch dargestelltem Geraniol ausgehen, oder daß

ein Naturprodukt vorliegt. Das synthetische Geraniol können wir einmal durch Reduktion aus Citral, sodann durch Invertierung des Linalools gewinnen. Der Nachweis des Geraniols kann in allen Fällen so geführt werden, daß wir es einmal in reinem Zustande abtrennen, sei es von seinen Beimengungen, welche von der Synthese herrühren, oder sei es von den mit ihm in der Natur vorkommenden anderen Bestandteilen der ätherischen Öle, alsdann können wir das Geraniol identifizieren, indem wir ohne Reindarstellung Derivate desselben herstellen, welche charakteristische Eigenschaften zeigen; allerdings müssen wir hierbei die Gewißheit haben, daß die Derivate nicht auch von Beimengungen gebildet sein können. Gewinnen wir das Geraniol durch Abscheidung rein, so gibt uns die Bestimmung seiner physikalischen Konstanten ein wichtiges Erkennungsmittel, alsdann aber suchen wir auch in diesem Falle besonders charakteristische Derivate zu gewinnen. Die Trennung des Geraniols von seinen Beimengungen, die von der Synthese herrühren, oder jenen natürlich vorkommenden kann nun wiederum eine quantitative sein oder nur eine teilweise, indem im letzteren Falle während der Reaktion entweder ein Teil des Geraniols zerstört wird, oder aber der eingeschlagene Weg einen Teil des Geraniols nicht gewinnen läßt. Es geht natürlich das Streben dahin die Abscheidung einer Verbindung quantitativ vorzunehmen, woran namentlich die Technik das allergrößte Interesse hat. Wir haben nun Methoden, welche uns gestatten das Geraniol quantitativ zu gewinnen, wenn es als einziger Alkohol zugegen ist und sonstige Verbindungen, die dieselbe angewandte Reaktion geben, abwesend sind, z. B. läßt sich Geraniol durch Acetylierung quantitativ in das Acetat überführen, welches sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein gewinnen läßt; Citronellal, obwohl nicht Alkohol, sondern Aldehyd, gibt nun bei dieser gleichen Behandlung Isopulegolacetat, so daß sich bei Gegenwart von Citronellal die Abscheidung des Geraniols wohl durchführen läßt, aber wir haben gleichzeitig Isopulegol beigemengt. Man kann nun Geraniol und Isopulegol trennen, indem man sie mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung behandelt, wobei das sekundäre Isopulegol schwer reagiert.

Um das Geraniol rein abzuscheiden, können wir folgendermaßen verfahren: Durch die verbesserte Darstellung über die Chlorcalciumverbindung (Bertram und Gildemeister, J. pr. II, **56**, 507) läßt sich sehr reines Geraniol gewinnen, jedoch ist es nicht möglich die Abscheidung, wie wir oben sahen, quantitativ vorzunehmen. Ferner läßt sich reines Geraniol nach dem Phtalsäureesterverfahren abscheiden, indem wir zur Darstellung der Geranylphtalestersäure entweder Geraniol und Phtalsäureanhydrid ohne Lösungsmittel nicht zu hoch erwärmen oder aber besser beide Körper in Benzol usw. lösen und dann auf dem Wasserbade erwärmen. In beiden Fällen können wir durch Reinigung über das geranylphtalestersaure Kalium und nachherige Verseifung zu reinem Geraniol gelangen. Während bei dem Chlorcalciumverfahren sich nicht sämtliches Geraniolchlorcalcium kristallinisch ausscheidet, also auch eine quantitative Gewinnung nicht möglich ist, läßt sich nach letzterem Verfahren sämtliches Geraniol gewinnen. Sind keine

weiteren Alkohole zugegen, die ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid reagieren, so ist diese Abscheidungsmethode sehr zu empfehlen; man isoliert das Geraniol aus der Estersäure alsdann direkt durch Verseifung oder aber man kann es nach Erdmann auch noch besonders durch das sehr gut kristallisierende Silbersalz reinigen. Sind jedoch gleichzeitig Alkohole vorhanden, welche mit Phtalsäureanhydrid ebenfalls eine Estersäure geben, so erhält man natürlich bei dem nachherigen Verseifen ein Gemenge des Geraniols mit diesen Alkoholen. Es kann sich in diesem Falle aber nur um primäre Alkohole handeln, da wir sahen, daß bei der Verdünnung des Phtalsäureanhydrids mit Benzol sekundäre Alkohole schwer und tertiäre Alkohole gar nicht reagieren. Nach dem Phtalsäureanhydridverfahren können wir demnach z. B. das Geraniol sehr gut quantitativ von dem Linalool trennen. Ist das primäre Citronellol zugegen, so können wir nach Flatau und Labbé die Geranylphtalestersäure durch Umkristallisieren aus Ligroin bei -5^0 abscheiden; wir gewinnen auf diese Weise wohl reines Geraniol, führen aber keine quantitative Trennung herbei. Nach Erdmann (J. pr. II, **56**, 1) können wir in diesem Falle die Silbersalze der beiden Estersäuren darstellen und durch fraktionierte Kristallisation trennen, bis wir die reinen Schmelzpunkte haben, aber auch hier kann natürlich von einer quantitativen Gewinnung des Geraniols keine Rede sein. Kurzum, wir können wohl Geraniol und Citronellol quantitativ zusammen nach dem Phtalsäureanhydridverfahren abscheiden, wir können auch aus diesem Gemisch reines Geraniol erhalten, aber nicht quantitativ; anderseits können wir sehr wohl den Gehalt an Geraniol bestimmen, indem wir das Citronellol quantitativ abscheiden, z. B. durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid bei höherer Temperatur usw. (vgl. Citronellol), so daß wir aus der Differenz den Geraniolgehalt berechnen können.

Sehr reines Geraniol läßt sich auch durch Verseifung des Opiansäuregeranylesters (Erdmann, B. **31**, 358) gewinnen; der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei $48{,}5^0$. Sind aber andere Alkohole zugegen, so bilden sich ev. auch deren Ester, welche, wenn sie ev. auch nicht fest sind, sondern bei dem Umkristallisieren in Lösung bleiben, doch eine quantitative Abscheidung des Geraniolesters verhindern.

Ist neben dem Geraniol Citral vorhanden, so muß man nach Tiemann, um das Geraniol nachzuweisen, das Citral zerstören, da sich sonst das Geraniol z. B. nach dem Chlorcalciumverfahren schlecht gewinnen läßt (B. **32**, 113). Das Citral läßt sich dadurch entfernen, daß man mit schwefliger Säure behandelt, welche dieses Molekül unter Verharzung zerstört; alsdann verfährt man zur Abscheidung des Geraniols wie beim Chlorcalciumverfahren angegeben.

Aus den angegebenen Abscheidungsarten ist zu ersehen, daß wir das Geraniol unter allen Umständen in reinem Zustande gewinnen können; sehr kleine Mengen von Geraniol lassen sich durch Überführung in das kristallisierte Diphenylurethan nachweisen, aus welchem man ebenfalls Geraniol abscheiden kann (vgl. aber Erdmann, J. pr. II, **56**, 28).

Haben wir nunmehr nach einem der Verfahren das Geraniol in reinem Zustande abgeschieden, so ist es eigentlich schon durch diesen ganzen Prozeß als solches identifiziert; man bestimmt noch die physikalischen Daten und stellt das bei 82° schmelzende Geranyldiphenylurethan her.

Will man das Geraniol nicht in reinem Zustande abscheiden, sondern dasselbe nur nachweisen, so stellt man ebenfalls entweder das Geranyldiphenylurethan vom Smp. 82° her, oder aber man gewinnt zuerst die Geranylphtalestersäure, deren Smp. 47° charakteristisch ist und deren Silbersalz bei 133° schmilzt. Von etwa beigemengter Citronellylphtalestersäure trennt man nach Flatau und Labbé. Auch ist der bei 48,5° schmelzende Opiansäurepseudoester charakteristisch; schließlich läßt sich das Geraniol auch durch Oxydation nach Semmler in das Citral überführen und man stellt nach Doebner (B. **27** [1894], 354 und 2026) die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure, welche bei ca. 200° schmilzt, dar.

Es läßt sich demnach das Geraniol identifizieren und nachweisen, ohne daß man es erst in reinem Zustande abscheidet.

Konstitution des Geraniols. Die Aufklärung der Lagerungs- und Bindungsverhältnisse der Atome im Geraniolmolekül ist der Ausgangspunkt der Konstitutionserschließung einer ganzen Reihe von Bestandteilen der ätherischen Öle gewesen. Obwohl das Geraniol schon 1871 von Jacobsen rein erhalten war und seitdem in großen Mengen zur Verfügung stand, blieb die Erkenntnis seiner Konstitution noch lange ungefördert. Jacobsen hatte die Formel $C_{10}H_{18}O$ ermittelt und die Alkoholnatur des Geraniols außer Frage gestellt. Über die sonstige Natur dieses Moleküls war nichts bekannt, das Geraniol gab nicht wie diejenigen Bestandteile der ätherischen Öle, welche Benzolderivate waren, mit Leichtigkeit gut kristallisierende Verbindungen, man konnte nicht zu festen bekannten Derivaten gelangen. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ genügte, um das Geraniol zu den Kampferarten zu stellen. Erst die Ausarbeitung der physikalisch chemischen Methoden, speziell das Heranziehen der Molekularrefraktion zu Entscheidungen in Konstitutionsfragen veranlaßten Semmler Ende der achtziger Jahre, das Geraniol nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Er stellte fest, daß die Molekularrefraktion dazu zwingt, in diesem Molekül zwei doppelte Bindungen anzunehmen, so daß es nunmehr zu den Methanderivaten gerechnet werden konnte, womit auch sein chemisches Verhalten in Einklang zu bringen war.

Nach der Feststellung der Zugehörigkeit des Geraniols zu dieser Reihe war die nächste Aufgabe, die Natur der Alkoholgruppe selbst aufzuklären, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer vorlag, da die bis dahin bekannten chemischen Reaktionen diese Frage offen ließen. Semmler oxydierte 1890 das Geraniol zum Geranial und zur Geraniumsäure. Mit diesen Resultaten stand demnach 1891 fest, daß Geraniol ein primärer olefinischer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist. Semmler stellte auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens 1890 (B. **23**, 1102) folgende beide Formeln als möglich für das Geraniol hin:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot {}^{*}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH:CHOH \quad \text{(I) und}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2OH \quad \text{(II);}$$

Formel I sollte bei optischer Aktivität ev. Gültigkeit haben, Formel II bei Inaktivität; aus Vorsicht war diese Frage noch offen gelassen, da das Geraniol, aus dem Palmarosaöl gewonnen, zuweilen Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl ausübte. Es stellte sich alsbald heraus, daß reines durch die Chlorcalciumverbindung abgeschiedenes Geraniol optisch inaktiv war, und daß es auch nicht gelang eine Spaltung, obwohl Semmler die verschiedensten Versuche nach Pasteur anstellte, in die optisch aktiven Komponenten herbeizuführen, so daß demnach Formel II in den Vordergrund trat. In der Folgezeit hat sich nun herausgestellt, daß diese Konstitutionsformel in bezug auf die Anordnung der Kohlenstoffatome die richtige ist, daß auch die Lage der doppelten Bindung an dem monomethylierten Kohlenstoffatom zutrifft.

Tiemann und Semmler fanden alsdann im Jahre 1895 (B. **28**, 2128), daß sowohl Geraniol, als auch sein Oxydationsprodukt, das Geranial, sowie das Spaltungsprodukt dieser beiden Moleküle, das Methylheptenon bzw. das Methylheptenol, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Lävulinsäure geben. Aus dieser Tatsache folgerten diese Forscher, daß die zweite doppelte Bindung im Geraniol zu verlegen ist und schlugen für das letztere, da gleichzeitig unzweifelhaft das Aceton als Oxydationsprodukt konstatiert wurde, den Terpinolentypus der Geraniolformel vor:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2OH \quad \text{(III).}$$

Diese Formel erklärt sowohl das physikalische, als auch chemische Verhalten, namentlich auch die Aufspaltung durch Alkalien in Methylheptenol usw.

Inzwischen hatten Barbier und Bouveault ihre Arbeiten über den Aldehyd des Lemongrasöls $C_{10}H_{16}O$, welchen Dodge Citriodoraldehyd genannt hatte, aufgenommen (C. r. **118** [1894], 983 und 1052); diese Forscher nennen den Aldehyd im Gegensatz zu Semmler, welcher ihn mit Geranial oder Citral bezeichnete, Licarhodal. Sie stellen (C. r. **121**, 1161) einen Citriodoraldehyd „stable" und „instable" auf und geben dafür auch verschiedene Formeln, wie wir unter Citral zeigen werden. Durch Reduktion dieser Aldehyde erhielten sie Alkohole, die sie ebenfalls als verschieden ansahen. Das Geraniol Semmlers wird von ihnen als Lemonol bezeichnet, sie geben ihm (C. r. **122**, 84) folgende Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_3 \quad \text{(IV).}$$

Durch Oxydation des Citriodoraldehyds (Citrals), hatten Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 983) das Methylheptenon erhalten, welchem sie folgende Konstitution zuteilen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

1896 stellen Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 1422) das Methylheptenon her, nachdem sie bereits vorher (C. r. **118**, 198) ein isomeres Keton gewonnen hatten (vgl. auch C. r. **120**, 1420); auch Tiemann und Krüger (B. **28**, 2115) befassen sich mit der Synthese der isomeren Methylheptenone. Diese isomeren Ketone sind verschieden von dem natürlich vorkommenden und von dem durch Spaltung des Geraniols erhaltenen, während die beiden letzteren als identisch erwiesen werden konnten; diesen zuerst durch Synthese erhaltenen isomeren Methylheptenonen kommt folgende Konstitution zu:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO},$$

indem sie aus dem Isovaleraldehyd usw. gewonnen wurden. 1893 (B. **26**, 2718) hatten Tiemann und Semmler zuerst das Methylheptenon als Spaltungsprodukt der Geraniolreihe erhalten. Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 983 und **121**, 168) machen als erste auf den Gehalt des Lemongras- und Linaloëöls an Methylheptenon aufmerksam.

Im Jahre 1896 stellen Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 1423) ein synthetisches Methylheptenon dar; aus dem von Ipatief gewonnenen Amylenbromid und Natriumacetylaceton erhielten sie ein Diketon nach folgender Gleichung:

$$CH_3\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr}\cdot CH_2\cdot CH_2Br + \underset{\underset{CO\cdot CH_3}{|}}{CHNa}\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CO\cdot CH_3}{|}}{CH}\cdot CO\cdot CH_3.$$

Dieses Diketon spaltet bei Einwirkung konz. Natronlauge kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons ab.

Inzwischen begann Verley seine Arbeiten über Citral; bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung spaltet er dieses Molekül nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO + H_2O$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO} + CH_3\cdot CHO,$$

indem also Methylheptenon und Acetaldehyd entstehen (Bl. III, **17** [1897], 175). Derselbe Forscher (Bl. **17** [1897], 192) stellt auch das Methylheptenon synthetisch dar, indem er Bromäthylacetessigester (Lipp, B. **22** [1889], 1196, ferner Colman und Perkin jun. Soc. **1889**, I, 352 und B. **22**, Ref. 572) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetopropylalkohol

und diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid nach folgender Gleichung umsetzt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CH_2 \cdot CH_2Br \end{array} \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \longrightarrow$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J\,.$$

Dieses Jodid gibt mit Aceton und Zink folgende Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (OZnJ) \cdot CH_3\,, \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \end{array}$$

welche sich mit Wasser in den tertiären Alkohol

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \end{array}$$

umsetzt. Diesem Alkohol hat Verley durch trockne Destillation Wasser entzogen, so daß ein ungesättigtes Oxyd von folgender Konstitution entstehen mußte: $CH_3 \cdot C{:}CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$; dieses letztere gibt mit Jodwasserstoff das entsprechende Jodid, welches mit verdünnter Alkalilauge Methylheptenol liefert.

Über die Synthese des Methylheptenols von Léser 1897 s. Methylheptenon.

Bald darauf gelang es Barbier und Bouveault (C. r. **122** [1896], 393) die Geraniumsäure zu synthetisieren, wie wir später beim Citral zeigen werden. Auch Tiemann und Tigges (B. **31** [1898], 824) konnten synthetische Geraniumsäure erhalten. Tiemann hat (B. **31** [1898], 827) aus dem geraniumsauren und ameisensauren Kalk Citral gewonnen und dieses Citral durch Reduktion in Geraniol übergeführt.

Diese sämtlichen ausführlichen Angaben über das Methylheptenon einerseits, sowie über die Synthesen des Methylheptenons und der Geraniumsäure anderseits sind gemacht worden, um die Konstitution III, welche von Tiemann und Semmler aus der Oxydation mit Kaliumpermanganat erschlossen war, als richtig oder falsch erkennen zu lassen. Diese Oxydation hatte Aceton und Lävulinsäure ergeben. Erwähnte Synthesen stehen nun mit dieser Formel III im Einklang und bestätigen sie. Daß bei der Oxydation des Geraniols mit Kaliumpermanganat eine Umlagerung stattfindet, namentlich in der Weise, daß hierbei Aceton entstehen kann, ist durch nichts bewiesen, so daß wir nach dem heutigen Stande der Chemie annehmen müssen, daß die Terpinolenform des Geraniols, wie ich sie benannt habe, sowohl in dem synthetisch dargestellten Geraniol, welches aus Citral durch Reduktion erhalten wurde, als auch in jenem durch Invertierung aus Linalool gebildeten, vorkommt, das Citral mochte ein sich in der Natur findendes oder ein durch Synthese aus der Geraniumsäure gewonnenes sein.

Inzwischen hatten Barbier und Léser (C. r. **124**, 1308 und C. **1897**, II, 304) für das Citronellal eine Formel aufgestellt, welche ich als Limonen-

typus bezeichne. Übertragen wir diese auf das Geraniol, so haben wir folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH \cdot CH_2OH \quad (V).$$

Harries hat mit seinen Schülern nachgewiesen, daß sich in einigen Citronellalen (vgl. daselbst) diese Form findet. Vom natürlichen Methylheptenon konnte Harries (B. **36**, 1933) durch die Bildung des Pentanonals nachweisen, daß diesem Keton die von Barbier, Tiemann und Semmler angenommene Terpinolenformel zukommt. Dieselbe Oxydation mit Ozon auf Citral angewendet lieferte Harries (B. **36**, 1933) ebenfalls Pentanonal, wenn auch nur in geringer Menge. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse demnach so, daß sich in dem natürlichen, sowie in dem synthetischen Geraniol die Terpinolen- und die Limonenform nebeneinander befinden, daß der Übergang der einen in die andere Form durch Säuren oder Alkalien mehr oder weniger leicht bewirkt werden kann. Es ist Aufgabe der Zukunft die Frage zu entscheiden, welche von beiden Formen in dem einen oder andern Produkt in größerer oder geringerer Menge vorkommt.

Auf die übrigen noch in Vorschlag gebrachten Formeln für das Rhodinol, Licarhodol usw. werden wir Gelegenheit haben bei der Besprechung des Linalools bzw. Citrals näher einzugehen, da sie sämtlich auf die Oxydationsprodukte basiert sind, welche isomer sind oder von isomeren Verbindungen herrühren.

Die Konstitution des Geraniols erscheint demnach bis auf den prozentualen Anteil der einen oder anderen Form geklärt und ist im wesentlichen auf Analyse, Oxydation zum Aldehyd bzw. zur Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, ferner auf die Oxydation zu Aceton, Lävulinsäure bzw. Pentanonal, sowie auf die Spaltung in Methylheptenol und Glykol gegründet.

Auch physikalische Isomerie der Geraniole (vgl. Citral) kann existieren.

Geschichte des Geraniols. Das Geraniol wurde im Gegensatz zum Citronellol zuerst aus einem ätherischen Öl gewonnen, und zwar hat es Jacobsen 1871 in ziemlich reinem Zustande aus dem Öl von *Andropogon Schoenanthus* isoliert. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, seien die einzelnen Eigenschaften dieses Moleküls, seine Entdeckung, erste Untersuchung usw. in zeitlicher Aufeinanderfolge zusammenfassend hervorgehoben, da auf das Wesentlichste in dieser Hinsicht bereits aufmerksam gemacht wurde. Das Geraniol gehört zu denjenigen Bestandteilen der ätherischen Öle, welche zeitlich spät in ihrer Konstitution erschlossen wurden. Von 1871—1890 erfolgen keine Mitteilungen, die auch nur einigermaßen Licht auf die nähere Anordnung der Atome dieses Moleküls werfen könnten. Während die zur Benzolreihe gehörigen Bestandteile hauptsächlich in den sechziger und anfangs der siebziger Jahre ganz bedeutend in bezug auf ihre Konstitutionserkenntnis gefördert wurden, kommt erst von 1890 ab Klarheit in die olefinischen und cyklischen Kampferarten. Aus physikalischen Konstanten gezogene Schlüsse und die durch Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsprodukte geben uns die Mittel

an die Hand, die Frage nach der Konstitution des Geraniols zu lösen; SEMMLER stellt 1890 die olefinische Natur fest, TIEMANN und SEMMLER folgern 1895 die Formel der Terpinolenmodifikation. Die Aboxydationen durch HARRIES von 1900 ab legen die Annahme nahe, daß auch hier die Limonenmodifikation beigemengt ist.

Ähnlich, wie mit der Konstitutionserforschung, verhält es sich zeitlich auch mit der Feststellung der physikalischen Daten und der chemischen Eigenschaften. Die Methylheptenonfrage tritt 1893 für das Geraniol zutage, als TIEMANN und SEMMLER aus dem Geraniumsäurenitril dieses Keton erhalten; gleichzeitig gelingt es BARBIER und BOUVEAULT diese Verbindung aus dem Citral (Citriodoraldehyd) zu gewinnen. Weitere Darstellungen sowie Synthesen erfolgen in den nächsten Jahren durch VERLEY, TIEMANN usw. Die übrigen Derivate des Geraniols, soweit sie das Citral bzw. die Geraniumsäure berühren, werden ausführlich bei ersterem besprochen werden. Die Estergewinnung fällt ebenfalls hauptsächlich in die neunziger Jahre; BARBIER sowie BERTRAM und GILDEMEISTER gewinnen als erste das Acetat rein, ERDMANN stellt die Ester alsdann hauptsächlich aus Geraniol, Acylchlorid und Pyridin her, besonders im Jahre 1898, während VERLEY und BÖLSING 1901 ihre Acylierung mit Säureanhydrid und Pyridin durchführen. Die Phtalestersäuredarstellung im festen Zustande gelingt ebenfalls ERDMANN und HUTH 1897; in dem gleichen Jahre können diese Forscher die für Identifizierungszwecke wichtige Verbindung, das Diphenylurethan, gewinnen.

Auch die Reindarstellung des Geraniols, namentlich seine Trennung vom Citronellol, wird besonders erst im letzten Jahrzehnt gründlich bearbeitet, wie oben gezeigt wurde. Die Feststellung des Vorkommens in ätherischen Ölen konnte natürlich ebenfalls erst vor sich gehen, als man genügend charakteristische Derivate kannte. Das Chlorcalciumverfahren wurde im Laboratorium von SCH. u. Co. weiter ausgearbeitet (vgl. oben und B. u. G. J. pr. II, **56**, 507); ebenso wurden das geranylphtalestersaure Silber, das Geranyldiphenylurethan usw. erst in den neunziger Jahren entdeckt. 1897 (SCH. **1897**, I, 22) kannte man neun Öle, in denen Geraniol konstatiert worden war, das Vorkommen im Palmarosaöl wurde schon 1871 durch JACOBSEN, dasjenige im Geraniumöl 1879 durch GINTL nachgewiesen. Erst von 1893 ab nahm die weitere Beobachtung des Vorkommens des Geraniols in ätherischen Ölen zu. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Geraniol ein in den ätherischen Ölen sehr verbreiteter Körper ist, zumal da immer mehr hervortritt, daß die cyklischen Alkohole und Terpene sich vielfach aus dem Linalool bzw. Geraniol in der Pflanze bilden dürften. Dieser Übergang vom Geraniol in Linalool wurde zuerst von BARBIER anfangs der neunziger Jahre beobachtet, als solcher aber erst später durch die Arbeiten von BERTRAM und GILDEMEISTER sowie STEPHAN usw. erkannt. Diese Forscher wiesen ebenfalls in den letzten zehn Jahren nach, daß hierbei gleichzeitig der cyklische Alkohol Terpineol gebildet wird. Auch der Übergang in die cyklischen Terpene, namentlich die sichere Feststellung, daß Terpinen entsteht, besonders beim Erwärmen mit Ameisensäure,

wurde erst in den letzten 15 Jahren im Laboratorium von Sch. u. Co. dargetan. Im großen und ganzen spielt sich demnach der wichtigste Teil der Geschichte des Geraniols in den letzten 15 Jahren ab.

Was die **Verwendung des Geraniols** und seiner Derivate anlangt, so dürfte sie hauptsächlich für Parfümeriezwecke eine Rolle spielen. Es zeichnet sich namentlich im Vakuum gewonnen durch einen angenehmen Rosengeruch aus und kann aus diesem Grunde in allen jenen Fällen Verwendung finden, wo es sich darum handelt, einen billigen Ersatz für das teure Rosenöl zu schaffen; auch für die Herstellung vieler anderer Gerüche ist das Geraniol unerläßlich. Eine billige Synthese dürfte die Verwendung dieses Alkohols in Zukunft noch außerordentlich heben. Das Geraniol kann als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer ganzen Anzahl von Verbindungen dienen, besonders ist es die Herstellung von Geranylestern, unter diesen das Acetat, wobei wir von dem reinen Alkohol ausgehen können. Aber auch, um sein Oxydationsprodukt, den Aldehyd Citral, herzustellen, läßt sich das Geraniol mit Erfolg verwenden. Wenn auch die Ausbeute, welche wir bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch erhalten, durchaus keine quantitative ist, so dürfte bei weiterer Verbesserung der Methode auch hier noch zum freien Alkohol zurückgegriffen werden, um diesen Aldehyd zu gewinnen.

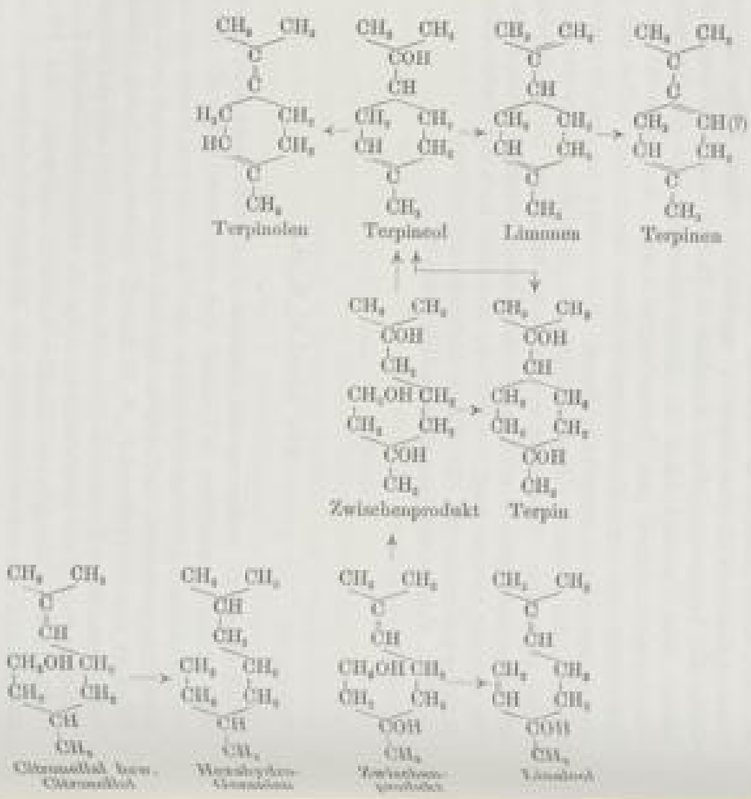
Vgl. Tabelle des Geraniols S. 494 und 495.

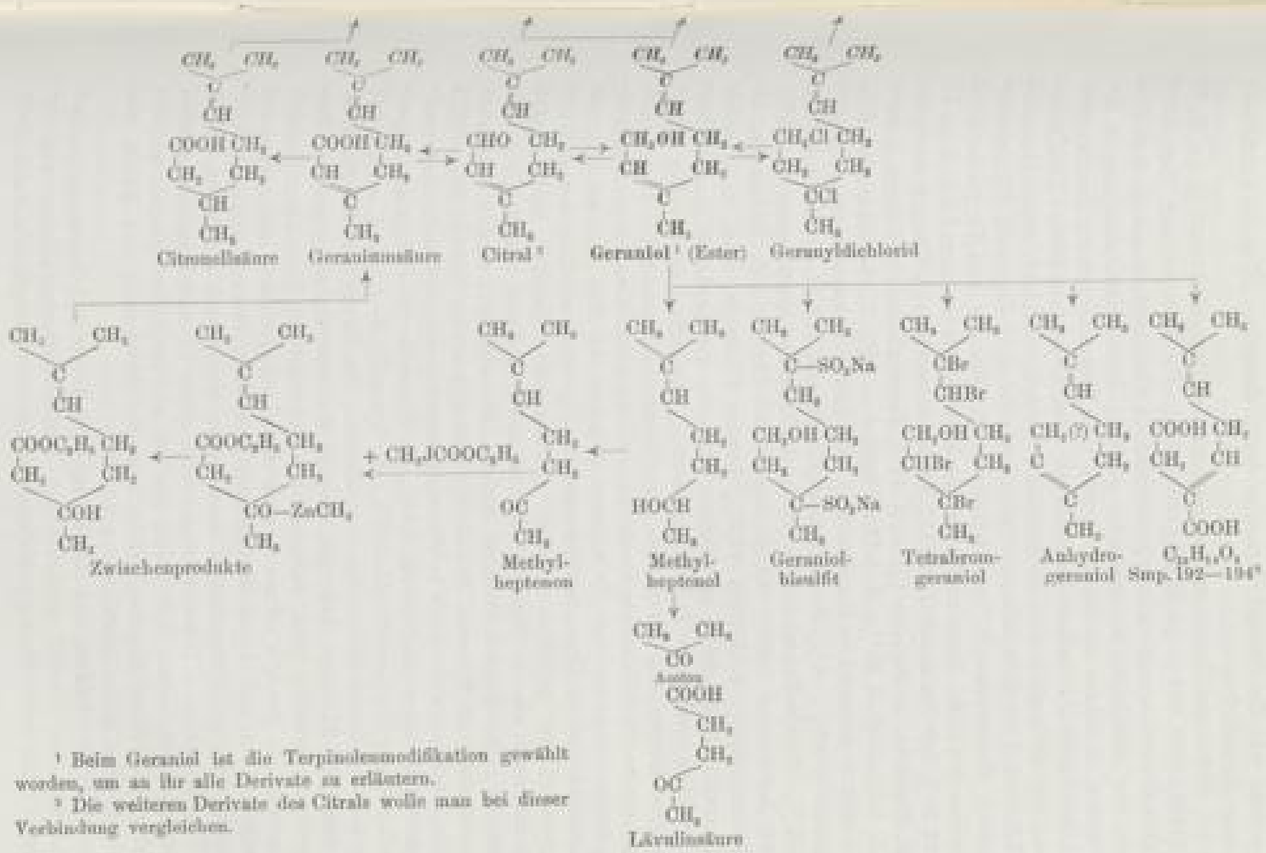
---

50. Nerol $C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Vorkommen des Geraniols, seine leichte Umwandlung in Linalool und umgekehrt, ferner die Existenz von physikalisch isomeren Geraniolen usw. lassen es von Hause aus wahrscheinlich erscheinen, daß sich in den ätherischen Ölen auch noch andere Alkohole der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ finden, welche mit diesen Alkoholen nahe verwandt sind und sich vielleicht nur durch die Lage der doppelten Bindungen von ihnen unterscheiden. Alkohole nun, welche dieselbe Kohlenstoffkette wie Geraniol und Linalool besitzen, und welche die Alkoholgruppe CH_2OH an derselben Stelle des Moleküls wie das Geraniol haben, müssen auch ähnliche physikalische Konstanten wie dieses selbst zeigen, indem die verschiedene Lage der doppelten Bindungen nur wenig Einfluß auf diese Eigenschaften haben dürfte, zumal wenn diese Lage der doppelten Bindungen keine allzu verschiedene ist. Mit welcher Leichtigkeit sich doppelte Bindungen in diesem Kohlenstoffskelett verschieben, erkennen wir an den soeben erwähnten wechselseitigen Übergängen von Geraniol und Linalool. Nur äußerst schwer würde es jedoch gelingen, diese so nahe verwandten Alkohole einer Gruppe, z. B. der primären Geraniolreihe, voneinander zu trennen; Siedepunkte, Schmelzpunkte der Derivate usw. dürften nahe zusammenliegen. Nichtsdestoweniger hat die Wissenschaft

Geraniol $C_{10}H_{18}O$





[1] Beim Geraniol ist die Terpinolenmodifikation gewählt worden, um an ihr alle Derivate zu erläutern.

[2] Die weiteren Derivate des Citrals wolle man bei dieser Verbindung vergleichen.

sowohl wie die Technik Interesse daran derartige Alkohole aufzufinden bzw. darzustellen.

Hesse und Zeitschel untersuchten das Orangenblütenöl (J. pr. II, **64** [1901], 245 und J. pr. II, **66** [1902], 481). Die Untersuchung über dieses Öl war nur langsam vorwärts geschritten, da die Hauptbestandteile desselben zu den olefinischen Kampferarten gehören, deren Konstitution erst in den letzten 15 Jahren erschlossen wurde. Die Zusammensetzung des Orangenblütenöls ist eine äußerst komplizierte. Sch. u. Co. (Sch. **1902**, II, 63) geben an, daß darin außer dem Anthranilsäuremethylester Linalylacetat, Geraniol, Linalool, Phenyläthylalkohol (frei oder als Ester), d-Terpineol, Phenylessigsäure, Benzoesäure, l-Pinen, l-Kampfen (?), Dipenten und Decylaldehyd (?) vorhanden sind. Hesse und Zeitschel konstatieren im Jahre 1902 (J. pr. II, **66**, 505), daß das Neroliöl ca. 35 % Kohlenwasserstoffe (1. Pinen, 2. Kampfen, 3. Dipenten, 4. Paraffin C_{27} . . . .), 47 % Terpenalkohole und deren Acetate (5. l-Linalool = 30 %, 6. l-Linalylacetat = 7 %, 7. d-Terpineol = 2 %, 8. und 9. Geraniol + Nerol = 4 %, 10. und 11. Geranylacetat + Nerylacetat = 4 %), 6 % Sesquiterpenverbindungen (12. d-Nerolidol = 6 %), 0,7 % Stickstoffverbindungen (13. Anthranilsäuremethylester = 0,6 %, 14. Indol unter 0,1 %), 0,1 % Säuren und Phenole (15. Essigsäure, 16. Palmitinsäure), schließlich 11,2 % harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandteile und Verlust [darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoesäure (?)] enthalte. Gleichzeitig untersuchen Hesse und Zeitschel das Orangenblütenwasseröl, ebenso das ätherische Öl, welches sie durch Wasserdampfdestillation aus der Orangenpomade erhielten; vgl. die näheren Angaben daselbst. Es sei hier nur erwähnt, daß im Orangenblütenwasseröl, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole im Wasseröl, dieselben Verbindungen vorkommen wie im Neroliöl, aber in einem anderen quantitativen Verhältnis. Die leichter löslichen Anteile, die Alkohole, sind im größeren Prozentsatz im Wasseröl (50—51 %) enthalten als im Neroliöl (35—38 %). Von den Estern löst sich in Wasser prozentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl: 0,6 %, im Wasseröl: 12—16 %) als Terpenalkoholester (im Neroliöl: 15—16 %, im Wasseröl: 3—5 %). A. a. O. S. 512 geben Hesse und Zeitschel an, daß auch die Extraktion der Orangenblüten mit flüchtigen Lösungsmitteln in den letzten Jahren größere Verbreitung gefunden habe, hauptsächlich diejenige mit Petroläther (essence concrète de fleurs d'orangers); auch das durch geeignete Behandlung mit Alkohol usw. und durch Wasserdampfdestillation hieraus erhaltene ätherische Orangenblütenextraktöl untersuchen Hesse und Zeitschel näher. Über die weiteren Untersuchungen aller dieser Öle und ihrer Bestandteile, besonders von seiten Sch. u. Co., wird an anderer Stelle berichtet werden. Hier sind diese Angaben erfolgt, um die Abtrennung des Nerols aus diesen Ölen genau ausführen zu können.

Zur Abscheidung des Nerols verfahren Hesse und Zeitschel so, daß sie aus dem Neroliöl zunächst den Anthranilsäuremethylester und die freien organischen Säuren entfernen, alsdann wurde sorgfältigst fraktioniert.

Die Hauptmenge Sdp.$_{25}$ = 98—100° enthielt in größter Menge Terpenalkohole usw., die sich auch in den höheren Fraktionen finden. In den Fraktionen Sdp.$_{25}$ = 130—140° sind Ester vorhanden, daneben auch freie Alkohole. Diese letzteren wurden mit Chlorcalcium und Phtalsäureanhydrid entfernt. Es ergab sich, daß der eine Teil der vorhandenen Alkohole mit Chlorcalcium eine feste Verbindung gab, und zwar war dies Geraniol, der andere Teil reagierte nicht mit Chlorcalcium. Um nun das Geraniol vollständig zu entfernen, wurde die Fraktion mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid 12 Stunden lang ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei wurde das Geraniol zerstört, während sich eine Phtalestersäure des neuen Alkohols bildete (vgl. unten). Diese Estersäure wurde verseift und der Alkohol durch fraktionierte Destillation im Vakuum möglichst gereinigt. In dem Neroliöl scheint das Nerol hauptsächlich als Acetat vorzukommen; weitere Untersuchungen müssen entscheiden, inwieweit es sich auch in freiem Zustande in diesem ätherischen Öl findet.

Alsbald gelang es v. Soden und Zeitschel ebenfalls im Laboratorium von Heine u. Co., Leipzig, gelegentlich der Untersuchung eines amerikanischen Petitgrainöls nach Verseifung das Nerol aufzufinden. Sie verfahren in analoger Weise mit einigen Modifikationen wie Hesse und Zeitschel. Zunächst wird fraktioniert (B. **36** [1903], 265), die Fraktion der Terpenalkohole durch ein- bis zweistündiges Kochen mit gleichen Teilen Phtalsäureanhydrid und Benzol behandelt. Da hierbei nur primäre Alkohole acyliert werden, so entstehen die sauren Phtalsäureester des Geraniols und Nerols. Zuerst wird das unveränderte Phtalsäureanhydrid durch Ausfrieren und Absaugen entfernt, alsdann löst man die rohen Phtalestersäuren in Sodalösung und entfernt die Beimengungen durch Äthern. Durch Verseifen wird nunmehr das geraniolhaltige Nerol erhalten. Zur Trennung der beiden Alkohole dient das Chlorcalciumverfahren, indem man das Rohnerol mit gleichen Mengen wasserfreien, fein gepulverten Chlorcalciums anrührt, einige Stunden stehen läßt und die dickflüssige Masse mit Petroläther gut auswäscht; letztere nimmt das Nerol auf, das durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wird. v. Soden und Zeitschel geben noch an, daß das Trennungsverfahren vom Geraniol durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wie Hesse und Zeitschel ev. vorgeschlagen haben, sich nicht empfiehlt, da hierbei beide Alkohole in gleich starker Weise angegriffen werden, was auch schon von den ersteren Forschern vermutet wurde.

Noch in demselben Jahre bringen v. Soden und Treff eine Notiz (Chem. Z. **27** [1903], 897), nach welcher es ihnen durch ein besonderes Verfahren gelungen sei, ganz reines Nerol darzustellen.

Im Jahre 1904 geben v. Soden und Treff (B. **37**, 1094) die Isolierung des Nerols aus dem Rosenöl an; nähere Angaben über das Verfahren erfolgen nicht (vgl. auch Sch. **1903**, I, 59 und **1904**, I, 112, woselbst wir besonders Angaben über die Schmelzpunktsverhältnisse der Diphenylurethane des Geraniols und Nerols finden).

Über das Vorkommen des Nerols in den Pflanzen ist folgendes zu erwähnen.

Rosaceae.

Im Rosenöl (*Rosa* spec.), welches wir wiederholt gelegentlich der Besprechung der einzelnen Bestandteile erwähnt haben, waren als hauptsächlich nach TIEMANN und SCHMIDT (B. **29** [1896], 922) 80 % Alkohole konstatiert worden, darunter 60 % Geraniol und 20 % Citronellol. Über die weiteren Bestandteile des Rosenöls s. unter Citronellol und Geraniol. 1904 (B. **37**, 1094) konnten v. SODEN und TREFF das Nerol auffinden, und zwar zu 5—10 %. Das isolierte Rosennerol zeigt dieselben Eigenschaften, wie jenes aus dem Orangenblüten- bzw. Petitgrainöl isolierte.

Rutaceae.

Die zu den Rutaceen gehörige Spezies *Citrus Bigaradia* Risso liefert in den Blüten das

Orangenblüten- oder Neroliöl; seine Hauptbestandteile wurden bereits oben angegeben, ebenso die Auffindung eines neuen Alkohols, des Nerols, in demselben, welche durch HESSE und ZEITSCHEL geschah. Das ebenfalls aus dieser Species, und zwar aus den unreifen Früchten, Zweigen, Blättern usw. gewonnene

Petitgrainöl enthält nach v. SODEN und ZEITSCHEL (B. **36**, 265) den Alkohol Nerol; über seine Abscheidung usw. ist bereits das Nähere mitgeteilt. —

Betrachten wir das Vorkommen in diesen Pflanzen, so ergibt sich, daß es dieselben sind, in denen sich auch das Geraniol bzw. das Linalool in mehr oder weniger größerer Menge finden. Danach könnte man auch von einem charakteristischen Vorkommen sprechen, wenn man nahe verwandte Verbindungen zusammenfaßt und alsdann die einzelnen Glieder derselben gleichwertig setzt; weitere nach diesen Gesichtspunkten hin angestellte Versuche werden genauere Aufklärungen über diesen Punkt bringen.

Über die Versuche, das Nerol synthetisch herzustellen, vgl. HEINE u. Co., Franz. Pat. 329529 vom 19. Febr. 1903 (Chem. Z. **27** [1903], 975); man geht von Linalool, Geraniol, Myrcen usw. aus und stellt die Ester her, wobei Gemenge erhalten werden, welche bei der Verseifung rosenartig riechende Alkohole liefern.

Physik. Eig. des Nerols. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66**, 501) geben an $Sdp._{765} = 225—227°$, $d = 0,866$.

v. SODEN und ZEITSCHEL finden (B. **36**, 266) Sdp. = 225—227°; für das Volumgewicht $d_{15} = 0,878—0,880$, Pol. ± 0. Nach denselben Forschern hat besonders gereinigtes Nerol (Chem. Z. **27** [1903], 897) $Sdp._{755} = 226$ bis 227°, $Sdp._{25} = 125°$, $d_{15} = 0,8813$, Pol. ± 0; für das Rosenölnerol finden sie $Sdp._{736} = 224—225°$, $Sdp._{25} = 125°$, $d_{15} = 0,8814$ (B. **37**, 1094), infolge einer geringen Verunreinigung (Citronellol ?) war eine schwache Linksdrehung von wenigen Minuten zu beobachten.

Nach diesen Angaben liegt der Siedepunkt des Nerols etwas niedriger als jener des Geraniols (ca. 229—230°), dagegen etwas höher als jener des Citronellols $C_{10}H_{20}O$ (ca. 225—226°).

Physiol. Eig. des Nerols. Das Nerol zeichnet sich nach allen Angaben der erwähnten Forscher durch einen lieblicheren Rosengeruch aus und soll für die Hervorbringung des letzteren durchaus notwendig sein. Über das biologische Verhalten des Nerols liegt eine Arbeit von HILDEBRANDT vor (Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol. **IV**, 251 und C. **1903**, II, 1081), welcher fand, daß das Nerol und Geraniol Vergiftungserscheinungen hervorrufen, die in der Art und Intensität im Gegensatz zum Cyklogeraniol keinen bemerkenswerten Unterschied zeigten. Bei der Darreichung des Geraniols und Citrals an Kaninchen entstand als hauptsächlichstes Stoffwechselprodukt eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. 192—194°; Cyklogeraniol und Cyklocitral liefern diese Säure nicht, sondern sie finden sich im Harn als gepaarte Glykuronsäuren wieder. Bei der Darreichung des Nerols waren im Gegensatz zum Geraniol ebenfalls reichliche Mengen Glykuronsäure nachweisbar neben kleinen Mengen der erwähnten zweibasischen Säuren. Hieraus ist ev. zu folgern, daß das Nerol verschieden vom Geraniol, aber noch nicht ganz frei von diesem Alkohol ist.

Chem. Eig. des Nerols. Das Nerol zeigt in seinem ganzen chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Geraniol. Reduktionen sind nicht ausgeführt worden. Gegen freies Brom verhält es sich, wie das Geraniol, indem es das Halogen schnell absorbiert. v. SODEN und ZEITSCHEL (B. **36**, 266) geben an, daß das Nerol in Chloroformlösung glatt vier Atome Brom addiert. Halogenwasserstoffsäuren hat man bisher nicht einwirken lassen, auch liegen keine Daten über Oxydationsversuche vor. Dagegen finden sich einige Angaben über Esterbildung. HESSE und ZEITSCHEL geben an, daß es beim Formylieren im Gegensatz zum Citronellol und in Übereinstimmung mit dem Geraniol äußerst unbeständig ist.

Nerylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$ erhalten dieselben Forscher, indem sie Nerol mit gleichen Teilen 98%iger Ameisensäure unter Kühlung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, $Sdp._{25} = 119—121°$, $d_{15} = 0{,}928$; bei höherer Temperatur ist, wie schon HESSE und ZEITSCHEL angaben, die Formylierung nicht möglich.

v. SODEN und ZEITSCHEL (B. **36**, 267) erhalten durch einstündiges Kochen von Nerol mit der $1^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat das

Nerylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$, in quantitativer Ausbeute als dünnflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl, $Sdp._{25} = 134°$, $d_{15} = 0{,}917$, V.Z. = 286,1 (Theorie 286).

Die Nerylphtalestersäure bildet sich beim Erwärmen des Nerols mit Phtalsäureanhydrid am besten in benzolischer Lösung, da sonst, wie beim Geraniol, allmählich Zerstörung eintritt; in reinem Zustande ist sie bisher nicht isoliert worden.

Neryldiphenylurethan $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$; diesen Ester der Diphenylcarbaminsäure gewannen HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66**, 502), indem sie 2 g Nerol, 2,7 g Pyridin und 3 g Diphenylharnstoffchlorid in Reaktion brachten und die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abdestillierten. Um überschüssiges Diphenylamin zu entfernen,

wurde die trockne Ätherlösung mit äther. H_2SO_4 gefällt. Aus der Ätherlösung erhielt man nach dem Durchschütteln mit Natriumbicarbonat und Verdunsten des Äthers das kristallisierte Diphenylurethan; es wird anfangs der Smp. 73—75° angegeben. Nach besserer Befreiung des Nerols vom Geraniol erhielten v. Soden und Treff aus dem Nerol des Petitgrainöls (Chem. Z. **27** [1903], 897) das Neryldiphenylurethan mit dem Smp. 52—53°. Sch. u. Co. hatten bereits vorher (Sch. **1903**, I, 59) festgestellt, daß das von Hesse und Zeitschel erhaltene Diphenylurethan noch ein Gemenge sei, indem sie durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther seinen Smp. bis auf 81°, also bis auf den Smp. des Diphenylgeranylurethans erhöhen konnten.

Durch die Fähigkeit des Geraniols eine kristallinische Chlorcalciumverbindung zu geben, konnten Hesse und Zeitschel das Nerol abscheiden, da letzteres eine derartige kristallinische Verbindung nicht gab; es muß dahingestellt bleiben, ob Nerol überhaupt mit Chlorcalcium reagiert.

Diese angegebenen chemischen Eigenschaften lassen eine große Ähnlichkeit des Nerols mit dem Geraniol hervortreten. Anderseits bleibt der große Unterschied zwischen beiden bestehen, daß das zweite mit Chlorcalcium eine kristallisierte Doppelverbindung gibt. Sehr interessant wäre es die Oxydationsprodukte zu untersuchen, ob etwa ein Aldehyd entsteht, dessen Semicarbazon usw. Unterschiede von jenem des Citrals zeigt.

Identifizierung des Nerols. Der Nachweis des Nerols läßt sich führen, indem man zunächst von dem möglichst gereinigten Nerol die physikalischen Daten nimmt. Wie die Isolierung vorzunehmen ist, namentlich die Trennung vom Geraniol, ist oben bereits erörtert. Hat man die Isolierung so weit als möglich getrieben, so stellt man das Diphenylurethan her. Der bedeutend niedrigere Smp. (52—53°) unterscheidet es von der entsprechenden Geraniolverbindung, deren Smp. bei 82° liegt. Auch von dem ähnlich siedenden Citronellol läßt es sich nur schwer trennen, da auch dieses mit Phtalsäureanhydrid reagiert usw.; das Citronellyldiphenylurethan ist jedoch ein Öl, welches bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

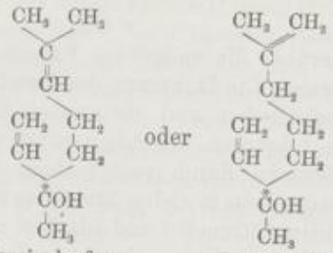
Konstitution des Nerols. Die Bruttoformel des Nerols $C_{10}H_{18}O$ wurde durch die Analyse des Alkohols selbst, als auch der Derivate, wie des Acetats, des Diphenylharnstoffs usw. festgelegt, indem dabei vorausgesetzt wird, daß das abgetrennte Produkt wenigstens größtenteils einheitlich gewesen ist. Nach seinem Verhalten dem Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung gegenüber, wobei eine Phtalestersäure gebildet wird, müssen wir das Nerol zu den primären Alkoholen rechnen, eine Auffassung, mit der auch der hohe Siedepunkt übereinstimmt. Das niedrige spezifische Gewicht spricht dafür, daß wir es ebenfalls wie beim Geraniol mit einem aliphatischen Molekül zu tun haben. Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten des Nerols dem Brom gegenüber im Einklang, indem in Chloroformlösung glatt vier Atome Brom aufgenommen werden. Alle diese Folgerungen bringen das Nerol in nahe Beziehung zum Geraniol, so daß es sich von diesem vielleicht nur durch die Lage der doppelten Bindungen unterscheidet. Es ist möglich, daß jene der CH_2OH-Gruppe benachbarte doppelte

Bindung im Geraniol anders liegt, so daß wir folgende Formel in Betracht ziehen können: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$. Weitere Versuche müssen auch hierüber die endgültige Entscheidung treffen.

Geschichte des Nerols. Die Isolierung des Nerols sowohl, als auch die Festlegung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, gehören zeitlich den allerletzten Jahren an. Nachdem es mit großen Schwierigkeiten gelungen war, das Geraniol durch verschiedene Derivate hindurch zu reinigen und seine Anwesenheit in vielen ätherischen Ölen zu konstatieren, nachdem ein Gleiches beim Citronellol und Linalool geglückt war, nachdem auch die Konstitutionsfragen bis zu einem gewissen Abschluß gediehen waren, blieben immerhin noch einzelne Tatsachen übrig, welche auf geringe Unterschiede zwischen den reinen und den aus natürlichen Ölen gewonnenen Produkten hindeuteten. Es mußten deshalb immer noch Beimengungen vorhanden sein, deren Natur man bisher nicht kannte. Hinzukommt, daß man bei der Nachahmung von Gerüchen wohl durch Zusammenstellung der bisher aufgefundenen Bestandteile der natürlichen Produkte ein diesen wohl ähnliches, aber doch nicht identisches Produkt erhielt. Das Bestreben der Wissenschaft sowohl wie das der Praxis geht dahin, diese Lücken auszufüllen, man bemüht sich, die noch fehlenden und bisher unbekannten Komponenten des Geruchs zu ermitteln. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir in dem Nerol einen Alkohol aufgefunden haben, der die Unterschiede zwischen reinem Geraniol und Fraktionen aus Naturprodukten erklärt, sei es, daß die Unterschiede physikalischer und chemischer Natur sind, sei es, daß sie sich in physiologischer Hinsicht wie auf den Geruch usw. äußern. Dem Streben, die angegebenen Lücken auszufüllen, verdanken wir die Entdeckung des Nerols. Bei genauer Durchforschung der Eigenschaften der Alkohol- und Esterfraktion des Neroliöls stießen Hesse und Zeitschel im Jahre 1902 auf diesen Alkohol Nerol, sie konnten seine Reinigung und Trennung vom Geraniol noch nicht ganz erreichen. Im Laboratorium von Heine u. Co. in Leipzig wurde alsdann auch die Reinigung des Nerols weiter fortgeführt; nach den biologisch-chemischen Untersuchungen Hildebrandts scheint bereits ein ziemlich reines Präparat vorzuliegen. Die Geschichte des Nerols ist jedoch zu jung, als daß ein abschließendes Urteil über diesen Alkohol gefällt werden könnte.

Verwendung des Nerols. Ebenso wie das homologe und ähnliche Geraniol und die übrigen olefinischen Kampferarten hauptsächlich in der Parfümerie infolge ihres Wohlgeruchs Verwendung finden, so dürfte auch das Nerol in dieser Weise in der Praxis angewandt werden; der rosenähnliche Geruch des Nerols macht seine Verwendung für Rosenöl-Kompositionen möglich.

51. Linalool $C_{10}H_{18}O$.



Terpinolenform oder Limonenform.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Linalool gehört zu jenen Alkoholen, welche sich durch Mangel an leicht erhältlichen krystallisierten Derivaten auszeichnen, indem es selbst bisher auch durch starke Abkühlung nicht hat kristallinisch erhalten werden können. Es ist überhaupt erst in allerletzter Zeit gelungen, ein kristallisiertes Derivat des Linalools in dem Phenylurethan zu erhalten, welches die diesem Molekül noch eigene Anordnung der Kohlenstoffatome enthält. Während man die zur Benzolreihe gehörigen Bestandteile der ätherischen Öle schon frühzeitig in feste Verbindungen überführen konnte, war dies bei einer großen Anzahl von Verbindungen, zu denen auch das Linalool gehörte, nicht möglich. Da auch seine Derivate in sonstiger Beziehung sich wenig charakteristisch zeigten, ist es leicht zu erklären, warum man sich von der Bearbeitung dieses Moleküls immer wieder abwandte, obwohl man sich schon frühzeitig mit denjenigen Ölen befaßte, in denen es vorkommt. Auch hier hat die Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Methoden, das Heranziehen der Molekularrefraktion zu Konstitutionsbestimmungen erst Wandel geschaffen. Wir haben auch beim Linalool deshalb zeitlich zwei scharf abgegrenzte Perioden zu unterscheiden, die Untersuchungen bis 1890 und die nach dieser Zeit ausgeführten. Die Isolierung des Linalools läßt allerdings diese Einteilung nicht so deutlich hervortreten, da sie, wie wir sehen werden, großen Schwierigkeiten auch heute noch begegnet.

Im Gegensatz zu dem isomeren Geraniol und Nerol, mit denen das Linalool enger zusammengehört, zeichnet es sich durch optische Aktivität aus; wir werden sehen, daß sowohl die d-, die l-, als auch die i-Modifikation bekannt ist. Die Abtrennung und Reindarstellung aller drei Formen erfolgt im großen und ganzen gleichmäßig. Obwohl die d-Modifikation zuerst Gegenstand der Untersuchung war, hat es doch ca. 25 Jahre nach ihrem ersten Auffinden gedauert, bis sie von neuem in anderen Ölen konstatiert wurde. Vorweg sei ferner erwähnt, daß man das Linalool anfangs mit abweichenden Namen belegte, da man Verschiedenheiten in der Polarisation beobachtete; hinzukam, daß auch der Geruch häufig durchaus wechselte, auch sonst zeigten sich einige Unterschiede. Genug, man glaubte sich auf Grund dieser Tatsachen berechtigt, vorläufig keine Identität aus-

zusprechen, um keine Verwirrung hervorzurufen, zumal da die betreffenden Forscher deutlich angaben, daß ihnen die Ähnlichkeit aller der in Frage kommenden Alkohole wohl bekannt sei. Wir haben demnach beim Linalool dieselbe Erscheinung, wie bei den Terpenen. Auch hier war es besonders die optische Aktivität, welche Grund genug zu sein schien, die Identität vieler äußerst ähnlich erscheinender Terpene nicht auszusprechen; erst gut kristallisierende Derivate mit Übereinstimmung aller Eigenschaften, bei denen man sich aber bewußt sein muß, daß eine Umlagerung bei ihrer Herstellung ausgeschlossen ist, daß also aus verschiedenen Molekülen nicht dasselbe Endprodukt entsteht, können über Identität den Ausschlag geben.

Es war das d-Linalool, welches zuerst von Grosser genauer untersucht wurde, und zwar im Laboratorium von Poleck in Breslau; es handelt sich um das Corianderöl; vorher hatte dieses Öl bereits Kawalier studiert (J. pr. I, **58** [1853], 226; A. **84** [1852], 351; Pharm. Centr. **1852**, 746; J. Pharm. [III], **XXIII**, 479; Wiener akad. Ber. **IX**, 313). Dieser Forscher hatte durch Rektifikation und durch Abdunsten in Kohlensäureatmosphäre eine Fraktion erhalten, der er die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ zuerteilt, indem er diesen Hauptbestandteil als das Hydrat eines dem Terpentinöl isomeren Öles auffaßt. Auch Trommsdorff (Ar. **52** [1835], 114) hat bereits einige Mitteilungen über das Corianderöl gebracht. Die erste ausführliche Untersuchung ist jene von Grosser und fällt in das Jahr 1881 (B. **14**, 2485). Bis zu Grosser faßte man bereits den Hauptbestandteil des Corianderöls $C_{10}H_{18}O$ als isomer mit dem Borneokampfer auf (vgl. Handwörterbuch d. Chem. von v. Fehling [2. Aufl.] und Lehrbuch d. org. Chemie von Kolbe, 3. Bd., 2. Abt., bearbeitet von v. Fehling). Grosser hält die Abdunstung Kawaliers nicht für eine Fraktionierung und bringt alsdann ausführliche Daten über die fraktionierte Destillation, wobei er findet, daß die Analyse des Rohöls im wesentlichen mit jener der Hauptfraktion übereinstimmt; die einzelnen Derivate der Fraktionen werden später erwähnt werden. Als wichtigstes Ergebnis ist auch hier die Erkenntnis anzusehen, daß der Hauptbestandteil des Corianderöls die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ hat; Grosser bringt auch einige Mitteilungen über die Polarisation und den Brechungsexponenten, ebenso über das Volumgewicht. In bezug auf die Polarisation muß bei Grosser ein Irrtum vorgekommen sein, indem er, wie wir sogleich sehen werden, eine Linksdrehung von 80,66° angibt. Für das Volumgewicht des Rohöls hatte Kawalier 0,871 gefunden, Grosser gibt an: $d_{15} = 0{,}8719$, während Trommsdorff 0,859 ermittelt hatte.

Die nächste Abhandlung über den Hauptbestandteil des Corianderöls rührt aus dem Jahre 1891 (B. **24**, 206) von Semmler her; hierselbst wird festgestellt, daß der Hauptbestandteil bei 194—198° siedet und durch fraktionierte Destillation abzutrennen ist; die weiteren Angaben in chemischer Hinsicht werden später erwähnt werden. Semmler trennt das Coriandrol von den cyklischen Kampferarten ab und macht auf die ähnlichen physikalischen Daten mit dem Linalool aufmerksam, von dem es sich, da Linalool links

dreht, durch seine Rechtsdrehung unterscheidet. SEMMLER fand eine Rechtsdrehung für das Rohöl von ca. 9° 10′, während GROSSER −80,66° angibt; vergleicht man diese beiden Zahlen, so kommt man zu dem Resultat, daß die Beobachtung GROSSERS auf einem Irrtum in der Ablesung beruhen muß.

Mit der Erkenntnis, daß der Hauptbestandteil des Corianderöls ein rechtsdrehender olefinischer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist, war seine chemische Untersuchung in eine neue Phase getreten.

Inzwischen hatte im Jahre 1881 MORIN (C. r. **92**, 998 und B. **14**, 1290) ein Linaloeholzöl untersucht, welches aus Französisch-Guayana stammte; das Holz — Licari kanali, auch bois de rose femelle genannt — stammt nach MÖLLER wahrscheinlich von einer Lauracee *Ocotea caudata* Mez. MORIN konstatiert, daß das Öl fast ausschließlich aus einem bei 198° siedenden Alkohol, dem Licareol, besteht, $d_{15} = 0{,}868$, $[\alpha]_D = -19°$; derselbe Forscher bringt 1882 eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand (C. r. **94**, 733 und B. **15**, 1088).

Aldann folgt die nächste Publikation von SEMMLER gleichzeitig mit jener über das Coriandrol (B. **24**, 207) aus dem Jahre 1891, er untersucht ein Linaloeholzöl aus Mexiko, welches von Spezies der Gattung *Bursera* geliefert wird. SEMMLER konstatiert eine Linksdrehung, $n_{D_{20}} = 1{,}4695$, $d_{20} = 8702$. Aus der Molekularrefraktion schließt SEMMLER, daß der von ihm Linalool genannte Hauptbestandteil wie das Coriandrol zu den Methanderivaten gehört, auch erwähnt er, daß das Linalool in naher verwandtschaftlicher Beziehung zum Geraniol steht.

Mit dem Jahre 1891 tritt mithin insofern ein Wendepunkt in der Geschichte des Coriandrols und Linalools ein, als beide Alkohole in die Reihe der Methanderivate verwiesen werden; man weiß demnach zu dieser Zeit, daß diese beiden Verbindungen Alkohole sind, daß sie zwei doppelte Bindungen enthalten, und daß sie bis auf die optische Aktivität entweder identisch oder doch sehr nahe verwandt sind. Ihr Vorkommen war bisher nur im Corianderöl bzw. im Cayenne-Linaloeholzöl (Lauracee *Ocotea*) und im mexikan. eigentlichen Linaloeöl (Burseracee *Bursera*) ermittelt worden.

Im Jahre 1892 (B. **25**, 1180) erfolgen alsdann neue Mitteilungen über einige Alkohole, die SEMMLER und TIEMANN aus dem Bergamott-, Lavendel- und Petitgrainöl isolieren. Diese Forscher bezeichnen die erhaltenen Alkohole $C_{10}H_{18}O$ als Linalool, Lavendol, Aurantiol, indem gleichzeitig die große Ähnlichkeit aller betont, die Identität des ersteren mit dem gewöhnlichen Linalool bestätigt wird. Das Aurantiol und Lavendol werden vorläufig mit besonderem Namen belegt, bis an charakteristischen Derivaten nachgewiesen werden kann, daß auch sie identisch mit dem Linalool sind. In derselben Arbeit wird betont, daß alle diese Alkohole bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ liefern, die dem Citral außerordentlich ähnlich ist.

Gleichzeitig im Jahre 1892 beschäftigen sich BERTRAM und WALBAUM im Laboratorium von SCH. u. Co. mit der Untersuchung des Lavendel- und

Bergamottöls. Sie sehen die in diesen Ölen vorkommenden Alkohole als identisch mit dem Linalool an, weil aus ihnen ebenfalls bei der Oxydation ein Körper $C_{10}H_{16}O$ entsteht, welchen sie als Citral ansprechen, indem sie die physikalischen Daten des gewöhnlichen Citrals mit jenen der Verbindung $C_{10}H_{16}O$, welche sie durch Oxydation dieser Alkohole erhalten haben, vergleichen.

Ebenfalls im Jahre 1892 bringt Barbier (C. r. **114**, 674) eine Notiz über Linalool aus dem Cayenne-Linaloeholzöl, indem er die Alkoholnatur besonders feststellt, Ester und Äther gewinnt.

Außerdem erhält Barbier durch Oxydation dieses Alkohols aus dem Licari kanaliholz, welchen er aus diesem Grunde Licareol nennt, durch Oxydation einen Körper $C_{10}H_{16}O$, den er mit Licareon bezeichnet. Es ist auf die Neueinführung des Namens Licareol zu achten, welchen schon einmal Morin in Betracht zog; wir müssen im Auge behalten, daß Linalool und Licareol identisch sind, um die verschiedenen komplizierten Anschauungen und Derivate zu verstehen. — Das Jahr 1892 bringt also als wesentlich neues Moment für das Linalool sein Vorkommen im Bergamott-, Lavendel-, wahrscheinlich auch Petitgrainöl, sowie, daß das Linalool oxydiert Citral gibt; durch letztere Überführung wird das Linalool von neuem in Beziehung zu dem primären Alkohol Geraniol gebracht. Auch ist die Überführung des Linalools in Terpene von Bertram und Walbaum zu erwähnen; auch Morin (A. ch. [5] 25, 427) hatte bereits ein Terpen erhalten.

Das Jahr 1893 bringt zunächst ein weiteres Konstatieren des Vorkommens des Linalools, indem Tiemann und Semmler (B. **26**, 2711) das Neroliöl untersuchen und darin einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ finden, welchen sie Nerolol nennen, dessen Eigenschaften sich mit jenen des Linalools bis auf einige geringe Unterschiede decken; solange nicht neue Identitätsbeweise herangeschafft werden, wird vorläufig die Bezeichnung Nerolol gewählt. Bouchardat (C. r. **117**, 53) erhält aus dem Spiköl ebenfalls einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welchen er als identisch mit dem Linalool bzw. Licareol ansieht.

Im übrigen fallen in das Jahr 1893 die zahlreichen Abhandlungen Barbiers über das Licareol (Linalool); er nennt das Oxydationsprodukt (C. r. **116**, 883) von der Formel $C_{10}H_{16}O$ Licareal, bringt die physikalischen Daten und spricht das Licareol als primären Alkohol $C_9H_{15}CH_2OH$ an, auch gibt er an, daß der Rest C_9H_{15} zwei doppelte Bindungen enthält. In der nächsten Abhandlung (C. r. **116**, 993) folgen Daten über Wasserentziehung aus dem Licareol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150°; es resultiert ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, den er Licaren nennt; physikalische und chemische Eigenschaften werden angegeben; der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ist aktives Limonen, aus welchem mit Salzsäure i-Dichlorhydrat Smp. 50° entsteht. Angaben über die Konstitution des Licareols macht alsdann Barbier (C. r. **116**, 1062), indem er den Übergang in den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und in die Säure $C_{10}H_{16}O_2$, sowie die Bildung des Limonens $C_{10}H_{16}$ zugrunde legt; er entscheidet sich für zwei Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\cdot CH:CH\cdot\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH_2 \quad \text{(I) und}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}\cdot CH:CH\cdot\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2OH \quad \text{(II),}$$

auch stellt er eine Formel für das Licaren (Limonen auf), welche zwei doppelte Bindungen im Kern aufweist. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Linalool hatte Barbier in diesen erwähnten Abhandlungen studiert, wobei er einen aktiven Kohlenwasserstoff und einen Ester erhielt. Dieser Ester wird eingehend behandelt (C. r. **116**, 1200), physikalische und chemische Eigenschaften werden angegeben; der regenerierte Alkohol hat höheren Siedepunkt, höheres spez. Gewicht als Linalool usw. Dieser Alkohol wird Licarhodol genannt; Barbier entscheidet sich für obige Formel II für das Licareol, indem er das Licareol und Licarhodol, ähnlich der Maleïn- und Fumarsäure, als stereoisomere Formen auffaßt, welche die Gruppe $\underset{\underset{CH\cdot R'}{\|}}{CH\cdot R}$ enthalten. — Über die Identität des Coriandrols mit dem Licareol äußert sich alsdann Barbier (C. r. **116**, 1459), er gibt die Eigenschaften des Coriandrols, sowohl physikalische wie chemische, an und kommt zu dem Schluß, daß Coriandrol und Licareol (Linalool) chemisch identisch sind, und daß sie sich nur durch die verschiedene Drehungsrichtung unterscheiden.

Parallel mit diesen Publikationen in den Comptes rendus gehen Veröffentlichungen Barbiers in dem Bulletin de la Soc. chim. (Bl. III, **9**, 802). Er gibt physikalische Daten des Licareols, oxydiert dieses zu Licareal, läßt Brom und Salzsäure einwirken, erhält durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Licaren und einen Ester usw.; ebenso stellt er die obigen Formeln des Licareols auf. Ferner spricht er sich für die Stereoisomerie des Licareols und Licarhodols aus. Der Beweis der chemischen Identität des Coriandrols und Licareols erfolgt Bl. III, **9**, 914; aus dem d-Coriandrol erhält er l-Licarhodol, aus dem l-Licareol erhält er d-Licarhodol. In der nächsten Abhandlung in diesem Journal (Bl. III, **9**, 998) kommt Barbier zunächst auf das Rhodinol Eckarts usw. zu sprechen, welcher für dasselbe die gleiche Formel aufgestellt hatte, die Barbier für das Licareol in Betracht gezogen hatte; die weiteren Angaben siehe unter Geraniol. In derselben Arbeit beschäftigt sich Barbier mit dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ des eigentlichen (mexikanischen) Linaloëöls, den er Linalol nennt; diesem Alkohol gibt er folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\cdot CH:CH\cdot\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH_2.$$

Diese Formel schlägt nun Barbier gleichzeitig für das Rhodinol vor im Gegensatz zu der Eckartschen, die Barbier für das Licareol weiter beansprucht, so daß er das Linalol als die unbeständige Form des Rhodinols

ansieht, da das erstere sich mit Essigsäureanhydrid bei 150° in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und unter Isomerisation in einen Ester umwandelt, während das Rhodinol hierbei ein Acetat bildet, ohne sich zu isomerisieren. Das l-Linalol Barbiers geht bei dieser Behandlung mit Essigsäureanhydrid in einen Ester über, welcher verseift einen Alkohol liefert, den Barbier d-Rhodinol nennt, daher die Bezeichnung des Linalols als „modification instable du rhodinol". Gleichzeitig entsteht bei dieser Behandlung mit Essigsäureanhydrid auch die i-Modifikation des Rhodinols, welche Barbier als identisch mit dem Geraniol Semmlers ansieht.

Fassen wir die Resultate Barbiers zusammen, so ergibt sich, daß er das Licareol aus dem Cayenne-Linaloëholz für chemisch identisch mit dem Coriandrol ansieht, so daß sich beide nur durch die entgegengesetzt gerichtete optische Aktivität unterscheiden; die Alkohole lassen sich nach Barbiers Ansicht durch Essigsäureanhydrid bei 150° in Licarhodol isomerisieren; diese beiden isomeren Formen unterscheiden sich aber nur durch Stereoisomerie, wie Fumar- und Maleïnsäure. Ferner hält Barbier das Linalol (Linalool Semmlers) für nicht identisch mit dem Licareol, sondern für identisch mit dem Rhodinol, dem Alkohol des Rosenöls; beide haben dieselbe chemische Konstitution, sie werden als „modification stable" und „instable" bezeichnet, beide sollen optisch aktiv sein; das Linalol (modif. instable) läßt sich durch Essigsäureanhydrid in das Rhodinol mit entgegengesetztem Drehungsvermögen (modif. stable) überführen, gleichzeitig entsteht hierbei die razemische Form des Rhodinols, welche identisch mit dem Geraniol ist.

Ehe wir auf die Erklärung dieser Anschauung eingehen, sei die Arbeit Bouchardats aus demselben Jahre 1893 (C. r. **116**, 1253) erwähnt. B. beschäftigt sich mit dem Licarhodol Barbiers, indem er es nach dessen Angaben darstellt; er kommt zu dem Resultat, daß das Licarhodol Barbiers mit dem Geraniol und das Licarhodal mit dem Citral identisch ist.

Wir wissen heute, daß diese Anschauung Bouchardats im großen und ganzen das Richtige trifft, daß die Beobachtung Barbiers der Isomerisation des Licareols eine äußerst wichtige Reaktion ist, die von Barbier zunächst nur falsch interpretiert wurde; das Licarhodol enthält neben wenig unverändertem Linalool hauptsächlich Geraniol, dem aktives Terpineol beigemengt ist. Aus der Gegenwart dieser Alkohole erklärt sich die richtige Beobachtung Barbiers, daß das Isomerisationsprodukt Licarhodol höher siedet und ein höheres spezifisches Gewicht aufweist, ferner auch die richtige Beobachtung der Polarisation, indem aus l-Linalool d-Terpineol und v. v. entsteht. Daß das Linalol (Linalool aus mexik. Linaloëöl) die unbeständige Form des Rhodinols sei, hat sich als nicht richtig herausgestellt; dagegen erkannte hier Barbier, daß das Linalol (Linalool) sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Geraniol invertiert, welches er als die razemische Form des Rhodinols ansah. Alle diese Alkohole hält Barbier für primäre, indem er sich besonders auf die Überführbarkeit in Aldehyde stützt.

Das Jahr 1893 hatte also die wichtige, aber unbewiesene Umwandlung

des Linalools in Geraniol gebracht, auch war man im allgemeinen zu der Überzeugung gelangt, daß das Linalool $C_{10}H_{18}O$ ziemlich verbreitet sein dürfte, und daß sich noch die Identität mancher vorläufig als selbständiger beschriebener Alkohole mit dem Linalool ergeben würde.

Aus dem Jahre 1894 liegt zunächst die Abhandlung SEMMLERS über Linalool vor (B. **27**, 2520), in welcher das Linalool durch Reduktion mit Natrium oder Zinkstaub in das Linaloolen $C_{10}H_{18}$ übergeführt wird.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **118**, 1208) berichten über die Konstitution des Licareols; sie oxydieren mit Bichromatlösung, erhalten dabei Aceton, einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Licarhodal), Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Ameisen- und Essigsäure und schließlich eine Methylketonsäure $C_9H_{14}O_3$. Für das Methylheptenon stellen sie die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}}$$

auf; sie ändern die Licareolformel in

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot \underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\cdot CH_3 \text{ um.}$$

Nicht ohne Schwierigkeiten läßt sich aus dieser Formel der Übergang in das Keton Methylheptenon erklären. Auch jetzt halten BARBIER und BOUVEAULT noch an der primären Alkoholnatur des Licareols fest. BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49**, 185) konstatieren ebenfalls, daß im Licarhodol BARBIERS Geraniol vorhanden ist.

Für die Identifizierung des Linalools ist das Jahr 1894 insofern wichtig, als es DOEBNER (B. **27**, 354 und 2026) gelang, das Citral, welches auch durch Oxydation aus dem Linalool entsteht, mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure zu kondensieren.

Die Kenntnis von dem Vorkommen des Linalools wird im Jahre 1894 erweitert, indem SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 57) es im französischen Thymianöl nachweisen. Durch Oxydation erhielten sie aus ihm Citral, welches durch die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert wurde. Ferner wies REYCHLER im Ylang-Ylangöl (Bl. III, **11**, 407) Linalool nach.

Mit dem Jahre 1895 tritt in der Erkenntnis der Konstitution des Linalools ein neuer Wendepunkt ein, ähnlich jenem im Jahre 1891, in welchem seine olefinische Natur nachgewiesen wurde. Es gelang nämlich TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2126) durch Abbau des Linalools unter Benutzung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel Spaltungsprodukte des Linalools zu erhalten, aus denen auf die Konstitution, welche man auch noch heute allgemein als richtig annimmt, geschlossen wurde. Bei dieser Oxydation entstehen Aceton und Lävulinsäure. Hält man diese Tatsachen mit der leichten Reduzierbarkeit durch Zinkstaub sowie mit den physikalischen Konstanten, besonders mit dem Siedepunkt, zusammen, so sprechen sie für die tertiäre Alkoholnatur des Linalools. Demnach folgerten TIEMANN und SEMMLER, daß das Citral kein direktes Oxydations-

produkt des Linalools sein könne, sondern daß es erst entstehe, nachdem das Linalool durch die anwesende Säure zu Geraniol isomerisiert sei. Aus diesem Grunde gaben sie dem Linalool folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH}\cdot CH:CH_2\,.$$

Da nun Coriandrol, Licareol, Linalool usw. dieselben Oxydationsprodukte ergaben, so konnte man nunmehr diese Alkohole als chemisch identisch ansehen, da eine Umlagerung während der Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeschlossen erschien.

In dasselbe Jahr fällt eine Arbeit von Barbier und Bouveault (C. r. **121**, 168) über den Alkohol aus mexikanischem Linaloëöl; sie isolieren den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und sprechen ihn als l-Licareol an, außerdem wollen sie in den höher siedenden Anteilen Licarhodol gefunden haben usw.; ferner konnten sie in dem Vorlauf das Methylheptenon $C_8H_{14}O$ nachweisen, welches sie als identisch mit dem von Wallach aus der Cineolsäure erhaltenen ansehen, aber als verschieden von jenem, welches sie bei der Oxydation des Linalools erhalten hatten, eine Ansicht, welche sich später als nicht richtig erwiesen hat. — Gelegentlich der Untersuchung des Bayöls konnten Power und Kleber (Pharm. Rundsch. N. Y. **13** [1895], 60) das olefinische Terpen Myrcen isolieren. Bei der Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs nach dem Bertramschen Verfahren mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ein Ester erhalten, der nach dem Verseifen einen Alkohol lieferte, der die größte Ähnlichkeit mit dem Linalool zeigte; unter anderem wurde auch bei der Oxydation Citral erhalten, charakterisiert durch die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure. Auch in der Folgezeit wurde aus verschiedenen derartigen olefinischen Terpenen, welche ev. alle mit Myrcen identisch sind, ein Alkohol erhalten, der wahrscheinlich Linalool ist. Sollte sich dieser Übergang bewahrheiten, so hätten wir eine teilweise Synthese des Linalools aus einem Kohlenwasserstoff, und zwar wäre dies, wenn wir von der Verseifung der in der Natur vorkommenden Ester absehen, die erste.

Gildemeister konnte im Jahre 1895 (Ar. **233**, 174) aus dem italienischen Limettöl Linalool abscheiden, außerdem wurde Linalylacetat in dem Öl konstatiert. Gleichfalls fand Gildemeister (Ar. **233**, 182) in dem spanischen Hopfenöl (*Origanum Smyrnaeum* L.) l-Linalool. Nicht übergehen dürfen wir die Umwandlung des d- und l-Linalools in Terpinhydrat, welche von Tiemann und Schmidt (B. **28**, 2137) ausgeführt wurde. Hiermit war die Möglichkeit auch des Übergangs in i-Terpineol angedeutet.

Am Schluß des Jahres 1895 war demnach das Linalool in seiner d- oder l-Modifikation in ca. 11 Ölen nachgewiesen, sowie seine Konstitution als tertiärer Alkohol aus den Oxydationsprodukten erschlossen, jedoch mußte die zunächst aufgestellte Formel erst noch weiter gestützt werden.

Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 84; C. **96**, I, 428) nehmen ihre Untersuchungen über die Aldehyde aus den isomeren Alkoholen $C_{10}H_{18}O$

wieder auf, nachdem sie bereits im Jahre 1895 (C. r. **121**, 1159; C. **96**, I, 375) über die Aldehyde des Lemongrasöls berichteten. Sie kommen in der letzteren Abhandlung auf Grund der Semicarbazone zu der Ansicht, daß drei olefinische Aldehyde vorhanden sind. Sie untersuchen nunmehr 1896 1. das Licareol, 2. das Licarhodol, 3. das Lemonol (Geraniol), indem sie dieselben oxydieren. Das Licareol läßt sich nicht zu seinem zugehörigen Aldehyd oxydieren, sondern isomerisiert sich zunächst zum Licarhodol, welches alsdann zu Licarhodal oxydiert wird. Letzteres ist nun gegen verd. H_2SO_4 nicht beständig, sondern verwandelt sich zum größten Teil in Lemonal (Geranial); umgekehrt läßt sich letzteres nicht in Licarhodal überführen.

Tiemann und Schmidt (B. **29**, 691) gewinnen aus dem Methylheptenon gleichfalls im Jahre 1896 unter Einwirkung von Jod und Allyljodid das Homolinalool $C_{11}H_{20}O$.

Unmittelbar darauf berichten Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 842; C. **1896**, I, 1125) über das Homolinalool und die Konstitution des Licareols und Licarhodols. Die von Tiemann und Semmler aufgestellte Linaloolformel komme nicht dem Licareol zu, sondern folgende

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot COH:CH_2$$

und für das Licarhodol geben sie an:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH:CHOH.$$

Hiernach sehen wir, daß die französischen Forscher nunmehr die primäre Alkoholnatur für das Licareol aufgeben, daß jedoch an der Existenz des Licarhodols noch festgehalten wird; vgl. auch die Arbeit von Barbier und Bouveault (Bl. **15**, 594; C. **96**, I, 1243); sie lassen Salzsäure auf Licareol, Licarhodol und Lemonol (Geraniol) einwirken, beschreiben die verschiedenen Chlorhydrate und konstatieren, daß Licarhodol ein von den andern Alkoholen verschiedener Alkohol ist.

In das Jahr 1896 fällt auch eine Abhandlung von Bertram und Gildemeister (J. pr. II, **53**, 225), in welcher sie nochmals das Vorhandensein von Geraniol im Licarhodol Barbiers nachweisen.

Dupont und Guerlain (Cr. r. **124**, 300 und C. **97**, I, 552) gelingt es 1897 in dem Basilicumöl die Anwesenheit von Linalool festzustellen.

Außerdem kommen Barbier und Léser (Bl. III, **17**, 590 und C. **97**, II, 301) nochmals auf das d-Licarhodol zurück. Die Darstellung erfolgt wiederum aus dem l-Licareol und Essigsäureanhydrid bei 150—160°. Durch Oxydation erhalten sie: Methylheptenon, Lemonal (Citral) und Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_3$. Demnach müsse dem Licarhodol, indem sie obige Formel umändern, folgende Konstitution zukommen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}:CH_2.$$

Die französischen Forscher gestehen zu, daß ihrem neuen Alkohol Licarhodol Geraniol nur beigemengt sein könne. Diese Auffassung von Barbier usw. ist zum Teil dadurch begründet, daß sich das Invertierungsprodukt des Linalools stets entgegengesetzt optisch aktiv zeigt, während doch das Ausgangsmaterial links dreht und das Geraniol Semmlers optisch inaktiv ist; es war eben noch unbekannt, daß dieses Invertierungsprodukt d-Terpineol enthält. Wir sehen demnach, daß die meiste Schwierigkeit das Licareol und Linalool usw. für identisch zu halten, auf ihrer eigentümlichen Umwandlungsfähigkeit beruht. Diese Schwierigkeiten waren 1897 noch nicht gehoben.

Erst das Jahr 1898 sollte weitere Aufklärung in dieser Streitfrage bringen. Zunächst konnte von Tiemann (B. **31**, 832) besonders das Verhalten von Phtalsäureanhydrid gegen Linalool studiert werden, indem er fand, daß auch hierbei teilweise Invertierung eintritt. Das linalylphtalsaure Natrium konnte aus dem Natriumlinaloolat und Phtalsäureanhydrid erhalten werden. — Stephan (J. pr. II, **58**, 109) konstatierte nun, daß das Linalool sich in Terpineol Smp. 35° umwandeln läßt, daß Barbiers Licarhodol: Linalool, Geraniol und d-Terpineol enthält. Ferner beobachtete er gleichzeitig den Übergang von d-Linalool in l-Terpineol, ebenso die Umwandlung des Linalools in Terpinolen durch Ameisensäure, so daß wir nunmehr das Linalool in Limonen, Terpinen und Terpinolen überführen können. Gleichzeitig gelingt auch Erdmann (B. **31**, 356) eine gleiche Aufklärung des Licarhodols, indem er ca. 15% Terpineol und ca. 85% Geraniol nachweist, ein etwa noch vorhandener neuer Alkohol müßte in äußerst geringen Mengen auftreten. — Der Nachweis des Linalools in anderen ätherischen Ölen wird von Labbé (Bl. III, **19**, 1009 und C. **1899**, I, 295) für das Thymianöl und von Hesse und Müller (B. **32**, 765) für das Jasminblütenöl geliefert.

Mit dem Jahre 1898 ist demnach die wichtige Erkenntnis zu verzeichnen, daß bei der Invertierung des Linalools Geraniol und das dem Linalool entgegengesetzt drehende Terpineol entstehen. Gleichzeitig aber gelingt auch die Überführung des Geraniols in Linalool durch Sch. u. Co. (Sch. **1898**, I, 25), indem Geraniol im Autoklaven mit Wasser auf 200° erhitzt wird. Es ist dies das zweite Mal (vgl. Myrcen → Linalool), daß wir von der Gewinnung des Linalools hören, welche nicht auf der fraktionierten Destillation eines ätherischen Öles als Ausgangsmaterial beruht. Wir müssen nachträglich hervorheben, daß das Linalool gewöhnlich bisher durch Fraktionierung ätherischer Öle, welche das freie Linalool enthalten, hergestellt wurde oder aber, daß man von den Estern ausging, welche in der Natur vorkommen; letztere Herstellung ist also nur eine Synthese untergeordneter Bedeutung; besonders läßt sich das Linalool hiernach aus dem Acetat regenerieren. Jedoch ist noch aus demselben Jahre 1898 eine andere

Synthese des Linalools zu vermerken, die von dem Geraniol ausgeht. SEMMLER konnte 1898 (vgl. B. **31**, 832) das Geraniol in das Dichlorhydrat überführen und aus diesem durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien Linalool gewinnen.

Schließlich sollte das kommende Jahr 1899 eine fünfte Synthese des Linalools bringen, indem STEPHAN (J. pr. II, **60**, 244) ebenfalls vom Geraniol ausging, und zwar die Geranylphtalestersäure mit Wasserdampf behandelte; hierbei lagert sich das Geraniol in Linalool um.

Der weitere Nachweis des Linalools sowohl in seiner d-, als auch l- und i-Modifikation in ätherischen Ölen bis zur Gegenwart geschah sehr schnell; wir werden später sehen, daß das Linalool verbreiteter ist, als man bisher annahm; es gelang SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 62) ein kristallisiertes Phenylurethan vom Smp. 65° aus dem Linalool zu erhalten. Die Entstehung dieser Verbindung ist um so wichtiger, als es das erste direkte Derivat des Linalools ist, welches sich in gut kristallisierendem Zustande abscheiden läßt.

BARBIER (C. r. **132**, 1048 und Bl. III, **25** [1901], 687) setzt die Untersuchung der olefinischen Alkohole $C_{10}H_{18}O$ fort; er zweifelt daran, daß der durch Hydratation aus dem Myrcen entstehende Alkohol $C_{10}H_{18}O$ mit dem Linalool identisch ist und nennt den Alkohol Myrcenol. BARBIER gibt diesem Alkohol dieselbe Konstitution, die TIEMANN und SEMMLER für das Linalool angenommen haben, indem er auf die Konstitution des Linalools zunächst nicht eingeht. Durch Oxydation des tertiären Myrcenols soll nach voraufgegangener Isomerisation ein dem Citral isomerer Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ entstehen, der folgende Konstitution hat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CHO.$$

Im nächsten Jahre kommt BARBIER (Bl. III, **25** [1901], 828) auf diese Konstitutionsfragen zurück, indem er das aus dem mexikanischen Linaloëholz oder aus *Licari kanali* hergestellte Linalool als ein Gemisch von natürlichem Linalool und l-Terpineol, dem noch etwas Myrcenol und ein anderer ungesättigter Körper $C_{10}H_{18}O$ beigemengt sind, ansieht. Es gelingt nach BARBIER auch nicht durch Behandlung mit Phtalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid hieraus ein einheitliches Linalool zu gewinnen, so daß wir auch reines natürliches Linalool bis jetzt nicht kennen; er schließt es ferner daraus, daß das Linalool nach der Darstellung STEPHANS aus geranylphtalestersaurem Alkali in der Tat optisch inaktiv ist. Es war BARBIER auch unmöglich aus dem linalylbernsteinsauren Natrium durch Kulturen von *Penicillium glaucum* aktives Linalool abzuspalten, was doch gelingen müßte, wenn im i-Linalool eine razemische Verbindung vorläge. BARBIER legt alsdann das Hauptgewicht auf die Oxydationsprodukte, die aus dem Linalool in gleicher Weise wie aus dem Geraniol entstehen, so daß beide Moleküle die für das Geraniol angenommene Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2OH$$

haben müssen, indem er damit diese Formel für das letztere anerkennt. Hierzu ist zu bemerken, daß die Richtigkeit dieser Annahme ausgeschlossen ist, da Geraniol bei 229°, Linalool bei 197—198° siedet. Die Schwierigkeiten sind auch zu beseitigen, wenn, wie SEMMLER zuerst wahrscheinlich gemacht hat, bei der Hydratisierung des Myrcens neben Linalool andere Alkohole entstehen; diese sind teils olefinischer (Geraniol, ev. Nerol), teils cyklischer Natur (Terpineol). Durch diese Auffassung wären die verschiedenen physikalischen Konstanten, sowie die abweichenden Oxydationsprodukte zu erklären. Es hat dieser Reaktionsverlauf auch gar nichts Auffallendes, da das bei der Hydratisierung primär entstehende Linalool bei der weiteren Einwirkung der Eisessig-Schwefelsäure ähnliche Veränderungen erleiden muß, als wenn man Linalool von Hause aus als Ausgangsmaterial nehmen würde.

Fassen wir die Isolierung und Gewinnung des Linalools zusammen, so haben wir wie beim Geraniol eine zweifache zu verzeichnen; wir scheiden einmal aus den ätherischen Ölen durch sorgfältige fraktionierte Destillation das frei vorkommende Linalool ab, indem wir oft fraktionieren; auf diese Weise läßt sich zweifellos sehr reines Linalool gewinnen, da es ätherische Öle, wie z. B. das mexikanische Linaloëöl, gibt, die fast nur aus Linalool bestehen. Daß wir es in der Tat in einer solchen Fraktion mit reinem Linalool zu tun haben, geht aus der Konstanz der physikalischen Daten hervor, besonders aus den Polarisationen, die ergeben haben, daß reines Linalool wahrscheinlich $[\alpha]_D$ = ca. $\pm$ 20° aufweist. Nun kann sich wohl bei razemischen Gemengen die Stärke der Ablenkung ändern, aber das äußerst charakteristische niedrige Volumgewicht, ferner der Brechungsexponent, sowie der niedrige Siedepunkt bleiben auch alsdann stets gleich. Diese letzteren Daten erhalten wir auch in gleichen Zahlen, wenn wir das Linalool zu reinigen versuchen; allerdings ist die Reinigung des Linalools eine äußerst schwierige. Man kann nach TIEMANN (B. **31** [1898], 832) das Natriumlinaloolat darstellen, hieraus das Acetat oder aber besser mit Phtalsäureanhydrid das linalylphtalsaure Natrium, aus welchem sich alsdann das Linalool mit gleichen Eigenschaften gewinnen läßt, wie das durch fraktionierte Destillation erhaltene.

Ein anderer Weg zur Gewinnung des Linalools geht von teilweisen Synthesen und Invertierungen aus. Wie bereits erwähnt, läßt sich aus dem Myrcen reines Linalool bisher nicht darstellen. Aus natürlich vorkommendem Linalylacetat gelingt es dagegen nach voraufgehender guter Fraktionierung desselben im Vakuum durch Verseifung ein reines Linalool zu erhalten. Die Herstellung aus dem Geraniol durch die Chloride hindurch ist nicht zu empfehlen; dagegen läßt sich aus dem Geraniol durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° und darauffolgende mehrfache Fraktionierung ein reines Produkt gewinnen; dasselbe gilt, wenn

man nach STEPHAN durch das geranylphtalestersaure Natrium in wäßriger Lösung einen Wasserdampfstrom leitet.

Es muß das Bestreben der Chemiker dahin gehen ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem es gelingt, aus einer gut kristallisierten Verbindung des Linalools, reines Linalool leicht abzuscheiden, wie z. B. aus dem Chlorcalciumgeraniol das Geraniol gewonnen wird.

Zur besseren Übersicht und schnelleren Orientierung erfolgt die Mitteilung des Vorkommens des Linalools nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet. Werfen wir zunächst einen Blick auf das Vorkommen des Linalools in den Pflanzenfamilien des natürlichen Systems, so nehmen wir wahr, daß sich das Linalool sowohl in monokotylen, als dikotylen Pflanzen findet; wir machen jedoch dieselbe Beobachtung wie beim Geraniol, daß einige Pflanzenfamilien durch den Gehalt an Linalool besonders ausgezeichnet sind. Während aber das Geraniol im Genus *Andropogon* (Gramineae) häufig auftritt, kommt hier das Linalool seltener vor. Ein gemeinsames Vorkommen der beiden Alkohole fällt besonders in der Familie der Rutaceen in verschiedenen *Citrus*ölen auf, ferner in den Burseraceen im Genus *Bursera*, ebenso sind in den Labiaten Geraniol und Linalool zu finden. Es tritt demnach die Tatsache in Erscheinung, daß Geraniol und Linalool auch in der Natur häufig gemeinschaftlich nebeneinander vorkommen; entweder entstehen beide Moleküle nebeneinander aus demselben oder ähnlichem Ausgangsmaterial oder aber die Pflanze ist imstande den Übergang der einen Verbindung in die andere zu bewirken. Diejenigen Öle, welche viel Linalool oder überhaupt olefinische Alkohole, Ketone, Aldehyde usw. enthalten, pflegen arm an cyklischen Terpenen zu sein. Es ist danach nicht ausgeschlossen, daß ev. die Entstehung der olefinischen Alkohole und der Terpene in der Pflanze, wenigstens in vielen Fällen, unabhängig voneinander vor sich geht.

Gramineae.

In der Gattung *Andropogon* ist das Linalool mit Bestimmtheit erst im Öle von *Andropogon Nardus* L. (Citronellöl) nachgewiesen worden. Gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über das Ceylon-Citronellöl konnten von SCH. u. Co. (SCH. **1899**, II, 12) neben den bereits bekannten Körpern Kampfen, Dipenten, Borneol, Geraniol und Citronellal als neu l-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol, ein leichteres und ein schwereres, rechtsdrehendes Sesquiterpen, konstatiert werden. — Hieraus ist zu erkennen, daß in den Gramineen das Linalool sehr zurücktritt gegen das Geraniol und Citral.

Moraceae.

Das Hopfenöl (*Humulus Lupulus*) ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung von Seiten CHAPMANS gewesen; das Öl enthält besonders Humulen.

Im Jahre 1903 (Soc. **83**, 505 und Pharm. Rev. **21**, 155) konnte CHAPMAN neben geringen Mengen von Dipenten ein leichtes, dem Myrcen

ähnliches Terpen auffinden; ferner wurde in den mittleren Fraktionen Linalool im freien Zustande, als auch in Esterform, wahrscheinlich als Isononylsäureester, angetroffen; vermutet wird ferner die Anwesenheit eines Geranylesters, während die höchst siedenden Fraktionen fast ausschließlich aus dem Sesquiterpen Humulen bestehen.

Aristolochiaceae.

Im kanadischen Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense* L.) haben wir die Anwesenheit von Geraniol (vgl. dasselbe) bereits angegeben. POWER (Soc. **81** [1902], 59) wies in diesem Öl auch Linalool nach, und zwar die rechtsdrehende Modifikation. Das verseifte Öl wurde fraktioniert destilliert und die Fraktion 195—203° nochmals fraktioniert. Durch Oxydation wurde nunmehr Citral erhalten, welches durch die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert wurde. Die Eigenschaften des Linalools waren folgende: Sdp.$_{768}$ = 198—202°, $d_{20/15}$ = 0,8711, α_D = + 10° 48′ (100 mm) und $[\alpha]_D$ = + 12° 4′. Hieraus geht hervor, daß wir es zweifellos mit dem seltener vorkommenden d-Linalool zu tun haben.

Anonaceae.

Gelegentlich der Erwähnung des Vorkommens des Geraniols im Ylang-Ylangöl (*Cananga odorata* Hooker und Thomson) wurde letzteres ausführlich besprochen. REYCHLER (Bl. III, **11** [1894], 407, 576 und 1045; B. **27**, 751 Ref.; B. **28**, 151 Ref.; ferner Bl. **13** [1895], 140) fand, daß unter anderen Bestandteilen l-Linalool und Geraniol vorhanden waren; für ersteres gibt er an: Sdp. 196—198°, d_{20} = 0,874, α_D = − 16° 25′. Beide Alkohole dürften teilweise frei, teilweise an Säuren gebunden vorkommen.

Lauraceae.

Das Linaloëholz von Französisch-Guyana, auch Cayenne-Linaloëholz genannt, führt bei den Eingeborenen den Namen Licari, während die Franzosen es als „Bois de rose femelle“, „Bois jaune“, „Bois de citron de Cayenne“, „Cèdre jaune“, „Copahu“ und „Bois de rose mâle“ bezeichnen. Nach MÖLLER (Pharm. Post **29** [1895], No. 46—48) soll die Stammpflanze *Ocotea caudata* Mez, eine Lauracee, sein. Demnach gehört die Stammpflanze dieses Linaloëholzes einer anderen Familie an, als jene des mexikanischen, welche eine Burseracee ist. Das ätherische Öl des Licariholzes dürfte zuerst von MORIN (C. r. **92** [1881], 998 und **94** [1882], 733, sowie A. ch. **25** [1882], 427) untersucht worden sein, indem er darin einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ als Hauptbestandteil nachwies und ihn Licareol nannte. SEMMLER (B. **24** [1891], 207) konstatierte im mexikanischen Öle ebenfalls $C_{10}H_{18}O$ und nannte diesen Alkohol Linalool. Zuerst glaubte BARBIER, daß beide Alkohole verschieden seien, späterhin sprach er sich für die Identität beider aus (C. r. **121** [1895], 168). SCH. u. CO. (SCH.

1892, I, 24 und **1894**, II, 35) wiesen im Linaloëöl Methylheptenon und Geraniol nach. Nach BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **121**, 168) finden sich außerdem 3 % Sesquiterpene, 0,1 ‰ eines zweiatomigen und 0,1 ‰ eines vieratomigen Terpens. Aus dem Jahre 1901 liegt eine Untersuchung des Cayenne-Linaloëöls von THEULIER vor (Rev. génér. de ch. pure et appl. **3** [1900], 262). Er konstatiert, daß fast das ganze Öl aus l-Linalool besteht und daß es weder Methylheptenon, noch Geraniol, noch Terpineol enthält; demnach kommen diese Bestandteile nur in dem mexikanischen Linaloëholzöl vor. SCH. u. Co. (SCH. **1900**, II, 42) hatten Linaloëöl verseift und hierbei gefunden, daß in dem Linaloëöl ca. 90,0 % l-Linalool, 6,5 % d-Terpineol und 3,5 % Geraniol enthalten sind, natürlich teilweise als Ester gebunden.

Außer in dem Genus *Ocotea* ist das Linalool in *Cinnamomum*arten nachgewiesen worden. Vom Zimtöl (*Cinnamomum ceylanicum*) nahm man bis zum Jahre 1902 an, daß in ihm als Hauptbestandteil Zimtaldehyd, daneben nur noch Eugenol und Phellandren vorkommen. SCH. u. Co. unterwarfen das Öl einer erneuten ausführlichen Untersuchung (SCH. **1902**, I, 65). Sie konstatierten, daß sich in demselben Methyl-n-Amylketon, Furfurol, Pinen, Phellandren, Cymol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Hydrozimtaldehyd, Cuminaldehyd, Linalool, Linalylisobutyrat, Eugenol und Caryophyllen finden, so daß sich mit dem Zimtaldehyd 14 Bestandteile dieses Öles ergeben. Dem Nachweis des Linalools ging sorgfältige Fraktionierung im Vakuum voraus, alsdann wurde die Fraktion $Sdp._{6-7} = 80—92°$ für sich im Vakuum, schließlich bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Anteile 195—205° zeigten den Geruch nach Linalool und wurden mit Chromsäuremischung in der Kälte oxydiert; es wurde ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ erhalten, der durch die bei 197° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure als Citral identifiziert wurde. Das Volumgewicht der Fraktion 195—205° war 0,8772; Pol. = − 8°32′.

Auch das Zimtblätteröl ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung gewesen; es wird ebenfalls von *Cinnamomum ceylanicum* geliefert. Schon STENHOUSE (A. **95** [1855], 103) hatte gefunden, daß in ihm 70 bis 90 % Eugenol vorkommen. SCHAER (Ar. **220** [1882], 492) bestätigte diese Verhältnisse. SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 45 und **1892**, II, 47) konnten 0,1 % Zimtaldehyd konstatieren. WEBER (Ar. **230** [1892], 232) schließlich fand Safrol, Benzaldehyd und Benzoesäure auf. Gelegentlich einer erneuten Untersuchung konnten SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 86) Linalool nachweisen, indem sie zuerst das Eugenol entfernten und aldann fraktioniert destillierten. Wahrscheinlich befinden sich in den ersten Anteilen Terpene und Benzaldehyd. Die Fraktion $Sdp._9 = 71—90°$ war linksdrehend, roch linaloolartig und ergab bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral, welches bei 227—232° siedete und Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198° ergab.

Die Species *Cinnamomum pedatinervium* wächst auf den Fidschiinseln; wird die gepulverte Rinde der Pflanzen mit Wasserdampf destilliert, so liefert sie 0,92 % eines gelblich-braunen Öles; GOULDING (Diss. London

1903) hat es näher untersucht. Die Untersuchung ergab, daß als Hauptbestandteil ca. 50 % Safrol, ca. 30 % Linalool, 10—20 % unbekannte Terpene, 1 % Eugenol und ca. 3 % Eugenolmethyläther in dem Öle enthalten sind. Das Linalool wurde durch Oxydation mit Chromsäure, welche Citral ergab, nachgewiesen, letzteres durch die Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert.

Auch das Öl des japanischen Zimtrindenbaums (*Cinnamomum Loureirii* Nees, dessen Blätter und junge Zweige 0,2 % Öl liefern, untersuchten Sch. u. Co. Sie fanden (Sch. **1904**, II, 100), daß das Öl ca. 27 % Aldehyde und zwar größtenteils Citral enthält, an nichtaldehydischen Bestandteilen ergaben sich ca. 40 % Linalool, außerdem Cineol. Auch dieses Öl unterscheidet sich demnach von dem Wurzelrindenöl desselben Baumes, welches Shimoyama (G. u. H. S. 509) untersuchte; er wies in ihm Zimtaldehyd nach.

Der Sassafrasbaum (*Sassafras officinale* Nees) liefert aus dem Holz jüngerer Stämme, sowie aus dem Wurzelholz, besonders aber aus der Wurzelrinde ein ätherisches Öl, welches als Hauptbestandteil das Safrol enthält. Aber auch aus den Blättern ist von Power und Kleber (Pharm. Rev. **14** [1896], 103) zu 0,028 % ein sehr angenehm nach Citronen riechendes Öl dargestellt worden. Wie früher erwähnt, enthält dies Öl Pinen und Myrcen, als drittes Terpen Phellandren. Außerdem ist an Kohlenwasserstoffen ein Paraffin vom Smp. 58° und ein Sesquiterpen konstatiert. Ferner konnte Citral abgeschieden werden, ebenso Linalool und Geraniol. Diese beiden Alkohole sind sowohl frei, wie als Acetate und Isovalerianate vorhanden. Nach der Verseifung fand fraktionierte Destillation statt; in den um 200° siedenden Anteilen wurde Linalool nachgewiesen.

Rosaceae.

Das Rosenöl gehört zu den kompliziertest zusammengesetzten Ölen. Als Hauptbestandteil lernten wir schon früher das Geraniol, sowie l-Citronellol kennen, ebenso das Stearopten. Sch. u. Co. (Sch. **1900**, II, 57) konnten den n-Nonylaldehyd, das Citral, das l-Linalool, den n-Phenyläthylalkohol und das l-Citronellol im deutschen Rosenöl nachweisen, außerdem finden sich in geringen Mengen noch andere Bestandteile. Durch sorgfältiges Fraktionieren wurde eine Fraktion erhalten, die unter 756 mm bei 197—200° siedete, $d_{15} = 0{,}871$, Pol. $= -7°30'$ bei 22°; durch Oxydation ergab sich daraus Citral, das durch die bei 197—199° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure charakterisiert wurde.

Leguminosae.

Im Cassieöl (herstammend von *Acacia*arten, vgl. Geraniol) konnten Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 16 und **1903**, II, 14) die Anwesenheit von Linalool wahrscheinlich machen.

Geraniaceae.

Das Réuniongeraniumöl (von Varietäten des *Pelargonium odoratissimum*) enthält als Hauptbestandteil Geraniol und Citronellol (vgl. diese). FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 788) hatten ferner Menthon nachgewiesen und Linalool vermutet, so daß 1904 in diesem Öle bekannt sind: Geraniol, Citronellol, Menthon, Tiglinsäure, Fettsäuren und ein Paraffin vom Smp. 63°. SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 51) fanden neuerdings noch Amylalkohol, Pinen und Phellandren und wiesen Linalool mit Schärfe nach, indem sie fraktionierten und dann vom Menthon trennten. $Sdp._{760} = 198—200°$ und $Sdp._5 = 68—70°$, $d_{15} = 0{,}872$, $n_{D_{20}} = 1{,}4619$, $\alpha_D = -1° 40'$; mit Carbanil wurde das von WALBAUM und HÜTHIG zuerst erhaltene und bei 65—66° schmelzende Linalylphenylurethan gewonnen, außerdem entstand bei der Oxydation Citral.

Rutaceae.

Das Bergamottöl (*Citrus Bergamia* Risso) wurde frühzeitig untersucht. Terpene stellten in ihm SOUBEIRAN und CAPITAINE (A. **35** [1840], 313) und WALLACH (A. **227** [1884], 290) fest, welcher d-Limonen konstatierte, ev. auch Dipenten. Als wichtigste Bestandteile fanden SEMMLER und TIEMANN (B. **25** [1892], 1182) das essigsaure Linalool und freies Linalool; der gleichzeitige Nachweis dieser Körper erfolgte durch BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45** [1892], 602). Es war dies das erste Öl neben dem Lavendelöl, in welchem man auf das bis dahin nur aus den Linaloëölen gewonnene Linalool stieß. In der Folgezeit sollte das Linalool auch noch in anderen *Citrus*ölen konstatiert werden.

Das Petitgrainöl (gewonnen aus den Blättern, jungen Zweigen und Früchten von *Citrus Bigaradia* Risso) enthält (SEMMLER und TIEMANN B. **25**, 1180) hauptsächlich Linalylacetat, ferner Limonen, Geraniol, letzteres sowohl frei, als auch als Acetat. SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 65) untersuchten das Paraguay-Petitgrainöl und konstatierten in ihm Furfurol, l-Limonen (?), l-Kampfen (?), Dipenten, einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (l-Linalool), d-Terpineol Smp. 35°, Geraniol, Geranylacetat, sowie Spuren eines basischen Körpers (vgl. Geraniol). Das Öl wurde sorgfältig fraktioniert, dann verseift. Aus der Fraktion $Sdp._{7-8} = 63{,}5—76°$ wurde ein Phenylurethan vom Smp. 65° erhalten, welches sich als Derivat des Linalools erwies und damit zum ersten Male erhalten wurde.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) wurden von UMNEY und SWINTON (Pharm. J. **61** [1898], 196 und 370), Linalool und Geraniol nachgewiesen; sie konnten aus einem Palermo-Citronenöl durch fraktionierte Destillation nach Verseifung Linalool und Geraniol gewinnen, welche demnach ev. frei und als Ester vorkommen. Das Linalool zeigte folgende Eigenschaften: $d = 0{,}876$, $\alpha_D = -16°$.

Das Limettöl wurde von GILDEMEISTER (Ar. **233** [1895], 174) näher untersucht. Man unterscheidet verschiedene Limettöle, das westindische (*Citrus medica* L. *var. acida* Brandis), welches, wenn es durch Pressung

gewonnen wird, hauptsächlich Citral enthält, ferner das italienische Limettöl (*Citrus Limetta* Risso). Mit der Zusammensetzung des letzteren hat sich GILDEMEISTER beschäftigt; von ihm wurden darin d-Limonen, 26,3 % Linalylacetat, außerdem freies Linalool nachgewiesen. Das Linalool zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp._{13} = 88,3—89,5°$, $d = 0,870$, $[\alpha]_D = -20° 7'$, hiernach haben wir es mit einem äußerst stark linksdrehenden Linalool zu tun; identifiziert wurde dieser Alkohol durch die Überführung in Citral.

Das Mandarinenöl (*Citrus madurensis* Loureiro) wird aus den Schalen der Früchte gewonnen. Man unterscheidet von diesem aus der Schale gewonnenen Öl das aus den Mandarinenblättern hergestellte. Von dem ersteren geben SCH. u. Co. (SCH. **1901**, II, 35) an, daß in ihm außer dem Methylester der Methylanthranilsäure hauptsächlich d-Limonen enthalten ist, außerdem kleinere Mengen von Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool und Terpineol.

In dem ätherischen Öl der Blüten von *Citrus Bigaradia* Risso, welches wir beim Geraniol erwähnt haben, ist verschiedentlich außer anderen Verbindungen auch das Linalool konstatiert worden. TIEMANN und SEMMLER (B. **26** [1893], 2711) konnten als Bestandteil des Neroliöls unter anderem auch das Linalool angeben, welches sie vorläufig als nicht ganz identisch mit dem Linalool ansprachen, um die volle Identität später nachzuweisen. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66** [1902], 481) bestätigten ebenfalls das Vorkommen des Linalools im Neroliöl. SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 52) bringen eine Untersuchung des Orangenblütenextraktöls; sie stellen fest, daß in ihm ca. 15 % Anthranilsäuremethylester vorkommen, ferner Spuren von Benzaldehyd, als Hauptbestandteil außerdem l-Linalool, sowie Linalylacetat, ein nikotinartig riechender basischer Körper, Phenyläthylalkohol, Geraniol, Phenylessigsäurenitril, Indol, eine stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 159°, Jasmon und ein Sesquiterpenalkohol. Das l-Linalool wurde in einer Fraktion $Sdp._5 = 70—72°$ charakterisiert; Eig.: Sdp. = 197—198°, $d_{15} = 0,8735$, $\alpha_D = -9° 8'$; mit Phenylisocyanat wurde das Phenylurethan vom Smp. 65° erhalten, durch Oxydation mit Chromsäure entstand Citral, schließlich trat beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Ameisensäure die für einige Terpenalkohole charakteristische Wasserabspaltung ein (vgl. auch B. **32**, 778 und 2619).

Das süße Orangenblütenöl, auch Néroli Portugal oder süßes Pomeranzenblütenöl genannt, wird aus den Blüten der süßen Pomeranze gewonnen; dieses Öl wird sehr häufig verfälscht. THEULIER (Bl. III, **27** [1902], 278) untersuchte es näher, konstatierte einen Estergehalt von 6,35 %, ein Paraffin vom Smp. 55°, einen Sdp. von 160—233°, er wies d-Kampfen, d-Limonen und -Linalool nach; letzteres wurde durch die Oxydation zu Citral, welches seinerseits die bei 198,5° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure gab, identifiziert.

Es liegt ferner von UMNEY und BENNETT eine Untersuchung eines Öles vor (Pharm. Journ. **72** [1904], 217), welches wahrscheinlich aus den

Blättern und Blüten der bitteren Orange destilliert war; sie ergab l-Pinen und Dipenten, Linalool, Geraniol, Geranylacetat und ev. Terpineol.

Die süße Pomeranze enthält in ihren Schalen ein Öl, in welchem von PARRY (Chem. und Drugg. **56** [1900], 462 und 722) Anthranilsäuremethylester, Citral, Linalool, Buttersäureester usw. aufgefunden wurden. In dem Laboratorium von SCH. u. Co. (SCH. **1900**, II, 26) erfolgte eine recht ausführliche Untersuchung (vgl. auch STEPHAN, J. pr. II, **62**, 523), welche ergab: Decylaldehyd, d-Linalool, d-Terpineol, Nonylalkohol und veresterte Caprylsäure. WALLACH (A. **227** [1884], 289) hatte mindestens 90 % d-Limonen nachgewiesen. Vgl. ferner die Arbeiten von VÖLCKEL (A. **39** [1841], 120), WRIGHT und PIESSE (Chem. N. **24** [1871], 147), SEMMLER (B. **24** [1891], 202), FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 361). STEPHAN gibt an, daß 96 % Terpene, 1 % sauerstoffhaltige Verbindungen und 3 % wachsartiger Rückstand vorhanden sind, indem die sauerstoffhaltigen Verbindungen aus 5,7 % n-Decylaldehyd, 8,5 % Caprylsäureester, 7,0 % Nonylalkohol, 39,4 % d-Terpineol und 39,4 % d-Linalool bestehen. STEPHAN konnte den Nachweis des Linalools führen, indem er mit Phtalsäureanhydrid behandelte; Linalool läßt sich damit nicht verestern, er fraktionierte diese nicht veresterten Anteile. Es wurden folgende Daten erhalten: $d_{15} = 0{,}869$, Pol. $[\alpha]_{D_{20}} = +19^{\circ}\,18'$, Sdp.$_{760} = 198-200^{\circ}$, Sdp.$_{12} = 86^{\circ}$, $n_{D_{15}} = 1{,}46438$. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstand Citral; als Beweis für die Anwesenheit der rechtsdrehenden Modifikation des Linalools wurde die Überführung mit konz. Ameisensäure in l-Terpineol angesehen.

Gleichfalls zu den Rutaceen gehört das Genus *Xanthoxylum*; *X. alatum* Roxb. und *X. acanthopodium* D. C. liefern Früchte, die als Wartara-Früchte im Handel erscheinen. Letztere geben ein Öl, welches von SCH. u. Co. (SCH. **1900**, I, 50) untersucht wurde; es ergab sich, daß es Dipenten und d-Linalool enthielt. In einer späteren Abhandlung (SCH. **1901**, I, 62) konnte außerdem Zimtsäuremethylester als vorhanden angegeben werden. Das Linalool wurde durch fraktionierte Destillation nachgewiesen, es zeigte folgende Eigenschaften: $d = 0{,}868$, Pol. $+14^{\circ}\,20'$, Sdp.$_{14} = 78^{\circ}$, die Identität mit d-Linalool wurde durch die Überführung in Citral und in l-Terpineol bestätigt (J. pr. **58** [1898], 119).

Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. ist Gegenstand einer Untersuchung seitens BAKERS und SMITHS (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **33** [1899], 163) gewesen; das Öl siedete hauptsächlich zwischen 165 und 255°. Es wurde l-Pinen nachgewiesen, wahrscheinlich ist auch Linalool zugegen.

Burseraceae.

Das mexikanische Linaloëöl wird wahrscheinlich von *Bursera Delpechiana* Poiss. und wahrscheinlich auch von *Bursera Aloexylon* Engler geliefert. SEMMLER (B. **24** [1891], 207) stellte fest, daß das Öl hauptsächlich aus l-Linalool besteht. SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 24 und **1894**, II, 35) fanden Methylheptenon und Geraniol (vgl. oben Lauraceae). Das Linalool

wird aus diesem Öl in sehr reinem Zustande durch fraktionierte Destillation erhalten, da es fast vollständig aus diesem Alkohol besteht. Das Linaloëöl kommt auch (vgl. Sch. **1904**, II, 56) rechtsdrehend vor, es enthielt in einem Falle mindestens 65 % d-Linalool von folgenden Eigenschaften: $d_{15} = 0{,}8701$, $\alpha_D = +11^0\,15'$, $n_{D_{20}} = 1{,}46209$. Das Phenylurethan schmolz bei 65° und drehte in 10 %iger alkoholischer Lösung $+1^0\,16'$, woraus ebenfalls folgt, daß d-Linalool vorliegt; ferner wurde durch Oxydation Citral erhalten.

Myrtaceae.

Einige Cajeputöle (*Melaleuca* spec. aus Südaustralien) untersuchten Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 100), wobei sie unter anderem ein Öl erhielten, welches folgende Eigenschaften zeigte: $d_{15} = 0{,}8854$, $\alpha_D = +9^0\,7'$, besitzt sehr angenehm korianderähnlichen Geruch; wahrscheinlich enthält das Öl Linalool.

Umbelliferae.

Das Corianderöl (*Coriandrum sativum* L.) findet sich bereits im 16. Jahrhundert in den Spezereitaxen verschiedener Städte ausgeführt. Hasse (Crells Annal. **1785**, I, 422), Trommsdorff (Ar. d. Pharm. **52** [1835], 114), Kawalier (A. **84** [1852], 351 und J. pr. **58** [1853], 226) bringen einige Notizen über die Zusammensetzung des Öles. Die Analysen, die letzterer Forscher vom Hauptbestandteil gemacht hat, stimmen auf $C_{10}H_{18}O$. Zu demselben Resultat kommt Grosser (B. **14** [1881], 2485). Semmler (B. **24**, 206) und Barbier (Bl. III, **9**, 914) stellen die Beziehungen des rechtsdrehenden Coriandrols $C_{10}H_{18}O$ zum Linalool fest. Das d-Linalool (Coriandrol) wird durch fraktionierte Destillation aus dem Öl abgeschieden und zur Identifizierung in Citral übergeführt. Auch d-Pinen (Sch. **1892**, I, 11) enthält das Corianderöl zu ca. 5 %. Die Verbindung, welche den spezifischen Corianderölgeruch hervorruft, ist noch unbekannt.

Oleaceae.

Das Jasminblütenöl (*Jasminum grandiflorum* L.) wurde von Verley (C. r. **128** [1899], 314 und Bl. III, **21** [1899], 226) untersucht. Hesse und Müller (B. **32** [1899], 565, 765 und 2619) konnten die Resultate dieses Forschers nicht bestätigen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß in dem ätherischen Jasminblütenöl 3,0 % Jasmon $C_{11}H_{16}O$, 2,5 % Indol C_8H_7N, 0,5 % Anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_2N$, 65 % Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$, 7,5 % Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$, 6 % Benzylalkohol C_7H_8O, 15,5 % Linalool $C_{10}H_{18}O$ vorhanden sind. Die Anwesenheit des Linalools in der d-Modifikation wurde durch den Siedepunkt und durch die Überführung in l-Terpineol wahrscheinlich gemacht.

Labiatae.

Das Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) ist sowohl als französisches, als auch als englisches mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Semmler und Tiemann (B. **25** [1892], 1186) und gleichzeitig Bertram

und WALBAUM (J. pr. II, **45** [1892], 519) stellen die Anwesenheit von Linalool und Linalylacetat in diesem Öl fest, und zwar findet ersteres sich in seiner linksdrehenden Modifikation; es wurde durch fraktionierte Destillation abgeschieden und durch Oxydation in Citral übergeführt.

Im Spiköl (*Lavandula Spica* D. C.) war von BOUCHARDAT (C. r. **117** [1893], 1094) das Vorkommen von Geraniol wahrscheinlich gemacht worden. Außerdem fand sich d-Kampfen, d-Kampfer, d-Borneol, l-Linalool usw., ev. auch Terpineol sowie die Ester dieser Alkohole. Das Linalool wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geranylacetat übergeführt, Sdp. 198—199°, $\alpha_D = -16° 44'$.

Salvia Sclarea L., der Muskateller Salbei, liefert in seinem frischen blühenden Kraut ein ätherisches Öl, welches nach der Verdunstung auffallend an Ambra erinnernd riecht (SCH. **1894**, II, 38); Volumgew. $d = 0{,}928$, Pol. $= -24° 1'$; riecht ausgesprochen lavendelartig und besitzt die hohe Verseifungszahl 144, woraus sich der Gehalt von 50,4 % Linalylacetat berechnet. Außer diesem Vorkommen als Ester dürfte sich das Linalool auch in freiem Zustande in diesem Öl finden.

Das Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.) ist seit langer Zeit bekannt; im 16. Jahrhundert finden wir es in vielen Arzneibüchern aufgeführt. Das Thymol, auch Thymiankampfer genannt, wurde bereits 1719 von NAUMANN und 1754 von CARTHEUSER beobachtet; LALLEMAND (C. r. **37**, 498) gab ihm im Jahre 1853 den Namen Thymol. Im Jahre 1894 (SCH. **1894**, II, 57) konnten SCH. u. Co. nachweisen, daß sich in den um 200° siedenden Fraktionen wahrscheinlich Linalool befindet, da bei der Oxydation mit Chromsäure Citral erhalten wurde. LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 1009) fand ebenfalls Linalool und identifizierte es dadurch, daß er diesen Alkohol durch Invertierung in Geraniol überführte, letzteres durch das geranylphtalsaure Silber vom Smp. 133° charakterisierte.

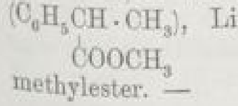
Origanum smyrnaeum L. liefert ein Öl, welches Gegenstand der Untersuchung von seiten GILDEMEISTERS (Ar. **233** [1895], 182) war. Es wurde sehr viel Carvacrol gefunden, außerdem als wesentlicher Bestandteil l-Linalool, ferner Cymol. Das l-Linalool wurde durch fraktionierte Destillation erhalten, Sdp. 198—199°, $d = 0{,}870$, $\alpha_D = -15° 56'$; bei der Oxydation ergab sich Citral, Smp. der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure 198—199°.

Das Basilicumöl (*Ocimum Basilicum* L.) ist ebenfalls eins der am längsten bekannten Öle. Die Zusammensetzung dieses Öles scheint je nach der Herkunft etwas verschieden zu sein. Im französischen Basilicumöl fanden DUPONT und GUERLAIN (C. r. **124** [1897], 300 und Bl. III, **19** [1896], 151) als Hauptbestandteile: Methylchavicol und Linalool. Die Fraktion 195—200° macht 60 % des Öles aus, $d_{15} = 0{,}8552$, $[\alpha]_D = -14° 13'$, der Alkohol wird in Geraniol übergeführt, es liegt demnach l-Linalool vor. Im Réunion-Basilicumöl konnte kein Linalool nachgewiesen werden, dagegen machten BERTRAM und WALBAUM die Gegenwart dieses Alkohols im deutschen Basilicumöl wahrscheinlich (Ar. **235** [1897], 176); dagegen konnten sie im Réunion-Basilicumöl kein Linalool konstatieren.

Das Krauseminzöl wird vorzüglich in Deutschland, Rußland und Amerika gewonnen. *Mentha crispa* L., *M. aquatica* L., *M. viridis* L. und *M. silvestris* L. liefern ätherische Öle, welche auch teilweise den Namen Grünminzöl usw. führen. Inwieweit diese Pflanzen Spezies oder Varietäten sind, wird an anderer Stelle erörtert werden. Ein wichtiger Bestandteil dieser Öle ist das Carvon, und zwar findet es sich in ihnen in der linksdrehenden Modifikation; vgl. die Arbeiten von Kane (A. **32** [1839], 286), ferner Gladstone (Soc. **25** [1872], 1 bzw. J. **1872**, 816), ferner Flückiger (B. **9** [1876], 473), Beyer (Ar. **221** [1883], 283), Kremers und Schreiner (Pharm. Rev. **14** [1896], 244). Nach Power enthält das Öl außerdem l-Limonen und wahrscheinlich l-Pinen. Das russische Krauseminzöl unterscheidet sich von dem deutschen und amerikanischen durch ein niedriges spezifisches Gewicht und durch geringe optische Drehung; es wurde wissenschaftlich im Jahre 1898 untersucht (Sch. **1898**, I, 28). Es konnte festgestellt werden, daß das Öl 5—10 % l-Carvon, 50—60 % l-Linalool, 20 % Cineol und l-Limonen enthält. Zur Isolierung der einzelnen Bestandteile wurde fraktioniert destilliert und schließlich eine Fraktion vom $\text{Sdp.}_{14} = 90—94^\circ$ erhalten; Siedepunkt bei gew. Druck = 196—200°, Pol. bei $17^\circ = -17^\circ 37'$. Zum Nachweis des Linalools wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und das entstandene Citral durch die bei 197° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure charakterisiert.

Rubiaceae.

Die Gattung *Gardenia* liefert ein sehr angenehm riechendes Öl, das gewöhnlich nach dem Mazerationsverfahren gewonnen wird. E. Parone (Boll. Chim. Farm. **41**, 489 bzw. C. **1902**, II, 703) untersuchte dieses Öl, welches nach seinen Angaben folgende Eigenschaften besitzt: $d_{20,5} = 1{,}009$, Pol. $[\alpha]_D = +1^\circ{,}470$ (20° Temp. und 50 mm Rohr). Zu sieden beginnt das Öl bei 204°; bei einem Druck von 12—15 mm geht es zwischen 84 und 150° über; es wurden in dem Öl nachgewiesen: Benzylacetat, Styrolylacetat $(C_6H_5\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_3)$, Linalool, Linalylacetat, Terpineol und Anthranilsäuremethylester. —



$$(C_6H_5\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_3)$$

Aus diesem Vorkommen des Linalools in der Natur ergibt sich einmal, daß sich hauptsächlich die l-Modifikation in den ätherischen Ölen findet, daß dagegen d-Linalool weniger vertreten ist, indem wir letztere Form im Corianderöl, süßen Pomeranzenöl, süßen Orangenblütenöl, kanadischen Schlangenwurzelöl, Wartaraöl und auch in einigen Linaloëölen antreffen; jedoch ist in Betracht zu ziehen, daß auch bei den übrigen Vorkommen des Linalools wahrscheinlich viel razemische Form vorhanden ist, da das Drehungsvermögen stark wechselt. Oft hat man sich gescheut die Identität einiger hier in Betracht kommender Alkohole mit dem Linalool auszusprechen, weil besonders der Geruch verschieden war, so z. B. beim Corianderöl, doch hat das Linalool die Eigenschaft, daß sein Geruch durch geringe Beimengungen verändert wird.

Der Hauptlieferant des Linalools dürfte nach wie vor das Linaloëöl selbst sein, während dieser Alkohol in den meisten anderen Ölen mehr oder weniger zurücktritt; sehr reich an Linalool sahen wir das russische Krauseminzöl und das Corianderöl, während im Lavendel- und Bergamottöl besonders das Acetat des Linalools in den Vordergrund tritt.

Physik. Eig. des Linalools. Bei den Angaben der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Linalools ist es wichtig, sich zu vergegenwärtigen, daß wir es immer mit einem Beobachtungsmaterial zu tun haben, welches nur durch fraktionierte Destillation gereinigt werden konnte; allenfalls geschah die Darstellung aus dem Acetat, welches sich seinerseits in verhältnismäßig reinem Zustande aus ätherischen Ölen gewinnen läßt, während es durch Synthese schwierig rein erhalten werden kann.

Morin (C. r. **92**, 998 bzw. J. **1881**, 1026) gibt an: Sdp. 198°, $d_{15} = 0{,}868$, Pol. $-19°$ (Licariöl).

Semmler (B. **24** [1891], 207) findet (mexikanisches Linaloëöl als Ausgangsmaterial): $d_{20} = 0{,}8702$, $n_D = 1{,}4695$, Pol. links, M. R. = 49,33, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\overline{|}$ = 48,94. Derselbe Forscher gibt daselbst für Coriandrol an: $d_{20} = 0{,}8679$, $n_{D_{20}} = 1{,}4652$, Pol. rechts, M.R. = 49,07, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\overline{|}$ = 48,94. Grosser findet für das Corianderöl (B. **14** [1881], 2486): $n_D = 1{,}464$, $d_{15} = 0{,}8719$. Semmler und Tiemann (B. **25** [1892], 1183) ermitteln für Linalool aus Bergamottöl $d_{20} = 0{,}8712$, Pol. $-8°50'$, $n_D = 1{,}4641$; für Linalool aus Lavendelöl: $d_{20} = 0{,}8672$, $n_D = 1{,}4651$, Pol. $-9°10'$.

In demselben Jahre finden Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45**, 590) für Linalool aus Lavendelöl Sdp. = 197—199°, $d_{15} = 0{,}8725$, $n_D = 1{,}4640$, Pol. $-10°35'$; für Bergamottlinalool Sdp. = 197—199°, $d_{15} = 0{,}872$, $n_D = 1{,}4629$, Pol. $-16°$. Dieselben Forscher geben für ein Linalool aus mexikanischem Linaloëöl an: Sdp. 197—200°, $d_{15} = 0{,}877$, $n_D = 1{,}4630$, Pol. $-2°$.

Barbier (C. r. **114** [1892], 674 und C. **1892**, I, 714) findet für Licarilinalool: Sdp. = 199—200°, $d_0 = 0{,}8819$, $d_{15} = 0{,}8662$, $[\alpha]_D = -18°21'$, $n_r = 1{,}4635$.

Barbier (Bl. III, **9** [1893], 914) ermittelt folgende Daten für das Coriandrol (d-Linalool): $Sdp._{15} = 93—94°$, $d_0 = 0{,}8820$, $n_{645} = 1{,}4641$ und $n_{452{,}6} = 1{,}4781$, $[\alpha]_D = +15°1'$.

Reychler (Bl. III, **11** [1894], 407, 576 und 1045) fand für Linalool aus Ylang-Ylangöl: Sdp. 196—198°, $d_{20} = 0{,}874$, $\alpha_D = -16°25'$.

Tiemann (B. **31**, [1898], 834) gibt für besonders gereinigtes Linalool an: $Sdp._{14} = 86—87°$, $d_{20} = 0{,}8662$, $n_D = 1{,}46108$, $[\alpha]_D = -19°37'$.

Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **66**, 493) finden für Linalool aus Orangenblütenöl: $Sdp._{738} = 197—197{,}7°$, $Sdp._{25} = 97—98°$, $d_{15} = 0{,}865—0{,}866$.

Für Linalool aus Neroliöl liegen Daten von Sch. u. Co. (Sch. **1903**, II, 54) vor (Orangenblütenextraktöl): Sdp. = 197—198°, $d_{15} = 0{,}8735$, $\alpha_D = -9°8'$.

Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 51) können aus dem Réuniongeraniumöl ein Linalool mit folgenden Eigenschaften isolieren: $Sdp._5 = 68—70°$, $Sdp._{760} = 198—200°$, $d_{15} = 0{,}872$, $n_{D_{20}} = 1{,}4619$, $\alpha_D = -1°40'$.

Gelegentlich der Untersuchung des süßen Pomeranzenöls fanden Sch. u. Co. (Sch. **1900**, II, 27) für das Linalool dieser Herkunft: $d_{15} = 0{,}869$, Pol. bei $20^0 = +16^0 55'$, $n_{D_{20}} = 1{,}46219$, Sdp.$_{760} = 198—200^0$, Sdp.$_{12} = 86^0$.

Ebenfalls für d-Linalool, jedoch aus kanadischem Schlangenwurzelöl, fand Power (Soc. **81** [1902], 59): Sdp.$_{768} = 198—202^0$, $d_{15/15} = 0{,}8711$ $\alpha_D = +10^0 48'$ (100 mm Rohr), $[\alpha]_D = +12^0 4'$.

Ferner finden wir für ein Linalool aus mexikanischem Linaloeöl (Sch. **1902**, II, 67): Sdp.$_9 = 81{,}5—82^0$, bei gew. Druck $196—199^0$, $d = 0{,}8715$, Pol. $= -14^0 7'$.

Linalool aus Rosenöl ergab (Sch. **1900**, II, 57): Sdp.$_{756} = 197$ bis 200^0, $d_{15} = 0{,}871$, Pol. $= -7^0 30'$ bei 22^0.

Für das Linalool, gewonnen aus Geraniol durch Erhitzen mit Wasser auf 200^0, erhielten Sch. u. Co. (Sch. **1898**, I, 25): Sdp.$_{753} = 198—200^0$, Sdp.$_{10} = 80—81^0$, $d_{15} = 0{,}877$.

Gildemeister gibt für d-Linalool an (Ar. **233** [1895], 179): Sdp.$_{12} = 85—86^0$, $d_{17{,}5} = 0{,}8726$, $n_D = 1{,}46455$.

Derselbe Forscher findet für Linalool aus Limettöl (Ar. **233**, 179): Sdp.$_{13} = 88{,}3—89{,}5^0$, $d_{20} = 0{,}870$, $[\alpha]_D = -20^0 7'$; $n_{D_{15}} = 1{,}4662$.

Stephan (J. pr. II, **62** [1900], 523) findet für Linalool aus dem süßen Pomeranzenschalenöl: Sdp. $= 198—200^0$, Sdp.$_{12} = 86^0$, $n_{D_{15}} = 1{,}46438$, Pol. $[\alpha]_D = +19^0 18'$.

Stephan (J. pr. II, **58** [1898], 110) gibt für Linalool an: $d_{15} = 0{,}870$ bis $0{,}875$, Pol. bis -17^0, $n_{D_{20}} = 1{,}4630—1{,}4690$, Sdp.$_{760} = 197—199^0$, Sdp.$_{10} = 85—87^0$.

Derselbe Forscher wandelt Geraniol in Linalool durch das geranylphtalestersaure Natrium hindurch um; es ergibt sich für dieses Linalool: $d_{15} = 0{,}870$, $\alpha_D = \pm 0$, Sdp.$_{760} = 197—199^0$, Sdp.$_{15} = 89—91^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}46270$.

Schließlich seien die Daten für Coriandrol erwähnt, welche Schmidt (B. **31** [1898], 834) festgestellt hat: Sdp.$_{12} = 85—86^0$, $d_{17{,}5} = 0{,}8726$, $n_D = 1{,}46455$, M. R. gef. 48,78, ber. für $C_{10}H_{18}O^{\equiv} = 48{,}86$, Pol. im 1 dcm-Rohr $= +11^0 36'$ und $[\alpha]_D = +13^0 19'$. — Sch. u. Co. (Sch. **1902**, II, 68) erhielten für d-Linalool (Coriandrol) $d = 0{,}8687$, Pol. $+12^0 51'$.

Aus allen diesen Daten sehen wir, daß der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei ca. 198^0 liegt, das Volumgewicht $d_{20} = 0{,}867$, der Brechungsexponent $n_D =$ ca. 1,463 beträgt, die Polarisation je nach dem Ausgangsmaterial in der Drehungsrichtung verschiedene Werte ergibt; i-Linalool ist aus ätherischen Ölen bisher nicht abgeschieden worden, dagegen sehr schwach links- oder rechtsdrehendes. Je nachdem nun die eine oder andere Modifikation vorliegt, wird die Drehung nach links oder rechts stärker sein. Die stärkste Drehung nach links ist mit $[\alpha]_D = -20^0 7'$ beim Limettöl beobachtet worden; demnach müßte auch im Corianderöl noch razemisches Linalool vorhanden sein, da Linalool nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt und die Rechtsdrehung nur zu $[\alpha]_D = +19^0 18'$ beobachtet ist (Stephan, J. pr. II, **62** [1900], 523).

Von sonstigen physikalischen Eigenschaften liegen Angaben über Oberflächenspannung und Viscosität von JEANCARD und SATIE vor (Bl. III, **25** [1901], 521).

Das kryoskopische Verhalten ist eingehend von W. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 541) studiert worden. Die von diesem Forscher bei Molekulargewichtsbestimmungen gefundene Kurve zeigte bei zunehmender Konzentration dasselbe schwache Ansteigen, wie für sonstige tertiäre Alkohole beobachtet worden ist, so daß auch dieses physikalische Verhalten des Linalools für dessen tertiäre, vor allen Dingen nicht primäre Natur, spricht.

Vergleichen wir die physikalischen Daten des Linalools mit denen anderer Alkohole $C_{10}H_{18}O$, so erkennen wir, daß es von allen bekannten Alkoholen dieser Art den niedrigsten Siedepunkt und das niedrigste spezifische Gewicht aufweist. Mit diesen physikalischen Daten steht nun das ganze chemische Verhalten im Einklang, vor allen Dingen auch mit einer Formel, wie sie von TIEMANN und SEMMLER für das Linalool als doppelt ungesättigten, tertiären Alkohol angenommen wurde.

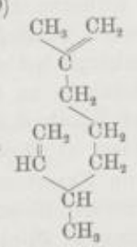
Physiol. Eig. des Linalools. In physiologischer Hinsicht ist sein Geruch eigentümlich und mit keinem anderen zu verwechseln; sowohl die rechts-, als auch die linksdrehende und razemische Form dürften sich im Geruch nicht unterscheiden; am meisten klingt der Geruch an Geraniol an, so daß vielleicht davon die Bezeichnung des Holzes, aus dem ein Linaloëöl gewonnen wird, als „Bois de rose mâle" und „Bois de rose femelle" herrührt.

Chem. Eig. des Linalools. Wie erwähnt wurde, steht das Linalool in vielen Beziehungen dem Geraniol nahe; nichtsdestoweniger können wir, wenn wir einen Vergleich zwischen den chemischen Eigenschaften beider Moleküle ziehen, den Unterschied feststellen, daß das Linalool sich in den meisten Fällen chemischen Reagentien gegenüber empfindlicher, d. h. reaktionsfähiger zeigt, wie das Geraniol. Dies kann schon daraus erkannt werden, daß die entstehenden Reaktionsprodukte wenig stabil sind, auch wenig Neigung zur Kristallisation zeigen, indem das primär entstehende Produkt sofort Umlagerungen erleidet. Nichtsdestoweniger ist es gelungen schließlich zu Endprodukten zu gelangen, welche sich chemisch als stabil erweisen.

Reduzierenden Agentien gegenüber war das Geraniol ziemlich beständig; im Gegensatz hierzu gelingt es, das Linalool mit naszierendem Wasserstoff so in Reaktion zu bringen, daß gut faßbare Reduktionsprodukte entstehen. Hierbei zeigen sich nun nicht die doppelten Bindungen reduzierbar — dieselben sind also ebenso beständig, wie die beiden doppelten Bindungen im Geraniol —, sondern es ist der Sauerstoff der Alkoholgruppe, welcher eigentümlicherweise durch naszierenden Wasserstoff ganz abgespalten werden kann. Diese Reduktion läßt sich sowohl durch naszierenden Wasserstoff in saurer Lösung, als auch durch solchen in alkalischen Medien vollführen. Der erstere Fall ist jedoch nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei leicht Umlagerungen statthaben können. Am besten entziehen wir dem Linalool den Sauerstoff, wenn wir es mit Natrium und Äthyl- bzw. Amylalkohol reduzieren, oder noch besser, indem wir

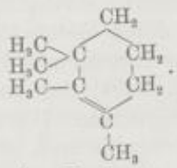
das Linalool im Einschmelzrohr mit Zinkstaub $3^1/_2$—4 Stunden auf 220 bis 230° erhitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf abgetrieben und schließlich über Kalium im Vakuum rektifiziert. — Auch durch Einwirkung von Na auf Linalool (vgl. TIEMANN und SEMMLER, B. **31** [1898], 835) läßt sich der Kohlenwasserstoff gewinnen. — Man erhält auf diese Weise das (vgl. SEMMLER, B. **27** [1894], 2520)

Linaloolen $C_{10}H_{18}$ =

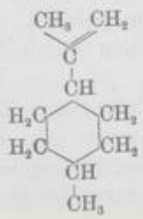


Sdp. = 165—168°, d_{20} = 0,7882, n_D = 1,455; hieraus berechnet sich eine Molekularrefraktion, welche übereinstimmt mit derjenigen für $C_{10}H_{18}$ $\overline{\overline{\text{III}}}$, so daß dieser Kohlenwasserstoff wie das Linalool zu den olefinischen Verbindungen gehört.

Cyklolinaloolen $C_{10}H_{18}$ =



Genau so wie das Geraniol und seine Derivate sich zu cyklischen Verbindungen invertieren lassen, findet eine Umlagerung auch beim Linaloolen statt, wenn man es mit konzentrierter Schwefelsäure ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln erwärmt; alsdann wird mit Wasserdampf abgetrieben, schließlich über Natrium rektifiziert; Sdp. 165—167°, d_{17} = 0,8112, n_D = 1,4602. Aus diesen Daten berechnet sich eine Molekularrefraktion, welche mit derjenigen eines cyklischen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ übereinstimmt. Es soll jedoch hierbei erwähnt werden, daß die Invertierung des Linaloolens nicht nur in dem Sinne der Cyklogeraniolreihe vor sich geht, sondern daß sie auch analog der anderen Invertierung, wie wir sie in diesen ganzen Reihen haben, verläuft, nämlich in der Weise, daß hydrierte Cymole entstehen, daß also der Ringschluß zwischen zwei anderen Kohlenstoffatomen statthat. Genau so wie aus dem Linalool und Geraniol auch Terpineol entstehen kann, enthält das Rohcyklolinaloolen wahrscheinlich auch das Dihydrolimonen von folgender Konstitution:



Außerdem scheinen bei dieser Invertierung noch die zugehörigen Alkohole zu entstehen.

Gegenüber den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren reagiert das Linalool in doppelter Weise, indem sich sowohl genannte Reagentien anlagern, als auch die OH-Gruppe durch Halogen ersetzt werden kann. Nach früheren Erörterungen ist es nunmehr aber klar, daß bei diesen Reaktionen weitgehende Umlagerungen stattfinden können, so daß schon von vornherein zu vermuten ist, daß wir es nicht mit einheitlichen Reaktionsprodukten zu tun haben werden. — Lassen wir Brom auf in Eisessig gelöstes Linalool einwirken, so entsteht

Tetrabromlinalool $C_{10}H_{18}OBr_4$, ein schweres, dickflüssiges Öl, welches sich nicht ohne Zersetzung aufbewahren läßt, sondern alsbald Ströme von Halogenwasserstoff entwickelt (Semmler, B. **24** [1891], 207 und Bertram und Walbaum, J. pr. II, **45** [1892], 597). Barbier (Bl. III, **9** [1893], 914) läßt Brom auf Coriandrol einwirken: er erhält eine Verbindung $C_{10}H_{18}OBr_4$; bei der Behandlung dieses Bromids mit Silberoxyd entsteht ein mehratomiger Alkohol. —

Auch bei den Halogenwasserstoffsäuren ist es nicht gelungen Produkte zu erhalten, die sich durch Beständigkeit auszeichnen. Besonders hat man versucht Chlorwasserstoff mit Linalool in Reaktion zu bringen. Grosser (B. **14** [1881], 2494) ließ zuerst trocknen Chlorwasserstoff auf d-Linalool (Coriandrol) einwirken. Die Absorption vollzieht sich so heftig, daß sehr stark gekühlt werden muß, gleichzeitig scheidet sich Wasser ab. Es bildet sich

$C_{10}H_{17}Cl$, $d_{15} = 0{,}9527$.

In gleicher Weise ließ Grosser Jodwasserstoff einwirken. Unter sehr starker Abkühlung gelang es eine Verbindung

$C_{10}H_{17}J$, auf welche Zusammensetzung die Analyse hindeutete, zu erhalten. Aus diesem Jodwasserstoff-Anlagerungsprodukt wurde durch Erhitzen eine Flüssigkeit erhalten, in welcher

Cymol $C_{10}H_{14}$ nachgewiesen wurde, charakterisiert durch das cymolsulfosaure Baryum. —

Barbier (C. r. **114** [1892], 674 und C. **1892**, I, 714) läßt ebenfalls auf l-Linalool (Licareol) trockne Salzsäure einwirken. Im Gegensatz zu Grosser gelingt es ihm hierbei, wahrscheinlich durch längeres Einleiten von HCl, ein Produkt von folgenden Eigenschaften zu erhalten:

$C_{10}H_{18}Cl_2$, Sdp.$_{39}$ = 155—157°, $d_0 = 1{,}0447$, $d_{19,5} = 1{,}0246$, $n_r = 1{,}4789$, $n_b = 1{,}4926$; $\lambda_r = 645$, $\lambda_b = 452{,}6$; dieses Chlorhydrat wurde mit Eisessig und essigsaurem Natron gekocht; während dieser Reaktion wird HCl abgespalten und ein Cl-Atom durch den Acetylrest ersetzt, so daß entsteht

$C_{10}H_{17}OCOCH_3$. Barbier hält diesen Körper für identisch mit jenem Acetat, welches gebildet wird, wenn man den Alkohol direkt mit Essigsäureanhydrid kocht: Sdp. 241—243°, $d_0 = 0{,}9298$. Bei dieser Behandlung des Dichlorhydrats erhält man gleichzeitig

den Äther $(C_{10}H_{17})_2O$, Sdp. = 320°, als farblose, zähe Flüssigkeit; (über den Methyl- und Äthyläther vgl. Barbier, Bl. III, **9** [1893], 805, welcher dieselben aus Linaloolat + Jodalkyl herstellt;) außerdem

$C_{10}H_{16}$ (Licaren), Sdp. = 176—178°; derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich unter anderm bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool und enthält zwei doppelte Bindungen. Wie erwähnt, stellt Barbier dar den

Linalylmethyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}OCH_3$, Sdp. 189—192° und den

Linalyläthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_2H_5$, Sdp. 210°, dieser Äther sei schwer vom Linalool zu trennen.

Linalylallyläther $C_{13}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_3H_5$ gewinnen Haller und March (C. r. **138** [1904], 1665) aus Jodallyl und Natriumlinaloolat in Toluollösung.

Auch Morin läßt Salzsäure auf Linalool einwirken (B. **14** [1881], Ref. 1290 und B. **15** [1882], Ref. 1088). Läßt man nach ihm Linalool mit Salzsäure unter bisweiligem Schütteln einen Monat lang im Sonnenlicht stehen, so erhält man das

Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, welches man durch Destillation im Vakuum rein erhalten kann; $d_{16} = 1{,}069$, optisch indifferent, nicht unzersetzt destillierbar, liefert über Kalk destilliert das

Licaren $C_{10}H_{16}$, Sdp. 168—172°, $d_{18} = 0{,}835$, optisch inaktiv, leicht polymerisierbar.

Schließlich liegen Arbeiten über die Einwirkung von HCl auf Linalool von Morin (Bl. III, **7**, 396) und Barbier (Bl. III, **9**, 805) vor; diese enthalten im wesentlichen das bereits Mitgeteilte.

Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45** [1892], 597) lassen ebenfalls Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff auf Linalool einwirken; dabei wird Wasserabspaltung beobachtet. Das mit HCl gebildete Produkt wird im Vakuum destilliert, es entsteht nach mehrmaligem Destillieren

$C_{10}H_{18}Cl_2$, $Sdp._{11} = 118—125°$, die Analyse deutet auf diese Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ hin. Mit Silberacetat entsteht ein dickflüssiges Acetat, mit alkoholischer Kalilauge ein Öl, welches im Geruch an Geraniol und Linalool erinnert.

Gleiche Einwirkungsprodukte wie aus Linalool erhielt auch Barbier, als er Salzsäure mit Coriandrol in Reaktion brachte (Bl. III, **9** [1893], 915); es entsteht dabei eine Verbindung

$C_{10}H_{18}Cl_2$, $Sdp._{17} = 133—135°$, $d_0 = 1{,}0445$, $n_{645} = 1{,}4793$ und $n_{452.6} = 1{,}4928$, optisch inaktiv; beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat wird die Salzsäure fast vollständig abgespalten, so daß entsteht der Kohlenwasserstoff

$C_{10}H_{16}$, Sdp. 177—179°; gibt mit Brom das Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124°, es liegt demnach i-Limonen vor.

Aus allen diesen Umsetzungen bei der Einwirkung von Salzsäure geht hervor, daß als Endreaktionsprodukt aus dem Linalool ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$ entsteht, welches sich als ein sehr reaktionsfähiger Körper gegenüber Salzsäure abspaltenden bzw. mit Chlor in Wechselwirkung tretenden Reagentien erweist. Aus den sonstigen Umsetzungen

des Linalools, aus der leichten Invertierbarkeit zu cyklischen Verbindungen, namentlich durch saure Einwirkungsmittel, müssen wir schließen, daß dieses Dichlorhydrat im wesentlichen aus zwei Verbindungen besteht, abgesehen davon, daß, wie alle Analysen und auch die physikalischen Daten zeigen, ein Monochlorhydrat beigemengt ist; diese beiden Verbindungen sind:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}Cl \cdot CH : CH_2$$

und das Limonendichlorhydrat, so daß wir mit letzterem bereits in der cyklischen Reihe sind. Außerdem ist nicht ausgeschlossen, daß das dem Geraniol entsprechende Dichlorhydrat ebenfalls entsteht. Daß aber das Limonendichlorhydrat das hauptsächlichste Produkt ist, erhellt aus den Umsetzungsprodukten der Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ bei der Einwirkung von Natriumacetat bzw. alkoholischer Kalilauge, indem hierbei als vorherrschendes Reaktionsprodukt i-Limonen entsteht. Aber auch die optische Inaktivität des Dichlorhydrats, welche von allen Chemikern betont wird, läßt hauptsächlich auf das i-Limonendichlorhydrat schließen. Es würde demnach bei der Behandlung des Linalools mit Salzsäure eine ähnliche Invertierung statthaben wie bei der Behandlung mit organischen Säuren bzw. deren Anhydriden, wobei hauptsächlich das cyklische Terpineol, der zum Limonen gehörige Alkohol, entsteht.

Gegen den Sauerstoff der Luft ist das Linalool einigermaßen beständig, so daß es sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren läßt; wenigstens scheint hierbei der Sauerstoff der Luft nicht einzuwirken, sondern viel eher tritt eine Wasserabspaltung, wenn auch nur in geringem Maße, ein. Diese Wasserabspaltung und Wasseranlagerung vollzieht sich beim Linalool in sehr leichter Weise. Grosser (B. **14** [1881], 2490) erhitzte d-Linalool (Coriandrol) im Einschmelzrohr 48 Stunden lang auf 200°. Bereits nach kurzer Einwirkung konnte er die Abscheidung von Wasser wahrnehmen. Nach beendeter Reaktion erhielt er:

Kohlenwasserstoffe, welche von 164—360° siedeten; sie hatten die Bruttoformel $C_{10}H_{16}$.

Zweifellos war demnach bei dieser Reaktion Wasser abgespalten, worden, das primär entstandene Produkt $C_{10}H_{16}$ hatte sich jedoch bei weiterer Einwirkung der Temperatur polymerisiert. Daß die Wasserabspaltung aus dem Linalool leicht vor sich geht, läßt sich bereits daran erkennen, daß beim Kochen am Rückflußkühler allmählich Wasserabscheidung eintritt.

Setzt man zum Linalool ein Reagens hinzu, welches Wasser bindet, so geht die Wasserabtrennung natürlich noch viel leichter vor sich. Morin (C. r. **94**, 733 und B. **15** [1882], 1088) läßt auf Linalool Chlorzink einwirken. Hierbei findet zunächst Wasserabspaltung statt, indem wahrscheinlich ein olefinisches Terpen entsteht, welches sich jedoch sehr leicht polymerisiert.

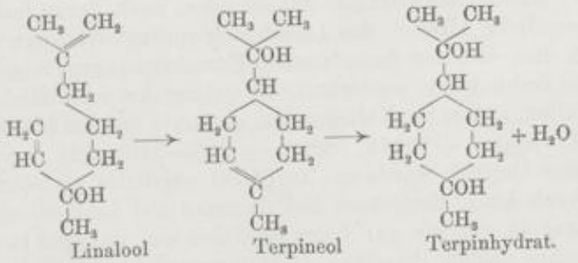
Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45**, 601) lassen ebenfalls mit Linalool wasserentziehende Mittel, $KHSO_4$, verdünnte Schwefelsäure usw., reagieren. Sehr glatte Resultate erhielten sie bei der Anwendung von konz. Ameisen-

säure (spez. Gew. 1,22), wenn sie das Linalool mit ihr mischten und auf 30° erwärmten. Die Temperatur steigt von selbst auf 60° und die Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten, von denen die obere abgehoben und mit Wasserdämpfen destilliert wird. Nach wiederholter Fraktionierung wurden zwei Fraktionen erhalten, 177—180° (Hauptmenge) und 180—182°. In der ersteren wurde nachgewiesen:

Terpinen $C_{10}H_{16}$, charakterisiert durch das Nitrit vom Smp. 155°, in der zweiten:

Dipenten $C_{10}H_{16}$, identifiziert durch das Dipententetrabromid vom Smp. 125°. Auch bei dieser Wasserabspaltung findet bedeutende Polymerisation statt.

Ferner beruht ebenfalls auf einer Wasserabspaltung die Reaktion von Tiemann und Schmidt (B. **28** [1895], 2137), welche 1 Teil l- oder d-Linalool mit 20 Teilen 5%iger Schwefelsäure mehrere Tage schüttelten; hierbei setzt sich das Linalool fast glatt in Terpinhydrat um, so daß zweifellos eine Wasseranlagerung, alsdann eine Abspaltung statthat. Analog anderen wasseranlagernden und -entziehenden Mitteln, bei denen diese Reaktionen besser verfolgt werden können, geht die Reaktion jedenfalls so vor sich, daß gleichzeitig bei der Anlagerung von Wasser Ringschluß statthat, momentan aber tritt auch Wasserabspaltung im Ringe ein, so daß hierbei zunächst Terpineol entsteht, aus welchem alsdann das Terpinhydrat gebildet wird. Wir haben demnach folgende Umsetzung:



Barbier (C. r. **114** [1892], 674) läßt auf das Linalool Essigsäureanhydrid einwirken. Bei der Darstellung des Acetats werden wir ausführlich auf diese Reaktion zurückkommen; er erhält bei derselben nach seiner Meinung hauptsächlich zwei Produkte, einmal Kohlenwasserstoffe, alsdann ein Acetat, dessen Alkohol er als Licarhodol bezeichnet. In späterer Zeit ist nachgewiesen worden, daß hierbei ein Gemisch von Geraniol und Terpineol entsteht. Wir haben es demnach auch bei dieser Reaktion mit einer Wasseranlagerung und -abspaltung zu tun. Einmal lagert sich ein Molekül Wasser an die neben der tertiären Alkoholgruppe befindliche doppelte Bindung an, indem gleichzeitig Wasserabspaltung eintritt, so daß hierbei Geraniol gebildet wird, anderseits haben wir den Übergang in Terpineol genau so, wie wir es soeben für die Umwandlung des Linalools in Terpinhydrat gezeigt haben. Aus dem gebildeten Terpineol spaltet sich alsdann Wasser ab und i-Limonen tritt auf.

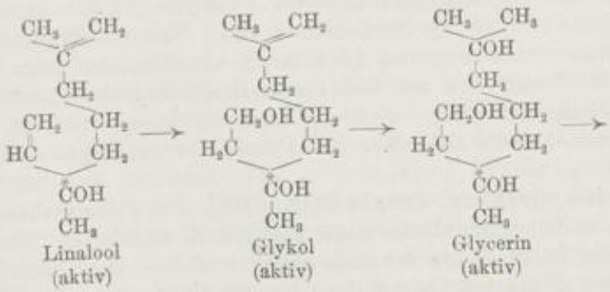
Dieses Verhalten des Linalools Essigsäureanhydrid gegenüber bewirkt, wie BOUCHARDAT (C. r. **116**, 1253) und BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49** [1894], 185) nachgewiesen haben, Bildung von Geraniol, während bei der Behandlung mit Ameisensäure von denselben Forschern Dipenten und Terpinen nachgewiesen wurde. Beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure erhielten TIEMANN und SCHMIDT (B. **28** [1895], 2137) Terpinhydrat. Wir haben nun ferner eine interessante ältere Beobachtung von MORIN (B. **15** [1882], 1088), nach welcher, wenn man Linalool mit Alkohol und Salpetersäure längere Zeit zusammen stehen läßt, sich die Flüssigkeit trübt und man schließlich ein in Wasser unlösliches Öl erhält, welches rechtsdrehend ist, während das angewandte Linalool links dreht. Später fand BARBIER, daß bei der Behandlung des l-Linalools mit Essigsäureanhydrid ebenfalls ein rechtsdrehender Alkohol entsteht, während sich bei Anwendung von d-Linalool (Coriandrol) (Bl. III, **9** [1893], 914) ein linksdrehender Alkohol bildet, den er l-Licarhodol nannte. Auch nach dem BERTRAMschen Verfahren durch Einwirkung einer organischen Säure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure entsteht ein entgegengesetzt drehender Alkohol.

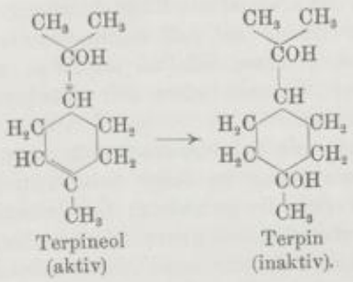
Mit der weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse hat sich STEPHAN (J. pr. II, **58** [1898], 109) beschäftigt. Zunächst sei die Behandlung des Linalools mit Essigsäureanhydrid besprochen; nachdem BARBIER diese Reaktion zuerst angewendet und BOUCHARDAT, BERTRAM und GILDEMEISTER Geraniol nachgewiesen hatten, hielten BARBIER und LÉSER (Bl. III, **17** [1897], 591), obwohl sie Géraniol zugestanden, noch daran fest, daß trotzdem ein besonderer Alkohol, das Licarhodol, vorliegt. STEPHAN verfuhr nun genau nach dem von den französischen Forschern angegebenen Verfahren, verseifte und fraktionierte wiederholt. Es gelang ihm schließlich eine Fraktion zu erhalten, welche im Kältegemisch erstarrte und bei 33—35° schmolz, $d_{15} = 0{,}936$, $[\alpha]_{D_{20}} = +16^{0}\,12'$, $Sdp._{760} = 216—218^{0}$, $Sdp._{10} = 103—104^{0}$. Durch weitere Derivate wurde das Terpineol zweifellos als solches charakterisiert. Auch konz. Essigsäure ließ STEPHAN auf Linalool einwirken, in der Kälte trat so gut wie gar keine Reaktion ein, während in der Wärme im wesentlichen genau dieselben Reaktionsprodukte auftraten, wie mit Essigsäureanhydrid. Das Verhalten von konz. Ameisensäure dem Linalool gegenüber gestaltete sich etwas anders. Mischt man beide Reagentien miteinander, so erwärmt sich das Ganze von selbst bis auf ca. 70° und es scheiden sich auf der Oberfläche Terpene ab, und zwar Dipenten und Terpinen. Kühlt man jedoch und läßt die Temperatur nicht über +20° steigen, so findet nur geringe Abscheidung eines Terpens statt und es entstehen bis 50% d-Terpineol. Auch die Behandlung des Linalools nach dem BERTRAMschen Verfahren studierte STEPHAN, wobei er ebenfalls Terpineol- und Geraniolbildung feststellen konnte; in gleicher Weise lagerte sich Linalylacetat um. Ferner konnte er noch konstatieren, daß mit d-Linalool (Coriandrol) dieselben Reaktionen eintraten, nur entstand alsdann l-Terpineol. Außer dem Geraniol und Terpineol bilden sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid usw. Terpene, unter denen zweifellos auch olefinische Terpene vorhanden sind; ein genaueres

Studium derselben steht noch aus, zumal der Beweis ihrer ev. Identität mit Myrcen.

Es muß dahingestellt bleiben, inwieweit eine Umlagerung von l-Linalool in d-Linalool und v. v. bei der Behandlung des Linalools mit Essigsäureanhydrid statthaben kann (vgl. TIEMANN, B. **31** [1898], 835).

Fassen wir die Wasseranlagerungsreaktionen des Linalools zusammen, so ist zu konstatieren, daß es bisher nicht gelungen ist, das primär entstehende Glykol oder Glycerin zu fassen, sondern entweder bildet das Glykol unter sofortiger Wasserabspaltung Geraniol, oder das Glycerin spaltet sofort zwei Moleküle Wasser ab und geht in Terpineol über. Aus dem letzteren entsteht alsdann entweder unter erneuter Wasseranlagerung Terpin bzw. Terpinhydrat, oder unter Wasserabspaltung Limonen bzw. wahrscheinlich durch das Terpinolen hindurch das Terpinen. Daß aus dem Linalool nach der Glycerinbildung gleichzeitig eine Wasseranlagerung und Wasserabspaltung statthaben muß, geht daraus hervor, daß das Terpineol optisch aktiv ist, so daß demnach nicht primär aus dem Glycerin Ringschluß allein, also Terpinbildung, statthaben kann; ebenso kann nicht zuerst eine Wasserabspaltung an der ursprünglichen Alkoholgruppe des Linalools allein eintreten und dann Ringschluß, denn sonst könnte ebenfalls kein aktives Terpineol entstehen. Wir haben demnach folgende Übergänge:





Hieraus ist zu erkennen, daß im Terpineol ein anderes asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, als im Linalool, daß demnach bei dem

Ringschluß aus dem Glycerin die Orientierung der beiden Substituenten H und C_3H_7 nur in einem Sinne statthat.

Während demnach bei sonstigen Wasseranlagerungen an ungesättigte Alkohole durch Säuren die Reaktion bei der Bildung des zuerst entstehenden Glykols oder Glycerins stehen zu bleiben pflegt, haben wir beim Linalool eine sehr weitgehende Reaktionsfähigkeit zu konstatieren, die einmal durch die tertiäre Alkoholnatur des Linalools bedingt ist, alsdann aber auch durch die ganze übrige Struktur des Linaloolmoleküls, welche zu Ringschlüssen neigt. In bezug auf die erstere Reaktion wissen wir, daß tertiäre Alkohole sehr leicht Wasser abspalten. Was den Ringschluß anlangt, so ist die leichte Vollziehung desselben nur dadurch zu erklären, daß sie in statu nascendi der Anlagerung von einem Mol. H_2O oder Säure eintritt, indem dabei gleichzeitig wiederum Wasser oder Säure abgespalten wird. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß wahrscheinlich nicht nur diese Ringschließung unter Bildung eines Hexahydrocymolabkömmlings statthat, sondern daß auch ein Ringschluß erfolgt, wobei sich ein tetramethylierter hydrierter Benzolabkömmling wie in der Cyklocitralreihe bildet. Nähere Studien nach dieser Richtung hin liegen jedoch noch nicht vor.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bzw. die Anlagerung von naszierenden Hydroxylgruppen gestaltet sich verschieden, je nachdem man mit Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Bichromat und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat oxydiert. Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45** [1892], 600) ließen 5 g Linalool und 300 g Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade reagieren, bis alles Öl verschwunden war. Die sauer reagierende Lösung wird mit Soda neutralisiert und eingedampft. Durch Ausschüttelung mit Äther wird ein farbloser Sirup erhalten, der allmählich erstarrt; die Kristalle, mit Petroläther gereinigt, erwiesen sich später als

Terpinhydrat bzw. Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Die Bildung dieses Glykols ist um so auffallender, als sie unter Ringschluß stattfindet. Man erkennt hieraus, wie leicht dieser vor sich gehen muß, da durch die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nur geringe Mengen einer organischen Säure entstanden sein können, die alsdann die Ringschließung unter vorhergehender Wasseranlagerung bewirken, so daß demnach diese geringen Mengen organischer Säure den gleichen Einfluß ausüben, wie oben Essigsäureanhydrid usw. — Der Versuch wäre mit absolut reinem Wasserstoffsuperoxyd zu wiederholen.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure müssen wir die Wirkung der letzteren in zweifachem Sinne im Auge behalten; einmal oxydiert diese Säure, sodann können sich die gebildeten Oxydationsprodukte, soweit sie noch das Linaloolkohlenstoffskelett unverändert enthalten, leicht zum Ringe schließen, daneben kann auch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in verdünntem Zustande ganz außer acht gelassen werden, so daß wir also nur Wasseranlagerungen und ev. wiederum Wasserabspaltungen haben, genau so wie bei der Einwirkung von anderen anorganischen oder

organischen Säuren bzw. deren Anhydriden. Die Mannigfaltigkeit der Produkte bei der Einwirkung der Salpetersäure kann demnach eine sehr große sein, indem wir unter den Oxydationsprodukten solche des Linalools, Geraniols, Terpineols, Terpins, Limonens und Terpinens haben können. Alle früheren Forscher haben sich mit der Oxydation des Linalools durch Salpetersäure beschäftigt. TROMMSDORFF gibt an, daß bei der Oxydation des Coriandrols mit Salpetersäure eine grünliche, nicht näher untersuchte Harzmasse entsteht, auch GROSSER kommt zu keinem klaren Ergebnis; ebenso können alle späteren Versuche, wie das Entstehen von Terebinsäure usw., übergangen werden, da es niemals festgestellt werden kann, aus welchen von obigen Molekülen alle diese Produkte resultieren.

Bessere Resultate hat man mit der Chromsäure erzielt. SEMMLER und TIEMANN (B. **25** [1892], 1180) ließen im Jahre 1892 Bichromat und Schwefelsäure auf verschiedene Linaloole einwirken; hierbei erhielten sie ein Oxydationsprodukt, welches in seinen Eigenschaften auffallend mit dem kurz vorher von SEMMLER durch Oxydation des Geraniols gewonnenen Geranial (Citral) übereinstimmte. Gleichzeitig fanden BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590), daß Linalool sowohl aus Lavendelöl, als auch aus Bergamottöl, auf die angegebene Weise oxydiert, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ lieferte, welche in jeder Beziehung mit dem Citral übereinstimmte. Späterhin konnte das Citral, von dem man damals noch keine feste kristallinische Verbindung mit charakteristischem Schmelzpunkte kannte, durch das Semicarbazon bzw. durch die Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert werden. Es entsteht hiernach bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäure das Citral. Es ist aber unzweifelhaft, daß, da durch Reduktion des Citrals Geraniol erhalten wird, das Citral der zum Geraniol gehörige Aldehyd ist, daß demnach das Linalool während der Oxydation zum Citral zuvor eine Umlagerung in Geraniol erleiden muß. Diese Umlagerung ist auch ohne weiteres klar, da die Chromsäure in diesem Falle analog den anderen Säuren reagiert, wie wir das oben ausführlich erörtert haben: es findet zuerst Wasseranlagerung unter Bildung eines intermediären Glykols statt, alsdann Wasserabspaltung, wobei sich Geraniol bildet. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren jedoch keine gute; auch diese Erscheinung können wir uns auf Grund oben erwähnter Invertierungsprodukte erklären, indem nämlich gleichzeitig cyklische Verbindungen entstehen, und zwar hauptsächlich Terpineol ev. neben Cyklogeraniol, so daß wir also auch sowohl den Oxydationsprodukten dieser, als auch jenen der aus dem Terpineol entstehenden Terpene, wie Limonen und Terpinen, begegnen müssen. Es erscheint demnach die Oxydation des Linalools mit Chromsäure vollständig durchsichtig. Daß das Citral nicht etwa der Aldehyd eines primären Alkohols Linalool sein kann, folgt bereits aus dem Vergleich der Siedepunkte, indem Linalool bei ca. 198° und Citral bei ca. 228° siedet, während umgekehrt der Alkohol höher sieden müßte als der zugehörige Aldehyd.

Aus den dem Citral beigemischten andern Oxydationsprodukten, die vom Terpineol, den Terpenen usw. herrühren können, ist es ferner zu

erklären, daß BARBIER seinerzeit bei der Oxydation seines Licarhodols (Linalool + Geraniol + Terpineol) ein Citral erhielt, welchem Oxydationsprodukte des Terpineols usw. beigemengt waren, vielleicht auch solche des Cyklogeraniols. Gerade aus diesem vermeintlich neuen Aldehyd Licarhodal schloß BARBIER auf die Existenz des neuen Alkohols Licarhodol.

Es hat sich herausgestellt, daß es vollkommen gleichgültig ist, von welchem Linalool man ausgeht, ob von einem stärker oder schwächer drehenden l-Linalool, vom d-Linalool (Coriandrol), oder von der inaktiven Modifikation, immer erhält man in gleicher Weise ein Citral, welches in den meisten Fällen inaktiv ist, aus welchem sich jedenfalls die inaktive Citryl-β-Naphtocinchoninsäure gewinnen läßt. Ein etwa aktives Citral verdankt seine optische Aktivität anderen aktiven Beimengungen der Invertierungsprodukte. — Über die weiteren Derivate des Citrals, Oxim, Nitril, Säure, vgl. Citral.

Ganz anders gestalten sich die Oxydationsergebnisse, wenn wir Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verwenden; hierbei vermeiden wir die Umlagerungen und Wasseradditionen, so daß wir Hydroxylgruppen an die doppelten Bindungen anlagern, sodann Aufspaltungen des Kohlenstoffskeletts des Linalools an denjenigen Kohlenstoffatomen, zwischen denen sich ursprünglich die doppelten Bindungen befanden, vornehmen können. Aus diesen Bruchstücken des Linalools können wir alsdann rückwärts auf seine Konstitution schließen.

Bereits GROSSER ließ Kaliumpermanganat (B. **14** [1881], 2497) auf d-Linalool (Coriandrol) einwirken; er erhielt dabei indifferente Produkte und Säuren. Als indifferentes Produkt trat eine Verbindung auf, welche nach wochenlangem Stehen mit Natriumbisulfit Neigung zur Kristallisation zeigte; die Analyse deutete auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ hin, Sdp. = 185 bis 186°, $d = 0{,}8970$. Nach der Meinung GROSSERS liegt ein Keton vor, so daß er das Coriandrol als sekundären Alkohol ansah. Der Siedepunkt scheint mir darauf hinzudeuten, daß GROSSER ev. das Methylheptenon $C_8H_{14}O$ in Händen gehabt haben kann, wenn nicht das Oxydationsprodukt etwa von einer Beimengung des Coriandrols herrührte. Unter den Säuren, welche GROSSER erhielt, waren Essigsäure, Oxalsäure und eine isomere Adipinsäure, nach seiner Ansicht wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure; es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Oxydationsprodukte von Beimengungen des Coriandrols herrührten.

TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2126) kamen nämlich im Jahre 1895 bei der Oxydation des Linalools mit Kaliumpermanganat zu ganz anderen Resultaten. Oxydiert man 50 g Linalool mit 70 g Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung (2 %ig) unter Kühlung und fügt alsdann zur Nachoxydation ein Gemisch von 150 g Chromsäureanhydrid und 250 g Schwefelsäure in wäßriger Lösung hinzu, so kann man die etwa noch flüchtigen Reaktionsprodukte mit Wasserdampf übertreiben. Im Destillat läßt sich alsdann das

Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ in reichlicher Menge nachweisen, indem man es durch eine alkoholische Lösung von p-Bromphenylhydrazin abscheiden

kann; Smp. des p-Bromphenylhydrazons 94—95°. — Aus der von flüchtigen Produkten befreiten wäßrigen Lösung kann man, indem man überschüssiges Natriumcarbonat hinzusetzt, alsdann durch Filtrieren von den Chromverbindungen befreit usw., die Säuren nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewinnen. Man destilliert im Vakuum; bei 18 mm Druck und ca. 150° geht das Hauptprodukt über. Sie konnte als

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ identifiziert werden. Smp. der reinen Säure 32—33°, Smp. der Ketoximsäure 95°. Diese Daten stimmen mit jenen der reinen Lävulinsäure überein. Außer Aceton und Lävulinsäure wurden noch Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen, auch fanden sich noch sowohl indifferente, als auch saure Zwischenprodukte, die jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Wir haben folgenden Übergang:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH} \cdot CH:CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{und}$$

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \quad \text{und} \quad COOH \cdot COOH;$$

die Essigsäure erscheint als weiteres Oxydationsprodukt der Lävulinsäure.

Aus den Oxydationsergebnissen sowohl mit Chromsäure, als auch mit Kaliumpermanganat ergibt sich die große Ähnlichkeit der Moleküle des Linalools und des Geraniols; auch letzteres gibt in gleicher Weise behandelt Citral bzw. Aceton und Lävulinsäure. —

Phosphorsäure bzw. P_2O_5 wirken analog der Schwefelsäure auf das Linalool, indem sich die freie Säure wasseranlagernd und wasserabspaltend verhält, das Anhydrid wirkt dagegen unter Hervorbringung von Terpenen besonders wasserabspaltend. Auch hierbei treten vor allem olefinische Terpene auf, die sich aber durch große Polymerisationsfähigkeit auszeichnen.

Kohlenstoff in seinen anorganischen Verbindungen hat man bisher nicht mit Erfolg mit Linalool verkuppeln können. Unter den organischen Verbindungen erweisen sich besonders die freien Säuren bzw. deren Anhydride dem Linalool gegenüber reaktionsfähig. Die hauptsächlichsten Umwandlungen in bezug auf Wasseranlagerung und Wasserabspaltung sind bereits erörtert worden. Die Ester des Linalools lassen sich zwar wie jene des Geraniols gewinnen, indem man entweder das Linalool mit Säureanhydrid erwärmt, oder aber indem man es bei Gegenwart von Pyridin mit Säureanhydrid oder Säurechlorid in Reaktion bringt und unter Umständen ebenfalls erwärmt, oder indem man ferner Linalool mit konz. organischen Säuren unter Zusatz von wenig Mineralsäure nach Bertram oder unter Zusatz von Zinkchlorid nach Kondakow behandelt; schließlich geht man vom Alkoholat aus und kocht dieses mit Säureanhydrid oder Säurechlorid, oder man läßt das Chlorid des Linalools mit dem Salz der betreffenden Säure reagieren. Aber alle diese Verfahren liefern nicht wie beim Geraniol gute Ausbeuten, sondern die tertiäre Natur des

Linalools, besonders seine Fähigkeit leicht Wasser anzulagern und abzuspalten, verhindern vielfach diese Reaktionen, so daß schlechte Ausbeuten an Estern erhalten werden. Es scheiden von vornherein jene Verfahren aus, bei denen wir nicht sicher sind, daß wir es bei allen Einwirkungsprodukten noch mit wahren Linaloolabkömmlingen zu tun haben; so gelingt es äußerst schwer das wahre Linalylchlorid zu erhalten. Auch beim Kochen mit organischen Säureanhydriden tritt Wasserabspaltung und Invertierung ein, ebenso beim BERTRAMschen Verfahren. Die Darstellung über das Linaloolat usw. dürfte noch die reinsten Ester liefern; die Besprechung der einzelnen Ester wird diese Verhältnisse klar erkennen lassen.

Linalylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$, jedoch nicht rein, wird nach BERTRAM erhalten, indem man 100 Teile Linalool, 200 Teile Ameisensäure und 3—10 Teile Schwefelsäure mischt, zunächst wird gekühlt usw. Sdp.$_{10-11}$ = 100—103° (BERTRAM, D. R. P. 80711, Frdl. **IV**, 1306). — Vgl. BÉHAL (Bl. III, **23**, 752 1900), welcher Form-Acetanhydrid anwendet.

Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = H_3CCOOC_{10}H_{17}$ wird ebenfalls nach BERTRAM gewonnen (a. a. O.), Sdp.$_{10-11}$ = 108—110°. Dieses Acetat findet sich in sehr vielen ätherischen Ölen (vgl. Linalylacetat), so im Bergamott- und Lavendel-, Citronen-, Neroli-, Petitgrain-, Muskateller Salbei-, Sassafrasblätter-, Jasminblüten-, Geranium-, Citronell-, kan. Schlangenwurzel-, ital. Limettöl, in *Mentha citrata*, *Cinnamomum pedatinervium* usw. Es findet sich in einigen dieser Öle vielfach zu 40—50 % und kann durch sorgfältige fraktionierte Destillation im Vakuum aus ihnen abgeschieden werden. Aus diesem Linalylacetat läßt sich alsdann durch Verseifen häufig sehr reines Linalool gewinnen. Nach dem BERTRAMschen Verfahren erhält man auch nicht ganz reines Linalylacetat, sondern diesem ist Geranyl- und Terpenylacetat beigemengt; vgl. hierüber STEPHAN (J. pr. II, **58** [1898], 118), welcher bei einer derartigen Behandlung aus einer Fraktion ca. 45 % Linalyl-, 45 % Terpenyl- und 10 % Geranylacetat isolieren konnte.

TIEMANN und SEMMLER stellten Linalylacetat dar, indem sie vom Natriumlinaloolat ausgingen (B. **31** [1898], 839); dieses Linaloolat wird dadurch gewonnen, daß man met. Natrium mit überschüssigem Linalool im Vakuum erwärmt, nach Lösung des Natriums das überschüssige Linalool sowie das gebildete Linaloolen so weit als möglich abdestilliert. Setzt man nunmehr zu dem Rückstande wasserfreien Äther, so erstarrt das Linaloolat zu einer weißen körnigen Masse. Hierzu läßt man Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, womöglich in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst, langsam hinzutropfen. Nach diesem Verfahren wird das Linalool nicht wesentlich verändert (vgl. auch HESSE und ZEITSCHEL, J. pr. II, **64** [1901], 254). Hierbei gelingt es, wenn man ganz reines Natriumlinaloolat, befreit vom überschüssigen Linalool und Linaloolen, hat, auch reines Linalylacetat zu gewinnen. Jedoch ist die Abtrennung dieser überschüssigen Produkte sehr schwierig, so daß man immer gezwungen ist zur fraktionierten Destillation im Vakuum zu schreiten. HESSE und ZEITSCHEL geben den Siedepunkt

des so gereinigten Linalylacetats an: Sdp.$_{10}$ = 96,5—97°, Sdp.$_{25}$ = 115 bis 116°, Sdp. bei gew. Druck = 220°; d_{15} = 0,913; $[\alpha]_D$ = − 6° 35′.

Das Linalylacetat ist veränderlich und wenig beständig; es läßt sich genau wie das Linalool selbst mut. mut. zum Geranyl- und Terpenylacetat invertieren. Bei gewöhnlichem Luftdruck kann es nicht unzersetzt destilliert werden, indem sich dabei Essigsäure und Kohlenwasserstoffe bilden. Es scheint sogar, als ob eine derartige Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, woher es kommt, daß linalylacetathaltige Öle, die anfangs einen sehr lieblichen Geruch zeigen, nach längerer Zeit zuweilen einen unangenehmen Geruch annehmen. Die Zersetzlichkeit tritt besonders auch bei der Wasserdampfdestillation hervor (Sch. **1893**, I, 20 und **1902**, I, 48); es wurde von Sch. u. Co. gezeigt, daß Bergamottöl mit einem Gehalt von 40 % Linalylacetat nach dem Destillieren mit Wasserdampf nur noch 22 % Ester enthält. Es ist dies ein recht prägnantes Beispiel dafür, daß viele ätherische Öle, welche durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, häufig nicht mehr den lieblichen Geruch der Pflanze wiedergeben; die besten Citrusöle werden deshalb auch nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch Pressung gewonnen.

Im Gegensatz zum primären Alkohol Geraniol, welcher sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollständig acetylieren läßt, ist das tertiäre Linalool auf diese Weise nicht quantitativ in das entsprechende Acetat überführbar.

Linalylpropionat $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_{10}H_{17}$. Nach dem Bertramschen Verfahren (a. a. O.) gewonnen: Sdp.$_{10-11}$ = 115°.

Linalylphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_4{<}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOH}$. Tiemann (B. **31** [1898], 839) läßt auf das Natriumlinaloolat in überschüssigem Linalool usw. in viel Äther gelöst eine dem verbrauchten Natrium äquivalente Menge fein gepulverten Phtalsäureanhydrids einwirken, so daß ein Kristallkuchen von linalylphtalestersaurem Natrium entsteht. Nach zwei Tagen ist die Reaktion zu Ende; man setzt Wasser und wenig Alkalihydrat hinzu, äthert aus usw. Durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther geht die Linalylphtalestersäure in letzteren, nach Verdunstung des Äthers bleibt der saure Ester als Öl zurück. Sein Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Äther, Chloroform und Essigester nicht unlöslich, durch konz. Natronlauge wird es aus den wäßrigen Lösungen als Öl abgeschieden und durch starke alkoholische Kalilauge in Phtalsäure und reines Linalool gespalten.

Linalylopiansäureester. Erdmann (B. **31**, 360) bringt gelegentlich der Darstellung des charakteristischen kristallinischen Opiansäuregeranylesters die Notiz, daß Linalool mit Opiansäure ebenfalls einen Ester bilde, er konnte jedoch nicht in fester Form erhalten werden.

Linalylphenylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5NHCOOC_{10}H_{17}$. Bis zum Jahre 1902 war kein kristallisiertes Derivat des Linalools bekannt, welches noch das Kohlenstoffskelett dieses Moleküls unverändert enthält. Ge-

legentlich der Untersuchung eines Paraguay Petitgrainöls (Sch. **1902**, II, 65) konnte durch fraktionierte Destillation ein Anteil Sdp.$_{7-8}$ = 63,5—76° isoliert werden, welcher mit Carbanil unter Bildung eines bei 65° schmelzenden Phenylurethans reagierte. Es ergab sich bei der weiteren Prüfung an reinem l-Linalool, daß auch dieses dasselbe Urethan ergab, wodurch bewiesen war, daß in der Tat dem Linalool das feste Urethan eigentümlich ist, zumal da auch d-Linalool (Coriandrol) dieselbe Verbindung lieferte. Später wird der Schmelzpunkt dieses Urethans von Walbaum und Hüthig zu 65—66° angegeben. — Über das Hexanitrodiphenylurethan des Linalools vgl. Silberrad: Chem. N. **88** (1903), 216.

Aus der Esterbildung ist zu erkennen, daß das Linalool mit sämtlichen Säuren schwieriger charakteristische Derivate liefert als das Citronellol und das Geraniol, daß aber merkwürdigerweise das Vorkommen in ätherischen Ölen, namentlich das des Linalylacetats, mehr hervortritt als bei den Estern genannter Alkohole.

Den Metallen der Alkalien gegenüber reagiert das Linalool wie jeder andere Alkohol, indem jene den Wasserstoff in der Hydroxylgruppe vertreten. Es entstehen hierbei Linaloolate (vgl. Tiemann, B. **31**, 835).

Das Natriumlinaloolat $C_{10}H_{17}ONa$ bildet eine körnige kristallinische Masse, welche sich andern Alkoholaten gegenüber dadurch auszeichnet, daß sie im überschüssigen Linalool leicht löslich ist und mit diesem vollständig in den Äther geht, so daß man diese ätherische Linaloolatlösung zu chemischen Umsetzungen benutzen kann. Bei der Auflösung des Natriums in Linalool, welche am besten im Vakuum geschieht, ist im Auge zu behalten, daß hierbei der naszierende Wasserstoff einen Teil des überschüssigen Linalools zu Linaloolen $C_{10}H_{18}$ reduziert. Ähnlich wie Natrium wirkt auch das Kalium. Während sich also sonst die Alkoholate wie beim Geraniol, Citronellol usw. sehr schnell fest abscheiden, ist dies beim Linalool nicht der Fall. Gegen feuchte Luft ist das Linaloolat sehr empfindlich und zersetzt sich alsbald.

Die Alkalien sind nach Henriques nicht ganz ohne Einwirkung auf Linalool, schon durch kaltes Alkali findet zum geringen Teil unter Bildung saurer Produkte Zersetzung desselben statt (Henriques, Z. ang. **1897**, 399). Dagegen hat das nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge wiedergewonnene Linalool (Charabot, Bl. III, **21**, 549) im Drehungsvermögen keine Änderung erfahren.

Im Gegensatz zum Geraniol gibt das Linalool mit Calciumchlorid keine kristallinische Doppelverbindung, so daß aus einem Gemenge des Geraniols mit Linalool das erstere durch die Chlorcalciumverbindung abgeschieden werden kann.

Das Verhalten des Linalools gegen Zinkstaub siehe oben unter Linaloolen.

Gegen Chlorzink verhält sich Linalool wie gegen andere wasserabspaltende Mittel. Morin (C. r. **92**, 998 und B. **14** [1881], Ref. 1290) gibt an, daß durch geschmolzenes Chlorzink unter starker Wärmeentwicklung

Wasser abgespalten wird und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht, der eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruche bildet. Wahrscheinlich entsteht auch hierbei zuerst ein olefinisches Terpen, welches sich alsbald polymerisiert.

So empfindlich sich das Linalool gegen chemische Reagentien erweist, so haben wir nach den soeben behandelten chemischen Umsetzungen doch nur wenige direkte Derivate des Linalools, die sich in einigermaßen größerer Reinheit gewinnen lassen. Wir sahen, daß das Linalool so leicht Wasser abspaltet (Grosser, B. **14** [1881], 2490), daß schon ein Erhitzen im Einschmelzrohr genügt, um die Bildung von Wassertropfen konstatieren zu können. Am unempfindlichsten erweist sich Linalool noch gegen Alkalien, so daß wir hierin einen Unterschied vom Geraniol, welches sonst beständiger als das Linalool ist, konstatieren können. Geraniol läßt sich durch Alkalien in Methylheptenon usw. spalten, Linalool nicht oder wenigstens nicht vor seiner Umwandlung in Geraniol. Hierdurch wird diese Reaktion auch beim Geraniol durchsichtiger, indem daraus folgt, daß die Anlagerung von zwei Molekülen H_2O, die zur Sprengung des Geraniolmoleküls notwendig sind, gleichzeitig geschehen muß; würde zuerst nur ein Molekül angelagert, dann müßte ein linaloolähnlicher Körper entstehen, welcher aber nicht so leicht, wenigstens nicht bei der Reaktionstemperatur von Geraniol und Alkalien, mit letzteren reagiert. Die sonstigen chemischen Eigenschaften des Linalools werden besonders bedingt einmal durch die tertiäre Alkoholnatur — leichte Wasserabspaltung und Reaktionsfähigkeit mit Halogenwasserstoffsäuren —, alsdann durch die doppelten Bindungen, sowie durch die ganze Anordnung der Kohlenstoffatome usw., welche bewirkt, daß ein besonders leichter Ringschluß nach zwei Richtungen hin stattfinden kann.

Identifizierung, Abscheidung des Linalools. Die Feststellung, ob Linalool vorliegt oder nicht, kann dadurch geschehen, daß wir das Linalool aus einem etwa vorliegenden Gemenge von Verbindungen zuerst isolieren oder aber, daß wir direkt mit dem zu untersuchenden Öl die Versuche anstellen. Die Isolierung des Linalools läßt sich, wie aus dem bereits Mitgeteilten erkannt werden kann, nicht so leicht durchführen wie die des Citronellols und Geraniols. In den meisten Fällen wird die fraktionierte Destillation zum Ziele führen, da der Siedepunkt des Linalools (198°) nicht mit jenen der anderen Bestandteile ätherischer Öle zusammenfällt, mit denen das Linalool am häufigsten gemeinschaftlich vorzukommen pflegt. Vom Geraniol läßt es sich auf diese Weise sehr gut trennen, ebenso vom Citronellol und Nerol. Liegen die Aldehyde Citral und Citronellal gleichzeitig vor, so scheidet man diese zuerst durch die kristallinische Bisulfitverbindung ab. Überhaupt bietet die Trennung des Linalools von Ketonen oder Aldehyden keine Schwierigkeiten, da letztere in der Regel durch die Semicarbazone bzw. Oxime quantitativ nach bekannten Methoden abgeschieden werden können. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis des Linalools neben anderen Alkoholen, wie Citronellol bzw. Geraniol; nach genügender Fraktionierung kann man das Linalool

durch Überführung in das Phenylurethan, welches bei 65—66° schmilzt, charakterisieren, während sich das Geraniol daneben nach ERDMANN mit Hilfe des Diphenylcarbaminsäurechlorids als Diphenylurethan identifizieren läßt; das Citronellol schließlich ist durch genügend langes Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid in die Citronellylphtalestersäure überzuführen, während Linalool und Geraniol hierbei zerstört werden.

Hat man genügend fraktioniert, so läßt sich das Linalool noch anderweitig identifizieren, indem man die Fraktion 195—200° mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert; das Oxydationsprodukt kann man direkt nach DOEBNER mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure auf Citral prüfen, oder man scheidet das Citral, wenn genügend Material vorliegt, zuerst durch die Bisulfitverbindung ab (DOEBNER, B. **27**, 352 und 2020).

Ebenfalls zum Nachweis des Linalools läßt sich seine Fähigkeit, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in das isomere Terpineol von entgegengesetztem Polarisationsvermögen überzugehen, verwenden. Das hierbei entstehende Reaktionsgemisch wird verseift und fraktioniert destilliert, Terpineol siedet bei ca. 218°, schmilzt bei 35° und läßt sich durch sein Phenylurethan usw. identifizieren; es ist optisch aktiv, durch Bestimmung seiner Polarisation ist man imstande, sein ev. dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen zu erkennen.

Ganz analog wird man Linalool bei seinen synthetischen Darstellungen nachweisen, sei es etwa durch Verseifung von in der Natur vorkommenden Estern, oder durch Überführung von Geraniol in Linalool. Man wird auch hier nach genügend vorgenommener Fraktionierung entweder das Phenylurethan darstellen, zu Citral oxydieren oder es schließlich in das entgegengesetzt drehende Terpineol überführen.

Will man das Linalool noch besonders reinigen, so bleibt nichts anderes übrig, als gut fraktionierte Anteile im Vakuum mit Natrium zu behandeln und das Linaloolat darzustellen. Man destilliert nach Verbrauch des Natriums vom unangegriffenen Linalool und von dem nebenher entstandenen Linaloolen ab; der Rückstand erstarrt allmählich und wird mit absolutem Äther gewaschen. Das zurückbleibende körnige Linaloolat zersetzt man alsdann mit Wasser. Sollte der Rückstand nicht fest werden, so löst man denselben in Äther usw., behandelt mit Phtalsäureanhydrid und löst die gebildete Linalylphtalestersäure in verdünntem Alkali, eine Lösung, welche man durch Ausäthern von allen Beimengungen befreien kann. Durch Verseifung der alkalischen wäßrigen Lösung erhält man alsdann das freie Linalool, welches durch Bestimmung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie oben angegeben, näher charakterisiert werden kann.

Kommt das Linalool nicht frei vor, so dürften in erster Linie seine Ester in Frage kommen, unter ihnen wiederum besonders das Acetat. In diesem Falle verfährt man am besten so, daß man zunächst den Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu reinigen sucht, alsdann verseift und nun wiederum fraktioniert; auf diese Weise entfernt man

sehr gut Anteile, welche etwa mit dem Ester gleich sieden. Der weitere Nachweis des Linalools geschieht wie früher angegeben.

Konstitution des Linalools. Obwohl das Linalool in seiner d-Modifikation seit sehr langer Zeit bekannt ist, war es doch nicht eher möglich sich ein Bild von der Konstitution des Linalools zu schaffen, als bis wir sichere Mittel in der Hand hatten die Grundfrage zu entscheiden, zu welcher Hauptgruppe es überhaupt gehört, ob zur Methanreihe oder zur cyklisch-hydrierten Reihe. Erst nach Erledigung dieser Frage konnte man an weitere Erschließung der Konstitution des Linalools gehen. Sehr eng hängt die Beantwortung aller dieser Fragen mit den übrigen hierher gehörigen Molekülen zusammen, namentlich aber gereichte die Aufklärung des Geraniolmoleküls auch der weiteren Erschließung des Linalools zum Vorteil. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ war für Coriandrol von Kawalier und Grosser, von letzterem 1881, zweifellos erschlossen worden, ein Gleiches gilt von dem l-Linalool, für welches Morin 1881 ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ ermittelte. Man erkannte natürlich nicht so frühzeitig die Zusammengehörigkeit dieser beiden Modifikationen, obwohl die Siedepunkte und Volumgewichte beider festgestellt waren. Die alkoholische Natur sowohl des d-, als auch des l-Linalools konnten Grosser und Morin ebenfalls außer jeden Zweifel stellen, indem es ihnen gelang einmal Wasser abzuspalten, anderseits ein Alkoholat zu gewinnen; schließlich konnten sie auch das Hydroxyl durch Halogen ersetzen. Über die weitere Konstitution des Linalools war bis 1891 nichts bekannt; Grosser sah das Coriandrol als sekundären Alkohol an, während Morin keine weiteren Angaben nach dieser Richtung hin macht, vor allen Dingen führte man keine Beweise an, ob eine ringförmige Verbindung vorliegt oder nicht, im Gegenteil, man stellte das Coriandrol bzw. Linalool ohne weiteres als Isomeres des Borneols in eine Reihe mit diesem.

Erst das Jahr 1891 brachte weitere Beiträge zur Kenntnis des Linaloolmoleküls, indem es Semmler gelang, aus der Molekularrefraktion und aus dem chemischen Verhalten zu folgern, daß diese Verbindung zu den Methanderivaten, ebenso wie Geraniol, Geranial, Citronellol und Citronellal zu rechnen sei. Man wußte demnach 1891, daß Linalool ein Alkohol der Methanreihe von der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ ist, dagegen war nicht entschieden, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, auch war sonst nichts über die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome bekannt; aus der Zugehörigkeit zur Methanreihe folgte, daß im Molekül zwei doppelte Bindungen vorhanden sein mußten. Während sich beim Geraniol alsbald durch Oxydation zum Aldehyd bzw. zur Säure die primäre Natur desselben ergab, bereitete das Linalool nach dieser Richtung hin Schwierigkeiten.

1892 fanden Semmler und Tiemann, sowie Bertram und Walbaum gleichzeitig, daß sich das Linalool zum Citral oxydieren läßt. Trotzdem sonach die Oxydation des Alkohols Linalool zum Aldehyd vorgenommen war, zogen diese Forscher nicht den Schluß, daß das Linalool ein primärer

Alkohol ist, zumal da man den zum Citral gehörigen primären Alkohol, das Geraniol, bereits kannte.

Als erste Formel hatte GROSSER (B. **14** [1881], 2505) folgende aufgestellt:

$$C_8H_{13} \cdot CHOH \cdot CH_3 \quad (I);$$

er sah demnach das d-Linalool als sekundären Alkohol an. BARBIER (C. r. **116**, 1063) spricht die Ansicht aus, daß das Linalool (Licareol) ein primärer Alkohol ist, für welchen er zwei Formeln in Betracht zieht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot \underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH} \cdot CH : CH \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH_2 \quad (II) \text{ und}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} \cdot CH : CH \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2OH \quad (III);$$

besonders glaubt er Formel III als die wahrscheinlichste ansehen zu müssen (vgl. BARBIER, Bl. III, **9** [1893], 802). Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure hatte BARBIER sein Licareal erhalten, dessen Identität mit Citral er nicht aussprach.

BARBIER (Bl. III, **9**, 1002) untersucht im Jahre 1893 das mexikanische Linaloëöl, beschreibt den in ihm enthaltenen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, nennt ihn Linalol und gibt ihm Formel II, indem er ihn als verschieden von seinem Licareol ansieht und als identisch mit dem Rhodinol, welches nach ihm der Hauptbestandteil des Rosenöls sein sollte. Er betrachtet dieses Linalol als „la modification instable du rhodinol"; das Linalol sowohl wie das Rhodinol stehen nach BARBIER in naher Beziehung zum Geraniol, welches die razemische Form dafür sein soll.

In dem darauf folgenden Jahre 1894 erhält BARBIER (C. r. **118**, 1208) durch Oxydation des Licareols mit Chromsäure das Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Aceton, Licareal oder Licarhodal $C_{10}H_{16}O$ (Citral), Essig- und Ameisensäure, sowie eine Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_2$. Auf Grund dieser Oxydationsergebnisse stellt BARBIER für das Licareol (Linalool) eine neue Formel auf:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot \underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH : \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} \cdot CH_3 \quad (IV).$$

Besonders das Methylheptenon veranlaßt BARBIER, eine derartige Konstitution für das Linalool anzunehmen. Wir wissen heute, daß das Methylheptenon in diesem Falle, entstanden durch die Oxydation des Linalools mit Chromsäure, seine Bildung der Umlagerung des Linalools in Geraniol verdankt, also in der Tat ein Oxydationsprodukt des letzteren ist. Also auch mit dieser Formel betrachtet BARBIER das Linalool als primären Alkohol.

In dem darauf folgenden Jahre haben TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2126) das Linalool mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung

oxydiert, so daß jede Umlagerung ausgeschlossen erscheint, und bei dieser Oxydation Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure erhalten; auf Grund dieser Oxydationsergebnisse stellen sie die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH}\cdot CH:CH_2 \quad (V)$$

auf; auch das Geraniol und Methylheptenon liefern dieselben Oxydationsprodukte, namentlich Aceton und Lävulinsäure. Die beiden Alkohole Geraniol und Linalool unterscheiden sich demnach hauptsächlich wesentlich nur durch die Aufspaltung von seiten der Alkalien, wobei Geraniol Methylheptenol liefert, Linalool ev. unverändert bleibt; außerdem besteht ein ähnlicher Unterschied bei der Oxydation mit Chromsäure, indem Geraniol zuerst Citral liefert, dieses aber unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen zum Methylheptenon weiter oxydiert wird; das Linalool hingegen bei dieser Oxydation ebenfalls Citral und Methylheptenon bildet, aber nur deshalb, weil zuvor die Invertierung zum Geraniol statthat. Mit der von Tiemann und Semmler angegebenen Formel wird zum erstenmal das Linalool als tertiärer Alkohol angesprochen, während man ihn vorher entweder als sekundären oder primären bezeichnet hatte; es wird damit ferner das erste Mal betont, daß das Citral nicht der zum Linalool zugehörige Alkohol ist, daß demnach bei der Oxydation desselben zuerst eine Invertierung in Geraniol statthaben muß. Mit dieser Auffassung waren die physikalischen Daten des Linalools, besonders der niedrige Siedepunkt, völlig verständlich. Jedoch wurde diese Auffassung über die Natur des Linalools nicht allseitig geteilt.

Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 842) halten diese Formel nicht für richtig, sondern glauben, daß folgende Konstitution den Tatsachen besser Rechnung trägt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot COH:CH_2 \quad (VI);$$

nach dieser Auffassung ist das Linalool ebenfalls ein tertiärer Alkohol, jedoch mit eigentümlicher doppelter Bindung, wie sie dem Vinylalkohol eigen, die auch bei der Oxydation mit Chromsäure den Übergang in Citral gut erklären würde, die aber den Übergang des Linalools in Lävulinsäure offen läßt.

1901 stellt Barbier (C. r. **132**, 1048) für das Myrcenol, einen Alkohol, den er bei der Hydratisierung des olefinischen Terpens Myrcen nach dem Bertramschen Verfahren erhält, Formel V auf, die Semmler und Tiemann für das Linalool in Betracht gezogen haben. In der nächsten Abhandlung (Bl. III, **25** [1901], 828) erklärt Barbier diese Auffassung damit, daß es ihm nicht gelungen sei, das Linalool in seine optischen Komponenten zu zerlegen, was doch der Fall sein müßte, wenn Linalool ein razemisches Gemenge wäre; deshalb könne dem Linalool nicht Formel V zukommen, da diese ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Barbier stellt die Forderung

einer neuen Formel für das Linalool auf. In derselben Abhandlung (Bl. III, **25** [1901], 828) sieht Barbier das Linalool nicht als einen einheitlichen Körper an, sondern als ein Gemisch von natürlichem Linalool, l-Terpineol, etwas aktivem Myrcenol und einem andern ungesättigten Körper $C_{10}H_{18}O$. Aus diesem Gemisch könne mit Phtalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid ein einheitliches Linalool nicht gewonnen werden, dieses sei überhaupt bisher unbekannt. Man könne aber aus den Oxydationsprodukten des Linalools, die im wesentlichen dieselben seien wie jene des Geraniols, schließen, daß beiden Alkoholen dieselbe Konstitution zukommt, so daß wir für Linalool folgende Formel annehmen müßten:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH_2OH \quad \text{(VII)}.$$

Hiernach hält Barbier das Linalool wieder für einen primären Alkohol, indem er das von Semmler bisher als rein angenommene Linalool als Gemenge ansieht. Hiergegen ist einzuwenden, daß das Linalool, mag man es herstellen, aus welchem Ausgangsmaterial man wolle, in seinen physikalischen Eigenschaften, Siedepunkt, Volumgewicht und Brechungsexponent außerordentlich konstant ist, daß nur die Polarisation wechselt, wie dies eben bei allen derartigen Naturprodukten der Fall ist. Das niedrige Volumgewicht (0,868), der niedrige Siedepunkt (198°) unterscheiden es wesentlich vom Terpineol, welches bei 218° siedet und ein Volumgewicht von ca. 0,930 bei 20° hat. Läge demnach etwa ein Gemenge von Linalool und Terpineol vor, so müßte sich dasselbe zweifellos in seine Komponenten zerlegen lassen oder es müßte doch eine an Terpineol reichere Fraktion erhalten werden können, die sich alsdann durch höheres Volumgewicht und höheren Siedepunkt unterscheiden würde; dies ist aber durchaus nicht der Fall. Was das Myrcenol anlangt, welches aus dem Myrcen durch Hydratisierung entsteht, so ist dieses zweifellos ein Gemenge; das Myrcen ist allerdings ein zum Linalool gehöriger Kohlenwasserstoff, der dasselbe Kohlenstoffskelett hat wie dieser Alkohol, aber das bei der Hydratisierung entstehende primäre Linalylacetat invertiert sich teilweise zu Geranyl- bzw. Terpenylacetat usw., so daß nach der Verseifung ein Gemisch von Linalool, Geraniol, Terpineol usw. entsteht, welches Barbier als Myrcenol bezeichnet.

Durch die Formel von Barbier und Léser (C. r. **124**, 1308), welche sie für das Citronellal aufstellten, indem sie in diesem Molekül anstatt der terpinolenartigen Bindung eine limonenartige annehmen, sowie durch den von Harries und seinen Schülern tatsächlich erbrachten Beweis, daß eine derartige Modifikation des Citronellals existiert, war die Frage auch nach der Konstitution des Linalools in ein neues Stadium getreten insofern, als dadurch die Möglichkeit vorlag, daß auch dem Linalool folgende Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}OH\cdot CH:CH_2 \quad \text{(VIII)}$$

zukommen könnte. Durch den leicht möglichen Übergang der Terpinolen- in die Limonenform und v. v. werden wir als wahrscheinlich annehmen, daß beide Formen nebeneinander vorkommen, da die in den Pflanzen sich findenden Säuren vollkommen genügen, um eine derartige Invertierung hervorzurufen.

Fassen wir die Gründe zusammen, welche für die Konstitutionsformel des Linalools in Betracht kommen, so ist es in erster Linie die durch Kaliumpermanganat bewirkte Oxydation, welche für die Konstitution des Linalools entscheidend ist; diese lieferte Aceton und Lävulinsäure. Hiernach ist es zweifellos, daß gewisse Linaloole das Skelett

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{C}<$$

enthalten. Dieser Rest muß mit den übrigen zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein; da nun Linalool optisch aktiv ist, so ist keine andere Anordnung denkbar, als daß die Hydroxylgruppe an $R \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{C}$ gebunden ist. Alsdann können die beiden restlichen Kohlenstoffatome aber nur in der von Tiemann und Semmler angenommenen Weise (Formel V) gebunden sein. Zweifellos muß demnach die Hauptanordnung von acht Kohlenstoffatomen des Linaloolmoleküls, wenn wir das Aceton beiseite lassen, folgende sein:

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\>C\\CH_3\end{matrix}\right) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{COH} \cdot CH : CH_2,$$

indem wir hierbei die nebensächliche Bindungsart in der Isopropylgruppe offen lassen. Genauer anzustellende Versuche müssen darüber entscheiden, wieviel sich von der einen oder anderen Modifikation in den einzelnen Linaloolen findet. In der Hauptsache ist die Konstitutionsfrage des Linalools demnach gelöst.

Mit dieser Anordnung der Atome im Linalool stehen nun auch sämtliche physikalischen und chemischen Eigenschaften des Linalools im Einklang. Der niedrige Siedepunkt usw. charakterisieren dasselbe als tertiären Alkohol, die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat erklären sich auf das einfachste, die Umwandlungen des Linalools in Geraniol und umgekehrt ergeben sich auf das leichteste aus den für beide Alkohole angenommenen Konstitutionsformeln; vor allen Dingen wird auf diese Weise am besten erklärt, warum beide Alkohole bei der Oxydation mit Chromsäure Citral ergeben.

Geschichte des Linalools. Frühzeitig ist man auf den Hauptbestandteil des Corianderöls aufmerksam geworden; Hasse (Crells Annal. **1785**, I, 422) beschäftigte sich bereits 1785 mit dem Corianderöl, ebenso Trommsdorff 1835, aber erst Kawalier 1852, sowie Grosser 1881 stellen für seinen Hauptbestandteil die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ fest. Morin isoliert den charakteristischen Alkohol des Linaloëöls ebenfalls 1881. Wir haben

demnach geschichtlich die Feststellung der Bruttoformel des d- und l-Linalools in einer späteren Zeit zu beobachten, als dies für die Hauptbestandteile anderer ätherischer Öle geschieht. Eine ähnliche Erscheinung trat uns beim Citronellol und Geraniol entgegen, der Grund für die späte Feststellung der Bruttoformel ist hier wie dort derselbe. Der Mangel an der Fähigkeit zu kristallisieren, sowie gut kristallisierende Derivate zu liefern, veranlaßte die Chemiker von der Untersuchung dieser Körper abzustehen. Derselbe Grund liegt nun auch vor, wenn wir die geschichtliche Entwicklung der Konstitutionserschließung verfolgen. Auch hier mußte zuerst die Frage nach der Zugehörigkeit zur Methanreihe oder zur cyklisch-hydrierten entschieden werden; da die chemischen Reaktionen hierüber keine volle Klarheit geben konnten, die in Betracht kommenden physikalischen Methoden aber erst in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts ausgebildet wurden, war es erst 1891 Semmler möglich, das Linalool zu den Methanderivaten zu stellen. Von diesem Zeitpunkte an geht die geschichtliche Weiterentwicklung und Konstitutionserforschung schneller vorwärts. 1895 konnten Tiemann und Semmler auf Grund der durch Kaliumpermanganat erhaltenen Bruchstücke die Formel für die Terpinolenmodifikation des Linalools aufstellen. 1901 konnte alsdann auf Grund der Harriesschen Arbeiten über Citronellal die Formel für die Limonenmodifikation in Betracht gezogen werden. Es gehört demnach geschichtlich die Erkenntnis der Konstitution des Linalools vollständig den letzten 15 Jahren an.

Nicht anders verhält es sich mit dem Nachweis des Vorkommens in ätherischen Ölen. Bis 1891 war das Vorkommen des d-Linalools nur im Corianderöl, das des l-Linalools nur im Linaloë- bzw. Licariöl bekannt. 1892 wurde alsdann das Vorkommen im Bergamott- und Lavendelöl konstatiert. Da man gefunden hatte, daß das Linalool bei der Oxydation Citral liefert, und da man aus diesem die kristallisierte Citryl-β-Naphtocinchoninsäure darstellen konnte, so fiel es nicht schwer das Linalool alsbald in weiteren Ölen nachzuweisen, so daß im Jahre 1897 bereits zwölf Öle mit Linaloolgehalt bekannt waren. Wesentlich erleichtert wurde alsdann der Nachweis des Linalools, als es 1902 gelang das bei 65—66° schmelzende Phenylurethan des Linalools zu entdecken, was ermöglichte, daß wir heute bereits in über dreißig Ölen einen Linaloolgehalt nachgewiesen haben. Es ist jedoch zweifellos, daß dieser Alkohol in der Natur noch weiter verbreitet ist.

Auch die geschichtliche Entwicklung der synthetischen Darstellung des Linalools mußte sich naturgemäß auf die letzten 15 Jahre beschränken. Zuerst gelang es 1892 aus dem in der Natur vorkommenden Acetat durch Verseifung das Linalool zu gewinnen; die weiteren Synthesen beruhen auf Hydratisierung des Myrcens und Invertierung des Geraniols. Sowohl das aus dem Geraniol hergestellte Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}Cl_2$, als auch die Umwandlung dieses Alkohols durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr und auch das Entstehen des Linalools aus dem geranylphtalestersauren Natrium durch Einleiten von Wasserdampf sind sämtlich

erst Reaktionen der letzten Zeit. Es ist bisher noch nicht gelungen eine direkte Synthese des Linalools auszuführen, welche von einfacheren Molekülen ausgeht; die große Veränderlichkeit des Linaloolmoleküls hat bisher die Ausführung derartiger Synthesen verhindert.

Die weitere geschichtliche Entwicklung in der Aufklärung der Abbauprodukte des Linalools schließt sich hauptsächlich an die Arbeiten über das Citral an, da jene auch aus diesem Molekül gewonnen wurden (vgl. Citral).

In der Verwendung des Linalools haben wir analoge Verhältnisse wie beim Geraniol festzustellen. Auch das Linalool wird hauptsächlich in der Parfümerie gebraucht, da es in reinem Zustande einen sehr angenehmen Geruch aufweist und wegen seiner Billigkeit aus diesem Grunde eine weitgehende Verwendung erfährt. Vielfach zeichnen sich auch die Ester, namentlich das Acetat, durch charakteristischen, sehr angenehmen Geruch aus. Die seit Jahrhunderten dargestellte „Eau de Cologne" enthält als einen der Hauptbestandteile das Linalylacetat; das Bergamott- und das Lavendelöl können künstlich nicht ohne Linalylacetat nachgeahmt werden. Aber noch empfindlicher wie das Linalool selbst ist dieser Ester, so daß hohe Temperaturen sowohl bei seiner Darstellung, als auch Reinigung zu vermeiden sind; am besten dürfte es sich empfehlen, letztere durch fraktionierte Destillation bei sehr niedrigem Druck vorzunehmen, um jede Abspaltung von Essigsäure zu verhüten. Eine billige Synthese sowohl des freien Alkohols, als auch seiner Ester würde der Verwendung weitere Wege eröffnen.

Das Verhältnis des Linalools zu den olefinischen und cyklischen Terpenen ist mehrfach gestreift worden. Olefinische Terpene, besonders das Myrcen, entstehen aus dem Linalool primär, indem man Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid usw. auf den Alkohol einwirken läßt; am besten dürfte die Umwandlung gehen, wenn man Linalool mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler unter Zusatz von etwas Natriumacetat kocht. Wenn auch hierbei hauptsächlich Acetate von Alkoholen entstehen, so gewinnt man das olefinische Terpen dennoch am besten aus den Reaktionsprodukten zu ungefähr 10% Ausbeute, wenn man es durch nachfolgende fraktionierte Destillation abtrennt. Ob das Licaren Morins ebenfalls hauptsächlich olefinisches Terpen ist, muß eine weitere Untersuchung entscheiden; ebenso ist festzustellen, wieviel olefinisches Terpen jenem Kohlenwasserstoff beigemengt ist, welcher aus dem Linalooldichlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ durch Abspaltung von 2HCl entsteht. Über die Konstitution der aus dem Linalool entstehenden olefinischen Terpene ist so gut wie nichts bekannt. Von den cyklischen Terpenen gewinnt man aus dem Linalool das i-Limonen und Terpinen; ersteres wurde durch das bei 125° schmelzende Tetrabromid, letzteres durch das Terpinennitrosit Smp. 155° nachgewiesen. Beide Terpene entstehen nebeneinander, wenn man Linalool mit irgendwelchen Säuren kocht, ferner als Nebenprodukt bei den Esterifizierungen des Linalools; eine besonders gute Ausbeute erhält man, wenn Linalool mit wasserfreier Ameisensäure behandelt wird, indem hierbei eine so lebhafte Reaktion eintritt, daß von selbst eine Erwärmung bis zu 80° zu

beobachten ist. Es ist nicht zu bezweifeln, daß außer dem i-Limonen und Terpinen auch das Terpinolen entsteht; jedoch ist bekannt, daß sich dieser Kohlenwasserstoff leicht weiter zu Terpinen oder i-Limonen invertiert, daß er aber auch sehr zu Polymerisationen neigt. Wir erkennen demnach, daß bei der Behandlung des Linalools mit wasserentziehenden Mitteln ein recht kompliziertes Gemenge von Terpenen entsteht, unter denen sich sowohl olefinische, als auch cyklische befinden. Der Mechanismus dieser chemischen Umsetzungen ist folgender. Vergegenwärtigen wir uns die Konstitution des Linalools, so können durch Wasserabspaltung aus diesem Alkohol zwei olefinische Terpene entstehen, je nachdem das Wasserstoffatom von der CH_3- oder der benachbarten CH_2-Gruppe genommen wird; daß die benachbarte CH-Gruppe das Wasserstoffatom hergibt, ist unwahrscheinlich. Durch weitere Invertierung von seiten des einwirkenden wasserabspaltenden Reagenses können natürlich aus diesen primär gebildeten Kohlenwasserstoffen andere olefinische Terpene entstehen.

Die cyklischen Terpene bilden sich analog dem cyklischen isomeren Terpineol, indem das aus dem Linalool primär entstehende intermediäre Glycerin unter gleichzeitigem Austritt von 2 Mol. Wasser sich alsdann in Terpineol verwandelt. Aus dem Terpineol seinerseits entstehen nun sämtliche oben erwähnte Terpene, das Limonen, Terpinen und ebenso auch das Terpinolen. Der Übergang dieser Terpene ineinander ist ohne weiteres klar, vgl. außerdem Tab. Linalool. Phellandren ist bisher aus dem Linalool nicht erhalten worden, ebensowenig wie dieses Terpen durch Invertierung aus dem Limonen, Terpinolen oder Terpinen dargestellt werden konnte. Unerwähnt soll nicht bleiben, daß auch Terpene aus dem Linalool a priori entstehen können, welche nicht dem hydrierten Cymol, sondern dem Tetramethylhydrobenzoltypus angehören; diese Terpene müssen dasselbe Kohlenstoffskelett haben, wie die Verbindungen der Cyklogeraniolreihe.

Vgl. Tabelle des Linalools S. 552 und 553.

52. Apopinol $C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im Anschluß an das Linalool soll ein Alkohol Erwähnung finden, der von Keimazu (Journ. of the Pharm. Soc. of Japan, Nr. **253**, März 1903 und Sch. **1904**, I, 9) im Oleum apopinense (*Laurus* spec.) nachgewiesen wurde; dieses Öl wird auf Formosa gewonnen. Keimazu untersuchte es ausführlich und konnte in ihm Formaldehyd, Pinen, Kampfer, Eugenol, Safrol, Cineol und Dipenten durch fraktionierte Destillation usw. nachweisen (vgl. Sch. **1903**, II, 9 und **1904**, I, 9). Außerdem glaubt Keimazu einen neuen Alkohol isoliert zu haben.

Physik. Eig. des Apopinols. Sdp. = 197—199°; d_{18} = 0,8942; Pol. + 6° 4′.

Chem. Eig. des Apopinols. Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure konnte ein Aldehyd erhalten werden, welcher durch die kristallinische Natriumbisulfitverbindung gereinigt sich erwies als

Citral $C_{10}H_{16}O$; Sdp.$_{55}$ = 130—135°, d_{17} = 0,8942, Smp. der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure 200—202°. — Außerdem erhielt Keimazu das

Acetat, welches sich wesentlich im Geruch vom Linalylacetat unterscheidet. — Dargestellt wird dieser Ester entweder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder durch Lösen des Natriumapopinolats in Äther und Digerieren mit Acetanhydrid. Sdp.$_{55}$ = 134—140°, bei gewöhnlichem Druck 207—210°.

Natriumverbindung. Durch Behandlung des Alkohols in ätherischer Lösung mit Natrium entsteht eine in Äther und Petroläther lösliche Natriumverbindung, die als amorpher gelber Körper gewonnen werden kann. Dieses Alkoholat ist äußerst reaktionsfähig; durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht der Ester, durch Behandlung mit Alkyljodiden die Äther.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}OCH_3$, dieser Äther wird erhalten aus dem Natriumapopinolat + Methyljodid; Sdp. 188—190°.

Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_2H_5$ wird analog erhalten, indem an Stelle des Methyljodids Äthyljodid Verwendung findet. Sdp. 195—196°. Ein

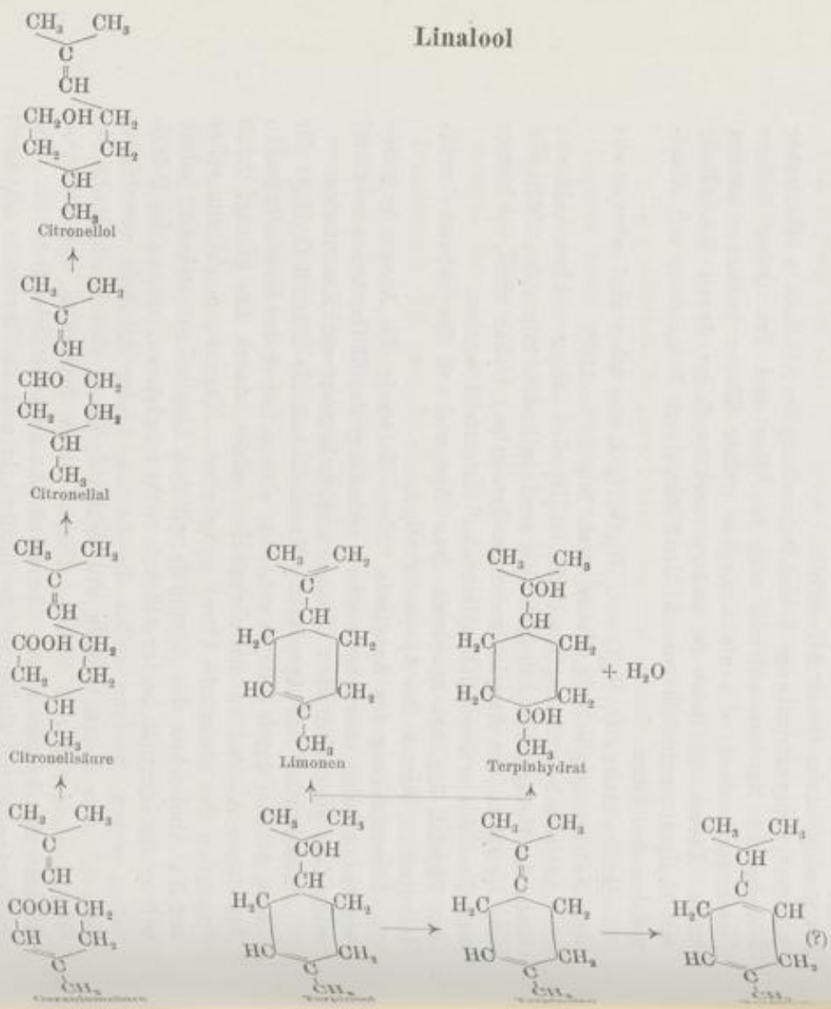
Urethan des Apopinols darzustellen gelang bisher nicht, es konnte nur die Bildung von Diphenylharnstoff festgestellt werden.

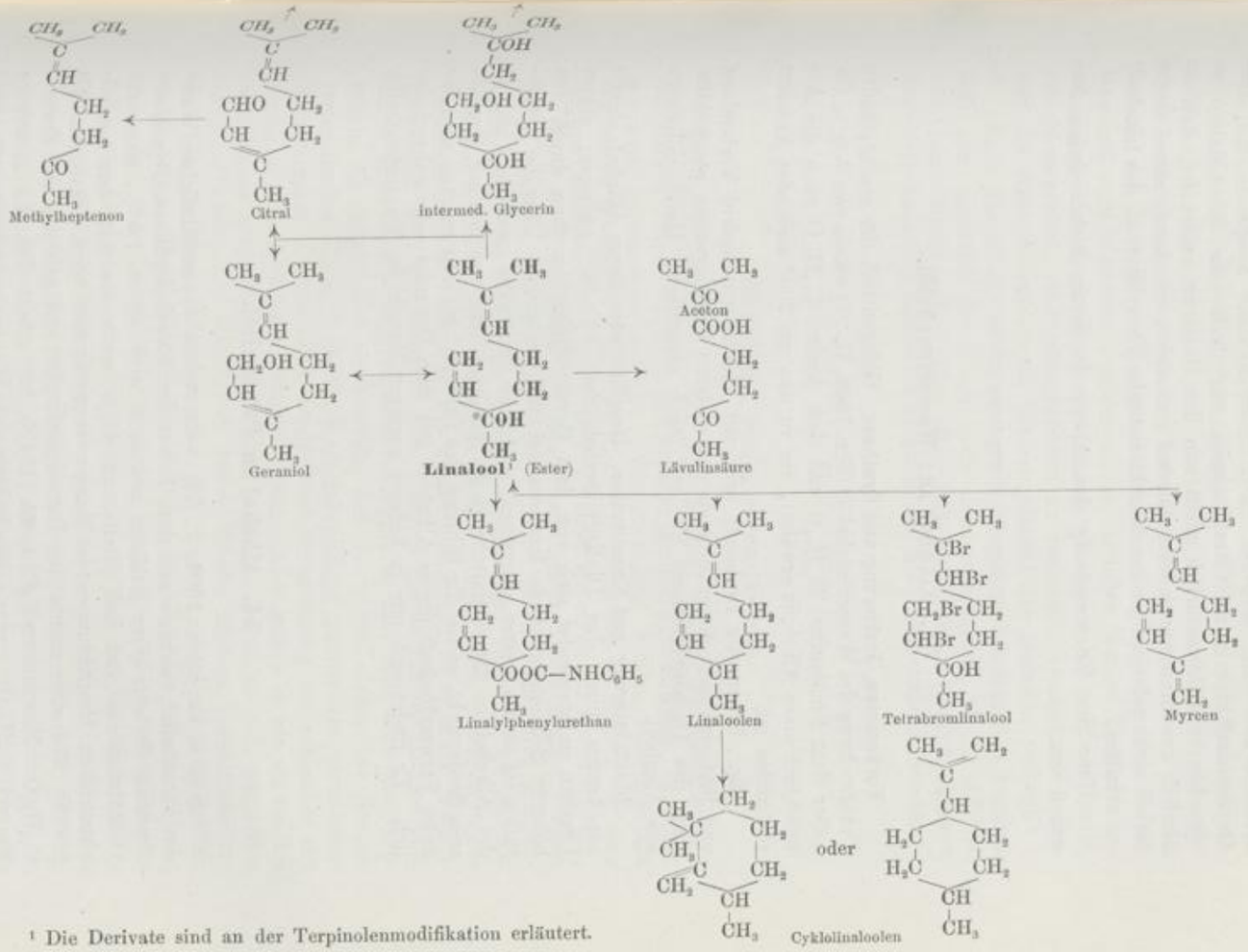
Physiol. Eig. des Apopinols Das Apopinol soll den äußerst charakteristischen Geruch des Apopinöls zeigen.

Identifizierung des Apopinols. Zum Nachweis des Apopinols haben wir bisher keine charakteristische Verbindung, da die Oxydation zu Citral auch dem gleichsiedenden Linalool usw. zukommt; vgl. Konstitution.

Konstitution des Apopinols. Keimazu hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ für diesen Alkohol durch Analyse erhärtet; ebenso hat er den Beweis erbracht, daß dieser Alkohol zu den olefinischen gehört, da es ihm gelang, durch Oxydation das olefinische Citral zu erhalten. Keimazu macht nun selbst auf die Ähnlichkeit des Apopinols mit dem Linalool aufmerksam; jedoch will er die Identität beider Alkohole nicht anerkennen, erstens der Polarisation wegen, alsdann sollen die Acetate beider Alkohole verschieden riechen. Aus diesem Grunde will er das Apopinol eher in die Reihe des Geraniols oder Nerols stellen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Ähnlichkeit des Apopinols mit dem Linalool eine außerordentliche ist. Besonders auffallend ist der gleiche Siedepunkt und die Oxydation zu Citral; verschieden vom Linalool ist jedoch das Volumgewicht 0,8942, während Linalool 0,868 hat. Aber dies ist auch der einzige Unterschied, da die Polarisation kein Grund ist eine Verschiedenheit auszusprechen, ebenso der von Keimazu herangezogene verschiedene Geruch, welcher durch geringe Beimengungen modifiziert sein kann. Aber auch das spezifische Gewicht läßt sich mit dem Linalool in Einklang bringen; wir brauchen nur anzunehmen, daß geringe Beimengungen eines ähnlich siedenden Alkohols oder Ketons vielleicht der Kampfer- oder Fenchonreihe, denen ein hohes spez.

Linalool


Citronellol
Citronellal
Citronellsäure
Limonen
Terpinhydrat
+ H2O
(?)



[1] Die Derivate sind an der Terpinolenmodifikation erläutert.

Gewicht zukommt, vorliegen. Der Siedepunkt des Apopinols und seine Oxydationsfähigkeit zu Citral scheint mir doch sehr für Linalool zu sprechen, obwohl natürlich nicht von der Hand zu weisen ist, daß ein ähnlich konstituierter anderer Alkohol vorhanden sein kann, zumal da es bisher nicht gelungen ist das charakteristische Phenylurethan des Linalools zu erhalten.

Über die Verwendung des Apopinols liegen bisher keine Angaben vor.

53. Alkohol aus Wasserfenchelöl.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Gelegentlich der erschöpfenden Untersuchung des Wasserfenchelöls (Sch. **1904**, II, 91) wurde von Sch. u. Co. außer dem Phellandral $C_{10}H_{16}O$ und dem Androl $C_{10}H_{20}O$ noch die Anwesenheit eines Alkohols erwähnt, der in den um 230° siedenden Anteilen vorhanden ist.

Eig. Rosenartig riechend; gibt mit Phtalsäureanhydrid Verbindung und läßt sich nach dieser Methode von anderen Beimengungen abscheiden. Smp. des Diphenylurethans 87—90° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol).

Identifizierung und Konstitution. Der Nachweis dieses Alkohols dürfte am besten durch das Diphenylurethan Smp. 87—90° gelingen; dieses Urethan unterscheidet sich von dem Geranyldiphenylurethan durch den höheren Schmelzpunkt, da letzteres bei 82,2° schmilzt. Über die Konstitution ist nichts weiter angegeben, so daß es überhaupt zweifelhaft ist, ob der Alkohol in die olefinische Reihe gehört. Sein rosenartiger Geruch, sein Siedepunkt, sowie die Bildung des Diphenylurethans machen aber die nahe Verwandtschaft dieses Alkohols mit dem Geraniol sehr wahrscheinlich. Er findet sich nur in äußerst geringen Mengen im Wasserfenchelöl.

54. Alkohol in Patschuliöl.

Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 73) untersuchen in ausführlicher Weise das Patschuliöl, welches aus dem Kraut der Patschulipflanze (*Pogostemon Patchouli* Pellet), einer Labiate, gewonnen wird, zu ca. 1,5 %, wenn die Destillation an Ort und Stelle, zu 4 %, wenn sie mit den vervollkommneten Einrichtungen in Europa vorgenommen wird. Gal (A. **150** [1869], 374) untersuchte den Patschulikampfer und gab ihm die Formel $C_{15}H_{28}O$. Montgolfier (C. r. **84** [1877], 88) erteilt ihm die richtigere Formel $C_{15}H_{26}O$; alsdann beschäftigt sich Wallach 1894 (A. **279**, 394)

mit ihm; er stellte auch Cadinen in dem Öl fest. Sch. u. Co. fanden nun, daß außerdem Benzaldehyd, Eugenol, ein Keton, eine Base und ein Alkohol im Öle vorhanden sind. Letzterer wurde aus den bei 44—95° unter vermindertem Druck (4 mm) übergehenden Anteilen isoliert, dadurch daß sie das Öl in Benzollösung mit Phtalsäureanhydrid etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzten; sie erhielten wenige Tropfen eines sehr angenehm nach Rosen riechenden Alkohols. Es wurde versucht, jedoch vergeblich, ein Diphenylurethan zu gewinnen. Genannte Forscher sind der Ansicht, daß ev. ein höherer Alkohol der Fettreihe vorliegt.

Nach den infolge dieses geringen Vorkommens beschränkten Angaben läßt sich natürlich die Frage noch nicht entscheiden, ob der Alkohol zur Geraniolreihe gehört oder einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist. Der Vollständigkeit halber ist er an dieser Stelle abgehandelt worden.

Olefinische Sesquiterpenalkohole.

Analogen Verhältnissen und Beziehungen, wie wir sie zwischen den olefinischen Terpenen und Sesquiterpenen kennen gelernt haben, begegnen wir auch in der Alkoholgruppe. Wie dort diese Kohlenwasserstoffe die allgemeine Formel C_nH_{2n-4} bzw. C_nH_{2n-6} hatten, so haben wir eine Gruppe Alkohole C_nH_{2n-2} ($C_{10}H_{18}O$), welche mehreren Alkoholen C_nH_{2n-4} ($C_{15}H_{26}O$) gegenüberstehen. Spalten wir aus beiden Alkoholgruppen Wasser ab, so kommen wir zu $C_{10}H_{16}$ bzw. $C_{15}H_{24}$. Noch mehr wird die Zusammengehörigkeit zwischen diesen Alkoholen und Terpenen bzw. Sesquiterpenen in der cyklisch-hydrierten Reihe zutage treten, indem dort das Vorkommen beider Gruppen ein verbreiteteres ist. Wie unter Wasserabspaltung aus dem Geraniol oder Linalool ein olefinisches Terpen bzw. durch Invertierung ein cyklisches entsteht, so läßt sich auch von vornherein die Möglichkeit voraussehen, daß aus einem olefinischen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ durch Wasserabspaltung primär ein olefinisches Sesquiterpen, alsdann aber auch durch Invertierung ein cyklisches mit einem oder mehr Ringen entstehen kann. Aber genau so wie wir bei den olefinischen Sesquiterpenen konstatieren konnten, daß sie sich nur selten in ätherischen Ölen nachweisen lassen, liegen analoge Verhältnisse für die Sesquiterpenalkohole vor; ihr Vorkommen gehört zu den größten Seltenheiten. Ihrer alkoholischen Natur nach können sie entweder primär, sekundär oder tertiär sein. Bei den cyklisch-hydrierten Sesquiterpenalkoholen werden wir die Erfahrung machen, daß hauptsächlich tertiäre Alkohole vorliegen; im Gegensatz dazu scheinen wenigstens die bisher bekannten olefinischen Sesquiterpenalkohole primäre Alkohole zu sein. Citronellol und Geraniol sind primäre Alkohole, Linalool ist ein tertiärer, die cyklisch-hydrierten Terpenalkohole werden wir als sekundäre oder

tertiäre kennen lernen. Hiernach hat es den Anschein, als ob primäre Alkohole in der aliphatischen Reihe vorherrschen, ebenso in der cyklischen, sobald die Alkoholgruppe in der Seitenkette steht, sekundäre und tertiäre, sobald die Alkoholgruppe im Kern vorhanden ist, wenn auch das tertiäre Linalool für die olefinische und das tertiäre Terpineol für die cyklische Reihe eine Ausnahme bilden. Liegen primäre Sesquiterpenalkohole vor, so lassen sie sich zu Aldehyden bzw. Säuren oxydieren. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach müssen diese Alkohole drei doppelte Bindungen enthalten; ihr Volumgewicht muß niedriger liegen als das der cyklischen Sesquiterpenalkohole, der Brechungsexponent richtet sich nach dem Volumgewicht, der Siedepunkt ist von der ganzen Konstitution des Moleküls abhängig. Die Esterifizierung wird leicht und quantitativ vor sich gehen, wenn ein primärer Alkohol vorliegt, schwerer bei einem sekundären, unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und wahrscheinlich gleichzeitiger Invertierung bei tertiären.

Über die sonstige chemische Konstitution dieser Alkohole ist sehr wenig bekannt, auch hier dürfte die Oxydation mit Kaliumpermanganat aus den entstehenden Bruchstücken des Moleküls Aufklärung schaffen.

Ähnlich wie die olefinischen Terpenalkohole sich durch angenehmen Geruch auszeichnen, so scheint dies auch bei den olefinischen Sesquiterpenalkoholen der Fall zu sein; die bisher abgeschiedenen Vertreter dieser Körperklasse gehören zu den wohlriechenden oder im Geruch indifferenten Verbindungen und sind aus Rohölen isoliert worden, die sich durch Wohlgeruch auszeichnen.

55. Nerolidol $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **66**, 503), gelang es gelegentlich ihrer eingehenden Untersuchung über das Orangenblütenöl nachzuweisen, daß in den hochsiedenden Anteilen ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$ enthalten ist, der vielleicht sowohl in freiem, als auch in verestertem Zustande in ihm vorkommt. In einer Fraktion $Sdp._{25} = 164$ bis 165^0 konnte nach Verseifen und abermaliger Fraktionierung ein Anteil $Sdp._{25} = 164—165^0$ erhalten werden, dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ ergab. Hesse und Zeitschel nennen diesen Alkohol Nerolidol.

Physik. Eig. des Nerolidols. $Sdp._6 = 128—129^0$, $Sdp._{25} = 164—165^0$, Sdp. unter gew. Druck $= 276—277^0$, Pol. $+ 13^0\ 32'$. Der Geruch ist schwach und trägt zur Geruchswirkung des Neroliöls nicht erheblich bei, wohl aber übt er wegen seines lange haftenden Geruches fixierende Wirkung aus; Volumgewicht $d = 0{,}880$.

Chem. Eig. des Nerolidols. Das Nerolidol läßt sich nicht vollständig acetylieren. Bei einem Versuch 4 g zu acetylieren wurden 4,2 g eines gelben Öles erhalten: $d = 0{,}887$; Pol. ± 0: V.Z. $= 114{,}8 = 54{,}1\ \%$ Acetat.

Aus dem niedrigen Volumgewicht dürfte sich ergeben, daß das angewandte Essigsäureanhydrid gleichzeitig wasserabspaltend gewirkt hat, so daß teilweise ein Sesquiterpen, wahrscheinlich ebenfalls olefinischer Natur, entstanden ist.

Identifizierung und Konstitution des Nerolidols. Die vorliegenden Daten über die Eigenschaften des Nerolidols sind infolge seiner geringen Menge im Orangenblütenöl bisher sehr lückenhaft, so daß weder über den Nachweis, noch über die Konstitution weitere Angaben gemacht werden können. Das auffallend niedrige Volumgewicht spricht zweifellos dafür, daß, wie bereits Hesse und Zeitschel annahmen, ein olefinischer Sesquiterpenalkohol vorliegen muß.

Die geschichtliche Entwicklung in der Kenntnis der Eigenschaften des Nerolidols hat nur auf die letzten Jahre Bezug, da seine Entdeckung und weitere Untersuchung in das Jahr 1902 fallen.

---

56. Farnesol $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Haarmann und Reimer, Holzminden, stellten fest (D. R. P. 149603 und C. **1904**, I, 975), daß sich in verschiedenen ätherischen Ölen, im Moschuskörneröl, im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten ein neuer Sesquiterpenalkohol befindet, den sie Farnesol nennen. Zur Isolierung dieses Alkohols werden die bei einer fraktionierten Destillation im Vakuum bei 20 mm Druck zwischen 150—200° übergehenden Anteile zunächst verseift, alsdann abermals fraktioniert. Die bei einem Druck von 10 mm zwischen 155 und 165° übergehenden Anteile liefern mit Phtalsäureanhydrid, Kampfersäure- oder Bernsteinsäureanhydrid erwärmt die sauren Ester. Diese Estersäuren werden in alkalisches Wasser gegossen und von den Beimengungen durch Ausätherung befreit. Die in Alkali gelöste Estersäure wird verseift, der abgeschiedene Alkohol ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Das Farnesol geht alsdann unter 10 mm Druck bei 160° (unkor.) über.

v. Soden und Treff isolierten aus dem Rosenöl (B. **37** [1904], 1094) zu ca. 1 % einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der nach ihrer Meinung große Ähnlichkeit mit dem Farnesol besitzt oder mit ihm identisch ist.

Physik. Eig. des Farnesols. $Sdp._{10} = 160°$, $d_{18} = 0{,}885$, $n_D = 1{,}488$ (Haarm. u. Reim.). $d_{15} = 0{,}894$, $Sdp._4 = 149°$, Pol. $= \pm 0$; der Alkohol bildet ein ziemlich dünnflüssiges farbloses Öl, besitzt einen schwachen blumigen, etwas an Cedernholz erinnernden Geruch, verharzt sehr leicht und addiert 6 Atome Brom (v. Soden u. Treff).

Farnesal $C_{15}H_{24}O$. Dieser Aldehyd wird von H. u. R. durch Oxydation erhalten; Semicarbazon $C_{15}H_{24}:N.\ NHCONH_2$ Smp. 133—135°.

Identifizierung und Konstitution des Farnesols. v. Soden und Treff isolieren den Sesquiterpenalkohol aus den Rosenölen, indem sie die mittels Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung erhaltenen primären Alkohole fraktioniert destillieren. Zweifellos besitzt dieser Alkohol große Ähnlichkeit mit jenem von H. u. R. erhaltenen Farnesol. Letzteres kann man durch Oxydation und Überführung in das Farnesal identifizieren, dessen Semicarbazon bei 133—135° schmilzt. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob beide Alkohole identisch sind oder nicht. Nach den vorliegenden physikalischen Konstanten haben wir es mit einem olefinischen Sesquiterpenalkohol zu tun, wofür besonders das niedrige Volumgewicht spricht; auch die Molekularrefraktion stimmt auf einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ mit drei doppelten Bindungen. Mit diesem physikalischen Befunde stimmt auch das chemische Verhalten überein, indem 6 Atome Brom addiert werden. Daß der Alkohol ein primärer oder ev. ein sekundärer ist, könnte aus der Oxydation zu $C_{15}H_{24}O$ geschlossen werden. H. u. R. sprechen letzteren Körper als Aldehyd an, so daß von ihnen das Farnesol als primärer Alkohol angesehen wird.

Die geschichtliche Entwicklung in der Isolierung usw. des Farnesols bildet ein typisches Beispiel dafür, daß Bestandteile ätherischer Öle, die sich in so geringen Mengen wie dieser Alkohol finden und ihrer Konstitution nach zu der Methanreihe gehören, erst in den letzten Jahren aufgefunden werden konnten, nachdem es an typischen Vertretern der olefinischen Reihe, wie Geraniol, Linalool usw., gelungen war nachzuweisen, daß sich derartige Alkohole überhaupt in ätherischen Ölen finden. Erst nach Erledigung der Konstitutionsfrage dieser Alkohole war es möglich, sich auch mit ähnlichen Bestandteilen ätherischer Öle zu beschäftigen, die sich in geringerer Menge in ihnen finden.

Es ist durchaus nicht zweifelhaft, daß sich die olefinischen Sesquiterpenalkohole noch vielfach in ätherischen Ölen werden auffinden lassen; wahrscheinlich tragen sie in vielen Fällen nicht unwesentlich zum angenehmen Geruch, namentlich der Blütenöle, bei. Um derartige Alkohole zu isolieren, wird es nötig sein eine sorgfältige Fraktionierung der hochsiedenden Anteile der ätherischen Öle vorzunehmen. Wir würden den Siedepunkt derartiger Sesquiterpenalkohole je nach ihrer Konstitution zwischen 270—300° erwarten dürfen, auf Druck von 10 mm umgerechnet zwischen 145 und 175°.

Unter den abgehandelten olefinischen Alkoholen haben sich als die wichtigsten das Citronellol $C_{10}H_{20}O$, Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und Linalool $C_{10}H_{18}O$ herausgestellt. Auch ihre Verbreitung in ätherischen Ölen überwiegt bei weitem jene der übrigen hierher gehörigen Alkohole, des Hexylenalkohols, Nerols, Nerolidols, Farnesols usw. Nicht nur die Wissenschaft, sondern auch die Praxis hat von der Konstitutionserschließung dieser Alkohole große Vorteile davongetragen. Hat uns doch das Studium dieser Verbindungen den Übergang von Verbindungen der Methanreihe in cyklisch-

hydrierte vor Augen geführt, ist es uns doch gelungen von ihnen aus zu der Synthese einer Anzahl, namentlich für die Parfümerie wichtiger Verbindungen zu gelangen.

Untereinander zeigen diese drei Alkohole große Ähnlichkeit, wie es auch nicht anders zu erwarten ist, da wir das Citronellol als Dihydrogeraniol anzusehen haben, anderseits im Geraniol und Linalool dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden ist und eine doppelte Bindung in beiden gleiche Lage hat und ferner der Übergang des einen Moleküls in das andere durch Wasserabspaltung vor sich gehen kann.

Dennoch genügen diese Konstitutionsunterschiede, um deutliche Verschiedenheiten in den Reaktionen zutage treten zu lassen. Das Citronellol ist von den drei Molekülen das beständigste, so daß es z. B. durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Überführen in den Phtalsäureester vom Geraniol und Linalool getrennt werden kann, indem diese beiden Alkohole hierbei zerstört, d. h. hauptsächlich in Terpene übergeführt werden, Moleküle, welche mit Phtalsäureanhydrid nicht reagieren, also durch Ausätherung entfernt werden können. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Citronellol in β-Methyladipinsäure und Aceton über, während sich das Geraniol und Linalool hierbei zu Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure aboxydieren lassen. Wegen seiner verhältnismäßigen Beständigkeit läßt sich das Citronellol auch nicht so leicht in cyklisch-hydrierte Verbindungen überführen, während sich Geraniol und Linalool ziemlich glatt mit Ameisensäure in die cyklischen Terpene Dipenten, Terpinen usw. verwandeln lassen; das Citronellol geht hierbei in guter Ausbeute in Citronellylformiat über.

Das Geraniol läßt sich aus einem Gemenge mit Citronellol und Linalool am besten durch die Chlorcalciumverbindung abscheiden. Das Citronellol mit dem Geraniol gemeinsam vom Linalool abzutrennen gelingt am besten durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung: es werden hierbei die sauren phtalsauren Ester des Citronellols und Geraniols gebildet, während Linalool nicht reagiert. Die Abscheidung des Linalools vom Geraniol und Citronellol läßt sich auf chemischem Wege kaum durchführen; wegen des niedrigen Siedepunkts des Linalools jedoch kann man durch sorgfältige fraktionierte Destillation sehr gut die Trennung bewirken.

Die übrigen Vergleiche zwischen diesen drei Alkoholen sind bei der speziellen Besprechung erörtert worden. Ihre Konstitutionserschließung in zeitlicher Beziehung hängt eng zusammen. Geraniol und Linalool wurden gleichzeitig 1891 als zur Methanreihe gehörig erkannt, während das Citronellol in reinem Zustande erst 1896 gewonnen wurde, aber sein zugehöriger Aldehyd Citronellal war ebenfalls bereits 1891 als zur olefinischen Reihe gehörig erkannt worden. Die Konstitutionsaufklärung des Geraniols und Linalools durch Oxydation mit $KMnO_4$ fällt in das Jahr 1894, jene des Citronellols in das Jahr 1896. Kurzum, wir erkennen, daß die Geschichte aller drei Alkohole eine sehr junge ist, daß eigentlich erst die letzten 15 Jahre Klarheit über ihre Konstitution geschaffen haben.

Auch die Totalsynthese dieser drei Alkohole ist in dieser Zeit gelungen. Aus dem synthetisch zu erhaltenden Methylheptenon wurde die Geraniumsäure gewonnen, aus welcher einerseits das Citral hergestellt, dieses in das Geraniol, letzteres in das Linalool übergeführt werden kann, anderseits durch Reduktion die Dihydrogeraniumsäure = Citronellasäure synthetisiert wird, aus welcher sich das Citronellal und aus diesem durch Reduktion das Citronellol ergibt. Für die Praxis ist es von der größten Wichtigkeit, diese Synthese zu vereinfachen.

Auch pflanzenphysiologisch ist die Ähnlichkeit dieser drei wichtigsten Alkohole der olefinischen Reihe von Interesse, indem aus ihr hervorgeht, daß der Ursprung der ätherischen Öle in allen Fällen wahrscheinlich sich als ein sehr eng zusammenhängender erweisen wird. Es ist wohl nicht zu viel gesagt, wenn wir in diesen Alkoholen das Ausgangsmaterial zur cyklisch-hydrierten Reihe, sowohl der Alkohole, als auch Ketone, sowie der Terpene sehen. Hinzukommt, daß es bisher auf keine Weise geglückt ist, durch Ringsprengung von der cyklischen Reihe aus, so mannigfaltig diese Verbindungen in den ätherischen Ölen auch vorkommen, zu den olefinischen Alkoholen zurückzugelangen; allerdings ließe sich dagegen einwenden, daß, wenn dies auch bisher auf künstlichem Wege nicht gelungen ist, es doch die Pflanze durch chemische Umsetzungen bewirken könne; allerdings scheint mir diese Annahme wenig wahrscheinlich, da ausnahmslos bei diesen Ringschlüssen bedeutende Wärmemengen frei werden, also die Bindung zwischen den Ringkohlenstoffatomen eine verhältnismäßig feste ist. Übergangen soll nicht werden, daß daher durch Zufuhr von viel Energie Ringsprengungen vorgenommen werden können und man so zu aliphatischen Molekülen gelangt; ich erinnere nur an den Übergang des Menthonoxims durch mehrere Operationen hindurch zu dem Menthocitronellol, aber dies sind dann immer gewaltsamere chemische Reaktionen, wohingegen es bisher unmöglich war z. B. vom Terpineol aus durch Wasserzufuhr den Ring aufzusprengen und rückwärts zum Geraniol oder Linalool zu kommen. Vielleicht ist folgende Beobachtung von Interesse: Die Überführung des Geraniols in Linalool vollzieht sich weit schwieriger als die umgekehrte Reaktion. Wenn beide Alkohole gleichzeitig in einem ätherischen Öle vorkommen, so findet sich das Linalool trotz seiner relativen Unbeständigkeit doch immer in vorherrschender Menge. Geraniol scheint also in der Pflanze durch einfache Isomerisation von Linalool zu entstehen.

c) Aldehyde der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Die Kohlenwasserstoffe und Alkohole der aliphatischen Reihe verteilen sich in ihrem Vorkommen auf Pflanzen der verschiedensten Familien; wir müssen hierbei jedoch im Auge behalten, daß die Kohlenwasserstoffe mit wenigen Ausnahmen nur geringe Bruchteile eines ätherischen Öles ausmachen. Anders verhält es sich schon mit den Alkoholen. Hier gibt es Öle, z. B. das Palmarosa- und Rosenöl, die fast ganz aus Geraniol

bzw. Geraniol und Citronellol bestehen, ebenso ist der fast allein in Betracht kommende Bestandteil der Linaloëöle das Linalool. In pflanzenphysiologischer Hinsicht werden wir deshalb von dem Studium des Vorkommens dieser Alkohole voraussichtlich weitgehende Aufklärung erwarten können. Wie verhält es sich nun nach allen diesen Richtungen hin mit den Aldehyden? Da die Aldehyde mit Wasserdämpfen mehr oder weniger leicht flüchtige Verbindungen sind, so ist von vornherein auf ihre Gegenwart in ätherischen Ölen zu rechnen, sofern die Pflanze überhaupt Aldehyde hervorzubringen imstande ist. Es hat sich herausgestellt, daß sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle mit den Jahren eine große Anzahl Aldehyde hat konstatieren lassen. Es sind nicht einzelne Pflanzenfamilien, auf die dies Vorkommen beschränkt ist, sondern in Pflanzen, die den verschiedensten Familien angehören, finden sich Aldehyde. Die Gewinnung und Abscheidung aus den Rohölen war bis zu Anfang der fünfziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts nur durch fraktionierte Destillation möglich. Erst damals gelang es Bertagnini durch Entdeckung der kristallisierten Bisulfitverbindungen Aldehyde aus Gemengen abzutrennen. Aber auch dann geschah die Reindarstellung auf diese Weise zunächst nur für Verbindungen, welche der Benzolreihe angehören (Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd usw.). Erst allmählich wurde diese Reaktion auch auf die Aldehyde der Methanreihe übertragen; cyklisch-hydrierte Aldehyde finden sich in den ätherischen Ölen nur äußerst selten und sind erst in allerletzter Zeit aufgefunden worden. Über Aldehyde vgl. Kremers, Pharm. Rev. **20**, 6, 15ff.

Außer der Abscheidung durch Bisulfit können wir die Aldehyde dadurch, daß wir sie mit Ammoniak oder dessen Derivaten in Reaktion bringen, vielfach in Verbindungen überführen, welche sich durch ihre Kristallisationsfähigkeit oder sonstige Eigenschaften zur Abtrennung eignen. So gewinnt man die Aldehydammoniake, indem man den Aldehyd in trocknem Äther löst und in die Lösung trocknes Ammoniakgas einleitet. Von den substituierten Ammoniaken kommen hier in Frage das Hydroxylamin, Phenylhydrazin, p-Brom- und p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Oxamazid.

Die Darstellungsverfahren für diese Verbindungen sind teilweise bereits im allgemeinen Teil angegeben, teilweise werden sie ausführlich in den speziellen Fällen Erwähnung finden. Die entstandenen Aldoxime lassen sich durch Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Wasser zwar von den übrigen Bestandteilen abtrennen, aber die Aldehyde können aus den Aldoximen nicht regeneriert werden, sondern es entstehen besonders Nitrile. Auch die Verbindungen mit Phenylhydrazin eignen sich nicht gut. Zur Abtrennung sowohl, als auch Wiedergewinnung und Reindarstellung der Aldehyde führt der Weg am bequemsten über die Semicarbazone bzw. Thiosemicarbazone; auch die Verbindungen mit Oxamazid dürften sich als für diese Zwecke verwendbar zeigen. So lassen sich auch die aliphatischen gesättigten und ungesättigten aldehydischen Bestandteile der ätherischen Öle isolieren.

Das Vorkommen dieser Aldehyde in den Ölen ist in den meisten Fällen prozentualiter ein geringes; am meisten verbreitet sind noch in dieser Beziehung die ungesättigten Aldehyde, das Citronellal und besonders das Citral, denn es gibt Öle, welche 80% und darüber von letzterem Aldehyd enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften der Aldehyde der Methanreihe sind sehr verschieden, je nach der Größe und dem Sättigungszustande des Moleküls. Die niedrigen Glieder dieser Reihe, wie Formaldehyd, Acetaldehyd usw. sind in Wasser löslich und aus diesem Grunde lange in ätherischen Ölen übersehen worden, da sie sich hauptsächlich in den Destillationswässern befinden; die Moleküle mit höherem Kohlenstoffgehalt sind natürlich weniger wasserlöslich. Die gesättigten Aldehyde sind spez. leichter als die zugehörigen ungesättigten, der Decylaldehyd hat ein niedrigeres spez. Gewicht als das Citronellal und dieses ist hinwiederum leichter als das Citral; analoge Verhältnisse finden wir mut. mut. bei den Brechungsexponenten.

Die physiologische Einwirkung einzelner Aldehyde der Methanreihe auf den tierischen Organismus ist vereinzelt studiert worden, so von Hildebrandt das Verhalten des Citrals. Alle hier in Frage kommenden Aldehyde zeichnen sich durch intensiven Geruch, teils durch großen Wohlgeruch aus; wenn sie auch vielfach nur in geringen Mengen in einem Öl vorkommen, so verleihen sie diesem doch ihren charakteristischen Geruch. So bestehen Citrusöle häufig aus Limonen mit nur wenigen Prozenten aldehydischer Bestandteile; dennoch sind diese imstande dem Öle einen nur diesem eigentümlichen Geruch mitzuteilen.

Die chemischen Eigenschaften der Aldehyde der Methanreihe stimmen mit jenen der Aldehyde im allgemeinen überein. Am besten lassen sich diese Aldehyde, wie erwähnt, durch die Semicarbazone abscheiden und auch aus ihnen isolieren (vgl. Citronellal, Citral). Sie sind sehr reaktionsfähig, kondensieren sich mit Ketonen (vgl. Pseudojonon) usw.

Identifizierung der Aldehyde der Methanreihe. Der Nachweis der Aldehyde geschieht nach den allgemeinen Aldehydreaktionen, wie mit Silberoxyd usw., oder aber man stellt gut kristallisierende Derivate her (Semicarbazone, Naphtocinchoninsäuren usw.), welche für die betreffenden Moleküle charakteristisch sind. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Identitätsreaktionen der Aldehyde zahlreicher sind als jene der Kohlenwasserstoffe und auch Alkohole, so daß es stets gelingt, den einen oder andern vorliegenden Aldehyd alsbald nachzuweisen.

Konstitution der Aldehyde der Methanreihe. Die Analyse entscheidet zunächst die Bruttoformel, aus der wir alsdann bereits in den meisten Fällen ersehen können, ob wir es mit einem gesättigten oder ungesättigten Aldehyd zu tun haben. Die Molekularrefraktion sowie die mit dieser übereinstimmenden chemischen Reaktionen zeigen uns, ob im speziellen Falle ein olefinischer Aldehyd vorliegt. Über die weitere Natur desselben erhalten wir am besten durch seine Überführung in Derivate, bei denen eine Umlagerung ausgeschlossen ist, Aufklärung; so z. B. gelingt es häufig

durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat zu bekannten Säuren oder Ketonen zu gelangen, aus deren Konstitution rückwärts auf jene des Aldehyds geschlossen werden kann. Auch ist in vielen Fällen die Oxydation des Aldehyds zu einer bekannten Säure ohne Abspaltung von Kohlenstoff von Erfolg gewesen, indem man bei dieser Reaktion ammoniakalisches Silberoxyd verwendete; so konnte der n-Decylaldehyd zur n-Caprylsäure oxydiert werden. Auch durch die Reduktion zu dem zugehörigen Alkohol läßt sich die Konstitution häufig nachweisen.

Geschichte der Aldehyde der Methanreihe. Wenn auch einzelne Aldehyde, von denen wir heute wissen, daß sie in den ätherischen Ölen vorkommen, bereits lange synthetisch auf anderem Wege erhalten waren — so der Acetaldehyd, Isovaleraldehyd usw. —, so geschah ihr Nachweis in den ätherischen Ölen selbst erst bedeutend später. Ja man kann sagen, daß die olefinischen Aldehyde eigentlich erst in den letzten 20 Jahren in ätherischen Ölen konstatiert wurden. Aldehyde der Benzolreihe dagegen, wie Benzaldehyd oder Zimtaldehyd, sind seit fast 100 Jahren bekannt und bereits in den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts ausführlich studiert worden. Dies hat einmal darin seinen Grund, daß die niedrigen Glieder der Aldehyde in Wasser löslich sind, daß die meisten der hier in Betracht kommenden ätherischen Öle erst verhältnismäßig spät bekannter wurden, und daß anderseits gerade die Abscheidung der olefinischen Aldehyde sich zu einer schwierigen Operation gestaltet, weil die besonders in Frage kommenden Bisulfitverbindungen sich nicht, wie bei den Aldehyden der Benzolreihe, sofort kristallinisch abscheiden, sondern meistenteils gelatinös und schleimig sind, eine Erscheinung, die besonders durch die ebenfalls vielfach olefinischen Beimengungen verursacht wird. Alle diese Umstände haben es bewirkt, daß das Studium der verbreitetsten dieser Aldehyde, nämlich der ungesättigten, erst in den letzten 15 Jahren mit Erfolg in Angriff genommen wurde. Trotzdem sehen wir heute bezüglich der Konstitution dieser olefinischen Aldehyde in den allermeisten Fällen klar. Auch ist es gelungen, ihre Beziehungen zur cyklisch-hydrierten Reihe, namentlich auch zu den Terpenen, in den letzten zehn Jahren klarzustellen. Die der Zeit nach spät liegenden Aufklärungen haben auch bewirkt, daß das Vorkommen dieser Aldehyde ebenfalls in den meisten Fällen erst in den letzten 20 Jahren konstatiert wurde; zweifellos sind alle diese Aldehyde nicht nur, soweit sie bekannt sind, weiter verbreitet, sondern wir werden in Zukunft gerade diese Körperklasse noch häufiger und besonders auch in bisher unbekannten ätherischen Ölen auffinden können.

Verwendung der Aldehyde der Methanreihe. Aus dem späten Bekanntwerden mit diesen Aldehyden folgt nicht, daß auch ihre Anwendung im praktischen Leben eine der Zeit nach späte ist; vielmehr hat man sie, natürlich nur im Verein mit anderen Bestandteilen, als ätherische Öle seit sehr langer Zeit in der Parfümerie zur Herstellung von aromatischen Wässern usw. gebraucht. Als Ausgangsmaterial für andere wohlriechende Substanzen ist das Citral erst in den neunziger Jahren des vergangenen

Jahrhunderts (z. B. zur Herstellung des Jonons) herangezogen worden. Wegen ihres ausgesprochenen Wohlgeruchs dürften viele dieser Aldehyde, namentlich wenn ihre Synthese vervollkommnet wird, noch ausgedehntere Verwendung finden.

α) Gesättigte Aldehyde der Methanreihe.

Es sind sowohl gesättigte Aldehyde mit niederem Kohlenstoffgehalt, als auch solche mit höherem in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Die Löslichkeit der ersteren in Wasser ist die Ursache, weshalb sie sich hauptsächlich in den Destillationswässern und nur teilweise in den Ölen selbst befinden.

57. Formaldehyd CH_2O = HCHO.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Daß sich der Formaldehyd in ätherischen Ölen bzw. in dem Destillationswasser befindet, ist wahrscheinlich, einmal, da der Formaldehyd ein Reduktionsprodukt der Kohlensäure ist, anderseits aber auch, weil er durch Abspaltung aus komplizierteren Molekülen in der Pflanze entstehen kann. Wegen seines gasförmigen Zustandes bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur dürfte er meistenteils übersehen worden sein. Keimazu hat im Jahre 1904 gelegentlich seiner Untersuchung über das Apopinöl festgestellt, daß sich in diesem Formaldehyd findet (Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. **253**, März 1903; Sch. **1903**, II, 9 und **1904**, I, 9). Bei dem Waschen des Öles mit Wasser fiel Keimazu der stark stechende Geruch des wäßrigen Teiles auf, als dessen Ursache er das Vorhandensein von Formaldehyd durch die üblichen Reaktionen nachweisen konnte. Aus dem Eintreten der Rimini-Vitalischen Reaktion glaubt er folgern zu müssen, daß gerade dieser Aldehyd anwesend ist.

Physik. und chem. Eig. des Formaldehyds. Synthetisch dargestellter Formaldehyd siedet bei -21^0, Volumg. $d_{-20} = 0{,}8153$; er reduziert ammoniakalische Silberlösung usw. und neigt außerordentlich zu Polymerisationen.

Identifizierung und Konstitution des Formaldehyds. Zum Nachweis des Formaldehyds dürfte sich am besten die Riminische Reaktion (C. **1898**, I, 1152) eignen, die darin besteht, daß man den Aldehyd mit Phenylhydrazinchlorhydrat, alsdann mit Eisenchlorid, endlich mit konzentrierter Salzsäure versetzt: es entsteht Rotfärbung, welche später in Orangerot übergeht.

Die Konstitution ergibt sich aus der Synthese.

Geschichte des Formaldehyds. Am Formaldehyd haben wir wiederum ein Beispiel dafür, daß seine Synthese aus Methylalkohol, ameisensaurem Kalk usw. seit langer Zeit bekannt ist, daß er aber wegen seines gasförmigen Zustandes häufig übersehen wurde, und daß auch aus diesem

Grunde seine Anwesenheit in ätherischen Ölen äußerst schwierig nachzuweisen ist. Der stechende Geruch des Vorlaufs einer großen Anzahl ätherischer Öle dürfte in vielen Fällen auf Formaldehyd zurückzuführen sein. —

Auch in andern ätherischen Ölen ist vielfach die Anwesenheit eines Aldehyds in den zuerst übergehenden Anteilen konstatiert worden, ohne daß es bisher möglich gewesen wäre, seine chemische Natur genau festzustellen. So wurde im Vorlauf des Ingweröls (*Zingiber officinale* Roscoe) ein Aldehyd beobachtet (v. Soden und Rojahn, Pharm. Z. **45** [1900], 414), welcher mit Bisulfit eine Verbindung einging, jedoch war seine Menge zur Untersuchung zu gering.

Ferner erhielten Bertram und Gildemeister (Ar. **228** [1890], 483) vom Kessowurzelöl (*Valeriana officinalis* L. *var. angustifolia* Miqu.) einen Vorlauf, der ebenfalls aldehydische Bestandteile enthielt; es ist nicht entschieden worden, ob Valeraldehyd und ev. noch niedrigere Aldehyde vorliegen.

---

58. Acetaldehyd $C_2H_4O = CH_3CHO$.

Bevor das Vorkommen des Acetaldehyds erörtert werden soll, möge als Übergang Erwähnung finden, daß noch in zwei Ölen ebenfalls niedere Aldehyde konstatiert wurden.

Opitz untersuchte im Jahre 1891 (Ar. **229**, 275) das ätherische Öl des Sabadillsamens; er trennte die Aldehyde durch Bisulfit ab, zersetzte die Doppelverbindungen und führte die freigemachten Aldehyde in die zugehörigen Säuren über. Durch die Analyse der Baryumsalze usw. glaubte er zu der Annahme berechtigt zu sein, daß hier ein Gemisch der Aldehyde der Fettreihe vom Formaldehyd bis zum Butyraldehyd vorliege. Dieses Vorkommen von Aldehyden habe auch sonst viel Wahrscheinlichkeit für sich, da sie als häufige Begleiter der ätherischen Öle und ihrer Destillationswässer aufgefunden seien.

Ferner konnte Semmler nachweisen, daß im Bärlauchöl (*Allium ursinum* L.) ein Aldehyd vorkommt, und zwar ein äußerst niedrig siedender; die weitere Natur desselben konnte jedoch nicht bestimmt werden (A. **241**, 90).

Erkennen wir demnach, wie es in vielen Fällen nicht gelingen wollte, die Natur eines Aldehyds im Vorlauf der Öle festzustellen, so ist dies doch in anderen Fällen ohne Zweifel für den Acetaldehyd gelungen; aber auch das Vorkommen dieses Aldehyds in einigermaßen größerer Menge ist immerhin ein verhältnismäßig seltenes. Zur Isolierung fraktioniert man die Öle bei gewöhnlichem Druck, schüttelt die zuerst übergehenden Anteile mit Bisulfitlösung und macht aus der kristallinischen Doppelverbindung den Aldehyd frei.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im allgemeinen ist vorauszuschicken, daß bei der Destillation von Sämereien fast regelmäßig Acet-

aldehyd auftritt, so daß demnach diese Verbindung zu den häufigeren in den ätherischen Ölen gehört. Es soll hier ganz unerörtert bleiben, welchem Vorgange der Acetaldehyd seinen Ursprung verdankt, ob er bereits fertig gebildet in der Pflanze vorliegt, oder ob er erst während der Wasserdampfdestillation entsteht.

Der Nachweis des Acetaldehyds läßt sich nach Rimini (C. **1898**, II, 277) in der Weise führen, daß man verdünnte Aldehydlösung, $^1/_{1000}$—$^1/_{25000}$, mit einem Tropfen wäßriger Trimethylaminlösung und einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung versetzt; bei Gegenwart von Acetaldehyd entsteht eine blaue Färbung, welche nach $^1/_4$ Stunde verschwindet.

Lauraceae.

Im Kampferöl (*Laurus Camphora* L.), welches, wie Sch. u. Co. gezeigt haben, eine sehr komplizierte Zusammensetzung besitzt, findet sich in den zuerst übergehenden Anteilen, die bei der fraktionierten Destillation erhalten werden, Acetaldehyd. Gelegentlich dieses Vorkommens erwähnen Bertram und Gildemeister (a. a. O. S. 485): „dieser Körper, der wohl in keinem Öle ganz fehlt, macht sich immer da, wo große Massen eines Öles destilliert werden, stark bemerkbar. Er geht zum Teil mit dem ersten Destillationswasser weg, findet sich aber auch in der ersten Terpenfraktion gelöst.“

Myrtaceae.

In verschiedenen Cajeputölen (*Melaleuca* spec.) ist der Acetaldehyd ebenfalls nachgewiesen worden.

Umbelliferae.

Das Anisöl (*Pimpinella Anisum* L.) besteht bis zu 90 % aus Anethol. Schon sehr früh hat man den Anissamen destilliert, um das Aniswasser zu gewinnen. Wegen des hohen Gehalts an Anethol erstarrt das Öl selbst sehr leicht. Valerius Cordus hat die Fähigkeit des Öles fest zu werden bereits 1540 erkannt (Valerii Cordi de artificiosis extractionibus liber. Ed. Gessner, Argentorati **1561**, 226). Auch später finden wir verschiedene Andeutungen über die halbfeste Beschaffenheit des Anisöls. Infolge der Kristallisationsfähigkeit des Anisöls beschäftigte man sich auch früh mit seiner Untersuchung, so im Jahre 1820 Th. de Saussure (A. ch. II, **13** [1820], 280 und Schweigg. J. f. Ch. u. Phys. **29** [1820], 165), Dumas im Jahre 1833 (A. **6**, 245), ebenso 1833 Blanchet und Sell (A. **6**, 287), Cahours im Jahre 1841 (A. **41**, 56), Laurent im Jahre 1842 (A. **44**, 313), schließlich Gerhardt (A. **44**, 318 und **48**, 234) (vgl. Anethol). Methylchavikol wurde 1895 von Sch. u. Co. nachgewiesen (Sch. **1895**, II, 6). Im Vorlauf des Anisöls wurde ebenfalls von ihnen Acetaldehyd aufgefunden; wir haben mit diesem Vorkommen im Anisöl wiederum die Bestätigung, daß sich dieser Körper in Ölen findet, die aus Samen destilliert werden.

Ebenfalls in einer Umbellifere, im Kümmel (*Carum Carvi* L.), ist ein Öl vorhanden, welches aus den Früchten dieser Pflanze gewonnen wird, und in welchem sich nach SCH. u. Co. (SCH. **1899**, II, 32) Acetaldehyd findet, indem dieser schon bei der Destillation von Kümmel in großen Mengen auftritt.

Labiatae.

Das Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis* L.) enthält neben dem Pinen, Kampfen, Cineol, Kampfer und Borneol auch weniger wichtige Verbindungen, zu denen der Acetaldehyd gehört (vgl. GILDEMEISTER und STEPHAN, Ar. **235**, 587).

Auch das Pfefferminzöl (*Mentha piperita* L.) ist eins derjenigen Öle, die eine große Anzahl qualitativ verschiedener Moleküle aufweisen. POWER und KLEBER (Ar. **232**, 639) unterwarfen das amerikanische Pfefferminzöl einer sehr sorgfältigen Untersuchung. Durch fraktionierte Destillation stellten sie fest, daß ein kleiner Teil bei 30—110° übergeht. Diese Fraktion erstarrte fast vollständig beim Schütteln mit einer konz. Lösung von Natriumbisulfit. Die Bisulfitverbindung wurde genau mit Natronlauge neutralisiert, wobei sich ein Öl abschied. Alsdann ward mit Kaliumpermanganat oxydiert, die entstandenen Säuren wurden fraktioniert, darauf genau neutralisiert und mit Silberlösung gefällt. Es ließen sich zwei Silbersalze isolieren, von denen das eine essigsaures, das andere baldriansaures Silber waren. Hieraus schließen POWER und KLEBER, daß das Aldehydgemenge hauptsächlich Acetaldehyd und Valeraldehyd enthielt.

Compositae.

Im Schafgarbenöl (*Achillea Millefolium* L.) konstatierte AUBERT (Am. Soc. **24** [1902], 778 und C. **1902**, II, 798) außer Cineol eine kleine Menge Aldehyd, welcher in den ersten bis 90° siedenden Ölanteilen vorhanden war. Der Vollständigkeit halber wird dieses Vorkommen erwähnt, ohne daß damit über die Natur dieses Aldehyds entschieden werden soll, ob überhaupt Acetaldehyd vorliegt.

Physik. und chem. Eig. des Acetaldehyds. Sdp. = 21°, d_0 = 0,80092; M. R. = 18,83 (KANONNIKOW, J. pr. II, **31**, 361). Die chemischen Eigenschaften dieses Aldehyds sind jene der Aldehyde im allgemeinen, so daß schon aus diesem Grunde auf die allgemeine organische Chemie verwiesen werden kann.

Geschichte des Acetaldehyds. Der Acetaldehyd wurde zuerst von DÖBEREINER (SCHWEIGG. J. f. Chem. u. Phys. **32**, 269; **34**, 124) in unreinem Zustande erhalten. LIEBIG beschäftigte sich alsdann mit dem Acetaldehyd und stellte seinen Zusammenhang mit dem Äthylalkohol und der Essigsäure fest. Nicht wenig hat der Acetaldehyd somit dazu beigetragen die Radikaltheorie aufbauen zu helfen. In einem ätherischen Öl gelang sein Nachweis jedoch erst in den letzten 20 Jahren, da einerseits sein Vorkommen wegen seiner Löslichkeit in Wasser leicht zu übersehen ist, anderseits sowohl seine große Flüchtigkeit, als auch seine geringe Wichtigkeit

für die Öle selbst dazu beigetragen haben, daß er so lange in ihnen unbeachtet blieb. Aus pflanzenphysiologischem Grunde gewinnt jedoch der Acetaldehyd Bedeutung, wenn es sich herausstellen sollte, daß derselbe bereits fertig gebildet in der Pflanze vorkommt.

59. Butyraldehyd

$$C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CHO.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Ob der Propionaldehyd in einem ätherischen Öl vorkommt, muß dahingestellt bleiben (vgl. oben Optiz unter Formaldehyd im Sabadillsamenöl). Auch das Vorkommen des Butyraldehyds ist wenig studiert. Über sein ev. Vorkommen im *Eucalyptus Globulus* schreiben Sch. u. Co. (Sch. **1888**, I, 18): „Bei Destillation der Blätter von *Eucalyptus Globulus* machten wir eine sehr interessante Beobachtung, wir konnten dabei das Auftreten von Aldehyden der Fettsäuren konstatieren. Das Vorhandensein von Valeraldehyd konnten wir mit Sicherheit feststellen, auch Butyraldehyd und wahrscheinlich Capronaldehyd scheinen zugegen zu sein."

Ebenfalls in Myrtaceen (*Melaleuca* spec.) findet sich, wie oben erwähnt, das Cajeputöl. Voiry fand bei der Untersuchung desselben (Bl. II, **50**, 108) im Jahre 1888, daß es Butyraldehyd enthält; er sagt: „J'ai isolé au début de la distillation, à la pression normale, les aldéhydes butyrique et valérianique."

Welche Konstitution diese Buttersäurealdehyde haben, ebenso wie sie in der Pflanze entstehen, läßt sich aus den mitgeteilten Angaben nicht entnehmen. Da sich aber sowohl freie Buttersäure, als auch deren Ester in ätherischen Ölen finden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß man auch noch verschiedentlich auf die Butyraldehyde in ihnen stoßen wird.

60. Isovaleraldehyd

$$C_5H_{10}O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Isovaleraldehyd zeichnet sich durch seinen intensiven, wenig angenehmen Geruch aus; der Vorlauf mehrerer Öle, welcher einen unangenehmen Geruch besitzt, dürfte in vielen Fällen auf die Anwesenheit dieses Aldehyds zurückzuführen sein. Obwohl bereits seit langer Zeit bekannt (Dumas, Stas. A. chim. [II], **73**, 145) und durch Oxydation des Amylalkohols erhalten, hat man ihn ebenso wie die

bereits besprochenen Aldehyde aus ätherischen Ölen spät isoliert. Über das bisher festgestellte Vorkommen ist folgendes zu erwähnen:

Myrtaceae.

Wie bereits beim Butyraldehyd mitgeteilt, konnte VOIRY im Jahre 1888 nachweisen, daß sich im Cajeputöl (*Melaleuca* spec.) wahrscheinlich Butyraldehyd und Valeraldehyd finden.

Ebenso konnte VOIRY (Thèse de l'école de Pharm. de Paris 1888: Contribution à l'étude chimique des huiles essentielles de Myrtacées) in anderen Myrtaceen Valeraldehyd konstatieren. Ähnliche Resultate ergab eine Untersuchung von BERTRAND im Jahre 1893 (Bl. III, **9**, 432 und C. r. **116**, 1070), welche sich auf das Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris) erstreckte. Er fand zunächst Cineol und Terpineol; ferner konnte er dem Öl durch Bisulfit zwei Aldehyde entziehen, von denen der niedriger siedende ev. Valeraldehyd war.

In dem ätherischen Öl von *Eucalyptus rostrata* Schlechtend. machen SCH. u. Co. (SCH. **1891**, II, 40) ebenfalls die Anwesenheit von Valeraldehyd wahrscheinlich.

Von *Eucalyptus Globulus* Labill. haben wir bereits oben gesehen, daß das Öl dieser Pflanze einen Vorlauf liefert, in welchem hauptsächlich Valeraldehyd neben Butyr- und Capronsäurealdehyd vorhanden ist.

Das Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata*) enthält als Hauptbestandteil das Eugenol. SCH. u. Co. (SCH. **1902**, I, 44) hatten außer anderen Verbindungen auch Methyl-n-Amylketon, Furfurol, Benzoesäuremethylester usw. konstatiert, sowie, daß die bis 159° siedenden Anteile des Vorlaufs mit Bisulfit behandelt eine kristallinische Verbindung ergaben, welche nach ihrer Zersetzung wenig Öl lieferte, das sich durch einen zum Husten reizenden Geruch auszeichnete, der wahrscheinlich von Valeraldehyd herrührte.

Labiatae.

Vom amerikanischen Pfefferminzöl (Ar. **232** [1894], 639) konnte bereits oben festgestellt werden, daß sich in dem bei 92° siedenden Vorlauf Acetaldehyd befindet; ferner wurde durch Oxydation des aus der Bisulfitverbindung abgeschiedenen Bestandteils Isovaleriansäure erhalten, so daß damit die Anwesenheit des Isovaleraldehyds im Pfefferminzöl dargetan ist.

Valerianaceae.

Auch das Kessoöl liefert einen Vorlauf, in welchem BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1890 (Ar. **228** [1890], 483), wie bereits oben erwähnt, neben Essigsäure und Valeriansäure ev. auch Valeraldehyd nachwiesen. — Auch im Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) scheint nach SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 41) Valeraldehyd vorhanden zu sein.

Identifizierung und Konstitution des Isovaleraldehyds. Der Nachweis des Isovaleraldehyds läßt sich durch seinen charakteristischen Geruch,

alsdann durch seine Oxydation zur Isovaleriansäure führen, die ihrerseits durch das Silbersalz charakterisiert werden kann. Wahrscheinlich liegt in obigen Ölen der Isovaleraldehyd vor.

Geschichtlich ist bereits bemerkt worden, daß der Isovaleraldehyd synthetisch seit langer Zeit bekannt ist, aber nichtsdestoweniger erst während der letzten 20 Jahre mit Bestimmtheit in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. — Wegen seines unangenehmen Geruches dürfte eine ausgedehnte Verwendung auch nicht zu erwarten sein.

61. Capronsäurealdehyd $C_6H_{12}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der nächst höhere Aldehyd mit 6 Kohlenstoffatomen ist mit einiger Gewißheit bisher nur im Öl von *Eucalyptus Globulus* Labill. konstatiert worden. Sch. u. Co. (Sch. **1888**, I, 18) geben an, daß er wahrscheinlich mit dem Butyr- und Valeraldehyd zusammen den unangenehmen, kratzenden Geruch vieler Eucalyptusöle ausmache.

62. n-Oktylaldehyd

$$C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die bisher besprochenen Aldehyde zeichnen sich durch mehr oder weniger scharfen, vielfach auch unangenehmen Geruch aus. Es ist nun eine auffallende Tatsache, daß sich mit steigendem Molekulargewicht der Geruch der Aldehyde ändert, daß die höhermolekularen angenehmeren Geruch zeigen; bei den höchstmolekularen (ungefähr von C_{12} ab) läßt der Geruch alsdann an Intensität nach und wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer schwächer. Während sich die gesättigten Aldehyde mit niedrigem Kohlenstoffgehalt bisher in der Praxis, namentlich für Parfümeriezwecke, nicht verwenden ließen, liegen die Verhältnisse vom Oktylaldehyd ab anders. Wenn auch der n-Oktylaldehyd selbst nur einen wenig blumenähnlichen Geruch zeigt, so ist nicht ausgeschlossen, daß die Isoaldehyde angenehmer riechen.

Burgess (Proceed. **17** [1901], 171) gibt an, bei der Untersuchung des Citronenöls auf neue Verbindungen gestoßen zu sein. Er schüttelt 3—4 l der bei der Destillation des Citronenöls erhaltenen Terpene mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung; aus der kristallinischen Bisulfitverbindung scheidet er einen Aldehyd ab.

Eig. des n-Oktylaldehyds. Sdp.$_{15}$ = 80—85°, Pol. = + 0° 30′, $n_{D_{20}}$ = 1,4314. Durch Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd polymerisiert er sich

zu einem festen Körper, welcher aus Alkohol umkristallisiert werden kann; mit Hydroxylamin gibt der Aldehyd ein Oxim vom Smp. 35°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine ölige Säure. Dieser Aldehyd soll auch im Orangenöl (vgl. dagegen STEPHAN, J. pr. II, **62**, 523) vorhanden sein; er konnte aber nicht, wie beim Citronenöl, in den Terpenen desselben aufgefunden werden.

v. SODEN und ROJAHN (B. **34**, 2809) bringen ebenfalls Mitteilungen über diese aldehydischen Bestandteile des Citronenöls. Sie entfernen nach TIEMANN hauptsächlich erst das Citral, schütteln alsdann mit Bisulfit. Schließlich erhalten sie eine Fraktion des isolierten Aldehyds vom Sdp. 185—190°, welche sie als ein Gemenge von Oktyl- und Nonylaldehyd ansehen. Sie erhalten in großer Menge ein Semicarbazon vom Smp. 89,5°, welches dem Nonylaldehyd (vgl. SCH. **1902**, I, 67) zugehört, und in geringerer Menge ein Semicarbazon vom Smp. 72°, welches sich vom Oktylaldehyd ableitet. Die Aldehyde zeichnen sich durch intensiven, dem des Nonylaldehyds sehr ähnlichen Geruch aus; eine über 200° siedende Aldehydfraktion enthielt Citronellal. Die Forscher kommen zu dem Resultate, daß im Citronenöl aller Wahrscheinlichkeit nach Nonylaldehyd und vielleicht auch Oktylaldehyd vorkommen. Zweifellos sind diese Aldehyde für das Aroma des Citronenöls von Bedeutung. Daher finden wir auch in vielen künstlich hergestellten Citronenölen einen Zusatz von n-Oktylaldehyd (vgl. früheres D. R. P. 134788 HEINE u. Co.; C. **1902**, II, 1486, welche künstliches Citronenöl herstellen aus Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol. Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat, n-Oktylaldehyd und n-Nonylaldehyd). Vgl. SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 25), welche im Citronenöl außerdem Kampfen, Methylheptenon, Terpineol, ev. Pinen und ein leichtes Sesquiterpen auffanden.

Bezüglich der Isolierung des Oktylaldehyds ist es nach diesen Mitteilungen notwendig, daß durch Behandlung mit Bisulfit zunächst sämtliche Aldehyde durch die kristallinische Bisulfitverbindung abgeschieden werden, oder man kann das Citral auf Grund seiner wasserlöslichen Bisulfitverbindungen vorher abtrennen. Die weitere Isolierung geschieht durch fraktionierte Destillation.

Über **Eigenschaften, Identifizierung und Konstitution des n-Oktylaldehyds** ist das Wesentlichste bereits mitgeteilt worden; wahrscheinlich liegt n-Oktylaldehyd vor (vgl. diesen auch unter Oktylalkohol).

Geschichtlich ist zu bemerken, daß erst die Vervollkommnung der Trennungsmethoden innerhalb der letzten Jahre, sowie das Arbeiten mit größeren Quantitäten uns in den Stand gesetzt haben, derartige in geringen Mengen in den ätherischen Ölen vorhandene Bestandteile, wie den Oktylaldehyd, aufzufinden.

63. n-Nonylaldehyd

$C_9H_{18}O = CH_3(CH_2)_7CHO.$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch der nächst höhere Aldehyd, der n-Nonylaldehyd, ist verschiedentlich in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Bezüglich seiner Gewinnung ist folgendes zu erwähnen. Aus dem deutschen Rosenöl konnten Sch. u. Co. (Sch. **1900**, II, 56) außer Geraniol, l-Citronellol, n-Phenyläthylalkohol, l-Linalool und Citral auch n-Nonylaldehyd isolieren. 11 kg deutsches Rosenöl wurden fraktioniert destilliert; es ergab sich eine Fraktion von 300 g, die bei 13 mm Druck von 55—100° siedete. Durch Behandlung mit Natriumbisulfit konnte hieraus ein Aldehyd isoliert werden.

Physik. und chem. Eig. des n-Nonylaldehyds. Sdp.$_{13}$ = 80—82°, d_{15} = 0,8277, $n_{D_{16}}$ = 1,42452, Pol. = ± 0. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entstand Pelargonsäure vom Sdp. 252—253° und d_{15} = 0,9088; ihr Zinksalz schmolz bei 132°.

A. a. O. S. 58 geben Sch. u. Co. an, daß zweifellos noch weitere Bestandteile in dem Rosenöl vorhanden sind; unter anderm sagen sie: „Auch die Gegenwart niederer und höherer Homologen des Nonylaldehyds ist in den Aldehydfraktionen wahrscheinlich."

Über das Vorkommen des Nonylaldehyds im Citronenöl wurde bereits bei der Besprechung des Oktylaldehyds berichtet (vgl. Burgess, Proceed. **17**, 171 und v. Soden und Rojahn, B. **34**, 2809).

Über ein weiteres Vorkommen im Mandarinenöl ist zu erwähnen, daß nach Sch. u. Co. (Sch. **1901**, II, 35) der charakteristische Geruch des Mandarinenöls durch den Methylester der Methylanthranilsäure bedingt wird, daß die Hauptmenge des Öles aus d-Limonen besteht, daß sich außerdem kleinere Mengen von Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool und Terpineol in demselben befinden.

Gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung des Ceylon-Zimtöls (*Cinnamomum ceylanicum*) haben Sch. u. Co. (Sch. **1902**, I, 64) festgestellt, daß sich 14 Bestandteile in demselben finden, wie beim Linalool bereits angegeben wurde. Unter diesen befindet sich auch der Nonylaldehyd. Durch fraktionierte Destillation wurde eine Fraktion 6—7 mm Sdp. 62—92° erhalten; diese enthielt neben Benzaldehyd und Zimtaldehyd den Nonylaldehyd. Der Nachweis wurde durch Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd geführt; es resultierte Pelargonsäure.

Aus den mitgeteilten Vorkommen sehen wir, daß sich der Nonylaldehyd in Citrusölen, im Rosen- und Zimtöl findet; es sind dies Öle, die aus verschiedenen Pflanzenfamilien gewonnen werden. Wir müssen bei diesem Vorkommen aber im Auge behalten, daß die bisher aufgefundenen Mengen des Nonylaldehyds recht geringe sind, wenn sich auch nicht leugnen läßt, daß der intensive Geruch dieses Aldehyds zweifellos zum Aroma der Öle, in denen er gefunden wurde, beiträgt.

Identifiziert wird der Nonylaldehyd am besten durch die Überführung in Pelargonsäure. Für die Konstitution ist diese Gewinnung

der Pelargonsäure entscheidend; wir haben es also mit dem n-Nonylaldehyd zu tun. —

Auch hier setzte uns die entwickelte Technik erst in den letzten Jahren in den Stand derartige in so geringen Mengen sich vorfindende Bestandteile in den ätherischen Ölen festzustellen; erst das Verarbeiten von großen Mengen Rohöl ließ soviel Substanz gewinnen, daß sie zur Charakterisierung genügte.

Verwendet wird der Nonylaldehyd bei der künstlichen Darstellung derjenigen Öle, in denen er bisher nachgewiesen wurde.

---

64. n-Decylaldehyd

$C_{10}H_{20}O = CH_3(CH_2)_8CHO$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im Jahre 1900 (J. pr. II, **62**, 523) untersuchte Stephan das süße Pomeranzen- oder Apfelsinenschalenöl (*Oleum Aurantii dulcis*) (vgl. Linalool); er konnte unter anderen Verbindungen aldehydische Bestandteile isolieren, nachdem er das ganze Öl einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen hatte; hierzu wurden 42 kg verwendet. Nachdem nach wiederholter Fraktionierung die Terpene abdestilliert waren, wurden 530 g erhalten, die der Behandlung mit Natriumbisulfit unterworfen wurden. Durch Zersetzung dieser Doppelverbindung ergab sich ein Aldehyd von folgenden Eigenschaften:

$Sdp._{12} = 93—94°$, $Sdp._{755} = 207—209°$; $d_{15} = 0{,}828$; $n_{D_{15}} = 1{,}42977$; Pol. ± 0; M. R. = 48,70, ber. für $C_{10}H_{20}O = 48{,}34$. Mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure wurde eine

Naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{27}O_2N$ erhalten, Smp. 237°. — Durch Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd resultierte

n-Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, $Sdp._{753} = 267—269°$, $Sdp._{18} = 169—171°$, Smp. $= +30°$, $d_{30} = 0{,}895$ und $d_{37} = 0{,}889$, $n_{D_{50}} = 1{,}43078$. Brom wurde nicht addiert.

Der Geruch des n-Decylaldehyds erinnert bei genügender Verdünnung deutlich an Apfelsinenschalen. Der prozentische Anteil des n-Decylaldehyds an den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Apfelsinenschalenöls beträgt 5,7 %; da im ganzen nur ca. 1 % sauerstoffhaltige Verbindungen in diesem Öl vorhanden sind, so kann man hieraus ermessen, wie geringe Mengen genügen, um einem stark terpenhaltigen Öl einen charakteristischen Geruch mitzuteilen. Schon früher ist das Apfelsinenschalenöl Gegenstand der Untersuchung gewesen. Semmler (B. **24** [1891], 202) konstatierte darin Citral, Flatau und Labbé (Bl. III, **19** [1898], 361) Citronellal, Wright (Chem. N. **27**, 260) will das Myristicol des Muskatnußöls in ihm aufgefunden haben, Parry (Chem. and Drugg. **56**, 462 und 722) hat besonders Linalool festgestellt. Diese sämtlichen verschiedenen Befunde sind nur zu erklären, wenn man annimmt, daß dieses Öl, welches in reinem Zustande wohl

selten im Handel vorkommt, stark mit anderen citral- oder citronellalhaltigen Citrusölen verfälscht war. SEMMLER sagt S. 203: „Außer diesem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Citral) ist noch ein niedriger siedender Aldehyd im Apfelsinenschalenöl enthalten, jedoch in zu geringer Menge, als daß ich trotz der Analysen bestimmte Schlüsse auf seine Zusammensetzung machen könnte.“ Erst ein zweifellos unverfälschtes Öl, welches STEPHAN zu Gebote stand, bringt die Gewißheit, daß dieser angedeutete Aldehyd n-Decylaldehyd ist.

Im Mandarinenöl findet sich, wie SCH. u. Co. (SCH. **1901**, II, 35) angeben, außer dem Nonylaldehyd (vgl. denselben) auch n-Decylaldehyd.

Ferner wurde der Decylaldehyd in einem dritten Citrusöl, und zwar im Neroliöl, nachgewiesen (SCH. **1902**, II, 61). Auch hier wurde der Aldehyd durch fraktionierte Destillation abgeschieden. Die Anteile $Sdp._{7-8} = 70—82^0$ gaben mit fuchsinschwefliger Säure eine deutliche Aldehydreaktion. Beim Schütteln mit gesättigter Natriumbisulfitlösung wurde eine kristallisierte Bisulfitverbindung erhalten, jedoch war deren Menge sehr gering (aus 160 g der Fraktion wurde nur 1 g erhalten). Beim Zersetzen der Bisulfitlösung trat deutlich der Geruch nach Decylaldehyd auf.

Im Cassieöl (*Acacia Farnesiana* Willd.) konnten SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 16) diesen Aldehyd feststellen, indem sie eine Fraktion $Sdp._{11} = 95$ bis 105^0 mit Bisulfit schüttelten. Die durch Sodalösung zersetzte Bisulfitverbindung schied einen Aldehyd ab, der intensiv nach Decylaldehyd roch; beim Behandeln mit Semicarbazid usw. resultierte ein bei 97^0 schmelzendes Semicarbazon (Smp. des Decylaldehydsemicarbazons = 102^0).

Von denselben Forschern (SCH. **1904**, I, 49) konnte das Vorkommen dieses Aldehyds auch im Edeltannenöl (*Abies pectinata*), welches aus den Nadeln dieser Tanne gewonnen wird, wahrscheinlich gemacht werden. Die Aldehyde wurden durch Bisulfitlösung abgeschieden; aus der Doppelverbindung gewonnen, ergab sich ein Gemisch von Aldehyden, das hauptsächlich aus dem Laurinaldehyd bestand; dem charakteristischen Geruch nach ist aber auch der Decylaldehyd vorhanden.

Auch das Vorkommen des n-Decylaldehyds ist nach diesen Mitteilungen besonders auf Citrusöle beschränkt; alsdann findet er sich aber auch auffallenderweise in einem Coniferenöl, sowie schließlich in der Leguminose *Acacia*.

Identifizierung und Konstitution des n-Decylaldehyds. Die sorgfältig ausgeführte Fraktionierung liefert Anteile des Rohöls, welche man am besten entweder mit ammoniakalischem Silberoxyd oxydiert oder mit Semicarbazid usw. versetzt. Im ersteren Falle entsteht die Caprinsäure, charakterisiert durch den Smp. $+30^0$, im zweiten Falle bildet sich das Semicarbazon vom Smp. 102^0. Aber auch die Decyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 237^0 ist zur Identifizierung sehr geeignet. Die Konstitution dieses Aldehyds $C_{10}H_{20}O$ folgt aus dem Übergang in die n-Caprinsäure.

Auch der Decylaldehyd ist wie der Oktyl- und Nonylaldehyd erst in allerjüngster Zeit in mehreren Ölen aufgefunden worden; wenn er sich auch

zweifellos noch häufiger in der Natur findet, so dürfte sein prozentuales Vorkommen in den einzelnen Ölen doch äußerst gering sein.

Anwendung findet der Decylaldehyd besonders zur künstlichen Herstellung jener Öle, aus denen er bisher isoliert wurde.

---

65. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Diesen Aldehyd will WILLIAMS (A. **107**, 374) im Jahre 1858 im Rautenöl (*Ruta graveolens* L.) aufgefunden haben. Die Geschichte des Rautenöls ist eine sehr alte. Es wurde bereits im 16. Jahrhundert dargestellt und findet sich in der Taxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574. Ebenso wurde das Öl sehr frühzeitig chemisch untersucht; sein Hauptbestandteil ist das Methylnonylketon, daneben findet sich das Methylheptylketon. Der Laurinaldehyd, Sdp. 232°, soll sich nur in geringer Menge nach WILLIAMS (a. a. O.) in dem Öl finden. In der Tat scheint ein Aldehyd in diesem Öl vorhanden zu sein, da alle Forscher angeben, daß das Öl Silberlösung reduziere (vgl. GERHARDT, J. pr. I, **45** [1848], 329 und THOMS, B. der pharm. Ges. **11**, 6). Ob dies nun wirklich der Laurinaldehyd ist, muß stark bezweifelt werden, da die Angaben hierüber wenig ausführlich sind.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse mit dem Edeltannenöl (*Abies pectinata*) (SCH. **1904**, I, 48). Dieses Öl enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, und zwar Pinen und besonders l-Limonen. BERTRAM und WALBAUM (Ar. **231** [1893], 293) fanden, daß auch geringe Mengen eines Esters anwesend sind. Den Träger des charakteristischen Geruchs jedoch, wodurch sich das Edeltannenöl in angenehmer Weise auszeichnet, hatte man bis dahin nicht isolieren können. SCH. u. Co. destillierten die Kohlenwasserstoffe aus 3 kg Öl ab und schüttelten die bei 5 mm Druck über 82° übergehenden Anteile mit Bisulfit durch. Die schleimig abgeschiedene Bisulfitverbindung wurde mit Alkohol und Äther gereinigt, alsdann der Aldehyd mit Sodalösung in Freiheit gesetzt. Es wurden nur 9 g erhalten, demnach ca. 0,3 % des Öles.

Eig. des Laurinaldehyds. $Sdp._5 = 108—120°$, $d = 0,8388$; durch starke Abkühlung wurde eine weiße, strahlig kristallinische Masse erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur jedoch wieder flüssig wurde. Da der Laurinaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so mußte ein Gemenge vorliegen. Es stellte sich nun heraus, daß sich der Laurinaldehyd sehr leicht an der Luft zur Laurinsäure (Smp. 43°) oxydiert, welche in der Tat obigem Destillat durch Sodalösung entzogen werden konnte. Als man nun den von der Säure befreiten Aldehyd mit Semicarbazid behandelte, wurde ein Semicarbazon von Smp. 101,5—102,5° erhalten, welches mit dem Semicarbazon eines synthetisch hergestellten Laurinaldehyds keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Identifizierung und Konstitution des Laurinaldehyds. Die in Frage kommende Fraktion eines ätherischen Öles wird mit Bisulfit durchgeschüttelt, die Bisulfitverbindung gereinigt und zersetzt. Der abgeschiedene Aldehyd wird am besten durch die Überführung in die bei 43° schmelzende Laurinsäure und gleichzeitig durch das bei 102° schmelzende Semicarbazon charakterisiert. Da die Laurinsäure normale Struktur hat, so muß diese auch dem aus dem Edeltannenöl isolierten Aldehyd zukommen.

Das seltene und prozentisch untergeordnete Vorkommen des Laurinaldehyds hat es bewirkt, daß dieser Aldehyd erst in jüngster Zeit in der Natur aufgefunden wurde. —

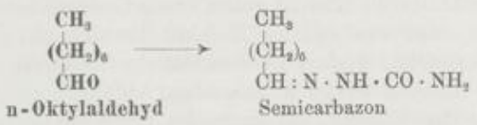
Mit dem Laurinaldehyd ist der letzte in den ätherischen Ölen sich findende, gesättigte aliphatische Aldehyd besprochen worden. Es hat sich ergeben, daß sämtliche gesättigten Aldehyde der Methanreihe in den ätherischen Ölen nur wenig verbreitet sind, und daß sie sich stets nur in untergeordneten Mengen finden. Die niedrigen Glieder, namentlich der Form- und Acetaldehyd, dürften in vielen Fällen erst während der Wasserdampfdestillation entstanden sein. — Trotz der sich nur in geringen Mengen findenden Aldehyde teilen namentlich die mit höherem Kohlenstoffgehalt dem Öl, in welchem sie vorkommen, ihren charakteristischen Geruch mit. Diese Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt finden sich vielfach in Citrusölen, sie lassen sich isolieren, indem man zuerst so weit wie möglich die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation abtrennt, alsdann die in Frage kommenden Fraktionen am besten mit Bisulfit auf der Schüttelmaschine durchschüttelt. Die gewöhnlich sich im schleimigen Zustande abscheidenden Bisulfitverbindungen werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gereinigt; aus ihnen werden alsdann die Aldehyde wie gewöhnlich abgeschieden und wie oben angegeben identifiziert. Die chemische Struktur dieser Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt ist ausnahmslos die normale; es ist dies um so mehr zu betonen, als wir alsbald in den ungesättigten Aldehyden Moleküle mit verzweigten Kohlenstoffketten vor uns haben werden.

Das Vorkommen der gesättigten aliphatischen Aldehyde ist erst in den letzten 20 Jahren in den ätherischen Ölen konstatiert worden, obwohl die meisten von ihnen bereits vorher durch Synthese anderweitig erhalten waren. Vgl. Tabelle S. 577.

β) Ungesättigte Aldehyde der Methanreihe.

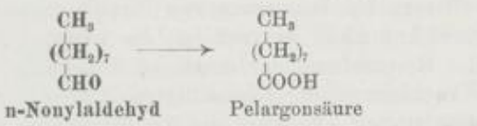
Wie sich die ungesättigten Alkohole der Methanreihe von den gesättigten unterschieden, so haben wir analoge Unterschiede auch zwischen den ungesättigten und gesättigten Aldehyden. — Auch die ungesättigten Aldehyde geben vielfach dieselben Gruppenreaktionen mit Silberlösung, Bisulfitlösungen, Ammoniak, dessen Derivaten, Semicarbazid usw. wie die gesättigten. Aber schon bei den Reaktionen mit genannten Molekülen

n-Oktylaldehyd $C_8H_{16}O$



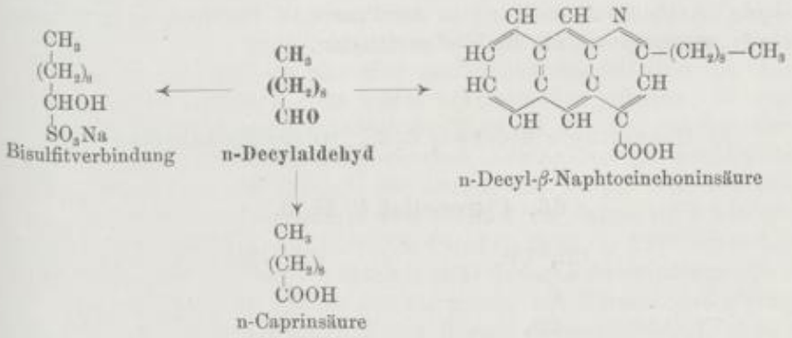
---

n-Nonylaldehyd $C_9H_{18}O$



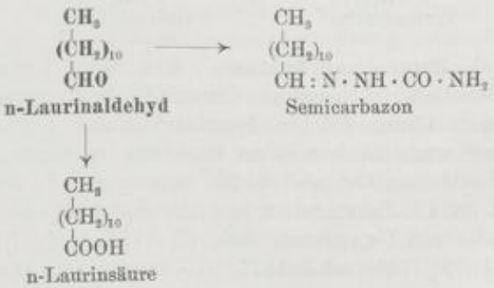
---

n-Decylaldehyd $C_{10}H_{20}O$



---

n-Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$



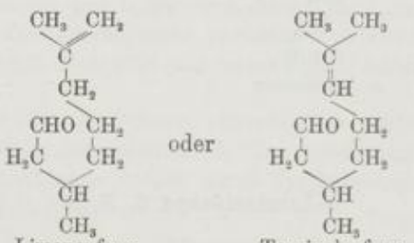
treten Unterschiede auf, welche besonders stark beim Bisulfit sind. Wir werden sehen, daß sich mit letzterem normale kristallinische Verbindungen bilden, welche allmählich in Lösung gehen, eine Erscheinung, die dadurch hervorgerufen wird, daß ein zweites Molekül Bisulfit mit der doppelten Bindung in Reaktion tritt, wodurch wasserlösliche Sulfonsäuren entstehen. Ferner neigen die hier in Frage kommenden Aldehyde im Gegensatz zu den gesättigten zur Ringbildung, die einerseits durch die doppelte Bindung, anderseits aber auch durch die verzweigte Kohlenstoffkette bedingt wird. Gegen naszierenden Wasserstoff, gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren usw. erweisen sich die ungesättigten Aldehyde als additionsfähig.

Die Abscheidung der ungesättigten Aldehyde erfolgt wie jene der gesättigten, nur muß man bei Benutzung von Bisulfit darauf achten, daß der angewandte Überschuß nicht zu groß ist; die weiteren Abweichungen ergeben sich bei der Besprechung der einzelnen Moleküle.

Auch für das Vorkommen der ungesättigten Aldehyde gilt ähnliches als für das der ungesättigten Alkohole; wie das Citronellol, Geraniol und Linalool weiter verbreitet sind und namentlich ihr prozentischer Anteil an der Zusammensetzung der ätherischen Öle ein größerer ist als jener der gesättigten Alkohole, so sind auch das Citronellal und Citral viel mehr an der Zusammensetzung der einzelnen Öle beteiligt, als die gesättigten Aldehyde. Auch die Anwendung in der Praxis ist für diese ungesättigten Aldehyde ausgedehnter als für die gesättigten.

β_1) Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ der Methanreihe.

66. Citronellal $C_{10}H_{18}O$.



Limonenform Terpinolenform.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das zuerst festgestellte Vorkommen des Citronellals ist jenes im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.), gewonnen aus einem Gras, welches hauptsächlich in Vorderindien, auf Ceylon, Java, aber auch im tropischen Ostafrika vorkommt. Besonders wird das Öl in Indien an Ort und Stelle gewonnen. In Europa lernte man dies Öl erst im 19. Jahrhundert kennen; die erste wissenschaftliche Untersuchung dürfte von GLADSTONE (Soc. **25** [1872], 7; Pharm. Journ. [London] III, **2** [1872], 746 und J. **1872**, 815) herrühren. Dieser Forscher

untersuchte zwei Öle, von denen das eine hauptsächlich zwischen 202—205° siedete, $d_{20} = 0{,}8749$, das zweite zwischen 199—202°, $d_{20} = 0{,}8741$. GLADSTONE stellt die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ auf; das eine der beiden Öle polarisierte 0°, das andere — 13°. Er berechnete auch die Molekularrefraktion, die daraus gezogene Folgerung ist wegen der Formel $C_{10}H_{16}O$ natürlich hinfällig; GL. nennt den Hauptbestandteil Citronellol.

Mit dem Citronellal ebenfalls aus dem Citronellöl, beschäftigt sich alsdann WRIGHT (Pharm. Journ. [London] III, **5** [1874], 233 und J. **1875**, 852). Dieser Forscher stellt den Siedepunkt zu 210° fest; seine Elementaranalysen führen zur Formel $C_{10}H_{18}O$. Sowohl GLADSTONE, als auch WRIGHT geben keine weiteren Daten über die Natur dieser von ihnen nur durch fraktionierte Destillation abgeschiedenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ bzw. $C_{10}H_{18}O$, weder ob sie Alkohole, Ketone, Aldehyde sind, noch ob sie olefinische oder cyklische Struktur besitzen.

Ebenfalls mit dem Citronellöl stellt alsdann KREMERS (Proceed. of the Amer. Pharm. Assoc. **35** [1887], 571 und C. **1888**, 898) Versuche an. Dieser trennt den Hauptbestandteil mit Alkalibisulfit ab, isoliert durch Säuren aus dieser Doppelverbindung eine Verbindung von wenig gleichmäßigem Siedepunkt und spricht sie als Aldehyd, und zwar als Heptylaldehyd $C_7H_{14}O$, an.

Im Jahre 1888 konnten SCH. u. Co. (SCH. **1888**, II, 17) aus einem anderen Öl eine Verbindung durch Natriumbisulfit abtrennen, welche von 205—210° siedete; es war dies ein Öl aus den Blättern von *Eucalyptus maculata var. citriodora*. Es wurde unentschieden gelassen, ob ein Keton oder ein Aldehyd vorliegt, jedoch die Identität mit der aus dem Citronellöl hergestellten Verbindung ausgesprochen. Die Analyse gab bessere Resultate auf $C_7H_{12}O$, als auf $C_7H_{14}O$; sie nennen den Körper Citronellon.

Erst DODGE beschäftigte sich alsdann im Jahre 1889 wiederum mit dem Citronellöl (Am. **11** [1889], 456 und C. **1890**, I, 127); er isolierte den Hauptbestandteil ebenfalls durch Bisulfit und gab ihm wiederum die richtige Formel $C_{10}H_{18}O$, so daß er ihn als isomer mit Borneol und Geraniol bezeichnen konnte; er nennt diesen Körper Citronellaldehyd, ohne weitere Beweise für die Aldehydnatur beizubringen.

Diese Lücke wird von SEMMLER (B. **24**, 209) ausgefüllt, welcher im Jahre 1891 als drittes hier in Betracht kommendes Öl das deutsche Melissenöl untersuchte; es wurde durch die Bisulfitdoppelverbindung ein Körper $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden, welcher durch die Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd in die zugehörige Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeführt werden konnte. Mit dem Jahre 1891 war somit die aldehydische Natur des Citronellals, welches sich als identisch mit jener Verbindung aus gewissen Eucalyptusölen zeigte, nachgewiesen. Gleichzeitig konnte SEMMLER die Zugehörigkeit dieses Aldehyds zu den olefinischen Kampferarten, also zur Methanreihe, dartun; der Beweis wurde durch die Molekularrefraktion erbracht, mit der auch das ganze chemische Verhalten übereinstimmte. Jedoch war noch nicht die Identität dieses Citronellals $C_{10}H_{18}O$ aus dem Melissen- und Eucalyptusöl mit jenem aus dem Citronellöl erwiesen worden.

Kremers beschäftigte sich 1892 (Am. **14**, 203; C. **1892**, II, 49) ebenfalls mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus dem Eucalyptusöl, stellte neue Verbindungen dar und bestätigte die Resultate Semmlers.

Inzwischen hat Dodge (Am. **12**, 553; C. **1891**, I, 88) abermals im Jahre 1890 mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus dem Citronellöl Versuche angestellt, besonders sein Verhalten zu Phosphorsäureanhydrid und Natriumbisulfit studiert.

Da diese Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ sowohl aus dem Citronell-, als auch Eucalyptus- und Melissenöl dieselbe Säure $C_{10}H_{18}O_2$ ergeben hatten, trug man kein Bedenken mehr, dieses von Semmler (B. **26**, 2254) mit Citronellal bezeichnete Molekül als identisch mit den ersteren zu erklären. Zur weiteren Stütze seiner Ansicht, daß der Körper ein Aldehyd sei, stellte S. das Oxim und durch das Nitril nochmals die Säure her und oxydierte die Citronellsäure ab. Als Endprodukt wurde eine Pimelinsäure vom Smp. 85° erhalten, welche zwar die größte Ähnlichkeit mit der aus dem Pulegon erhaltenen β-Methyladipinsäure zeigte, aber immerhin anderseits auch einige Unterschiede aufwies. Jedenfalls konnte gefolgert werden, daß die von Dodge für das Citronellal aufgestellte Formel den Ergebnissen nicht mehr entsprach. Als nächste Aufgabe bezeichnet Semmler, die Identität oder Nichtidentität der Citronellpimelinsäure mit der Pulegonpimelinsäure darzutun. —

Bis zum Jahre 1894 kannte man kein kristallinisches Derivat des Citronellals außer der Bisulfitdoppelverbindung und der von Semmler erhaltenen Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Doebner gelang es in diesem Jahre (B. **27**, 352) durch Einwirkung von β-Naphtylamin und Brenztraubensäure auf Citronellal die Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 225° zu erhalten. Gleichzeitig konnte Doebner mit Hilfe dieses Kondensationsproduktes das Citronellal in einem weiteren Öle, und zwar im Citronenöle, nachweisen.

Im Jahre 1894 wurde auch der erste Ringschluß vom Citronellal bzw. von einem Derivat desselben aus durchgeführt. Durch Kondensation mit dem Aceton stellten Haarman und Reimer (B. **27**, Ref. 768) das Pseudodihydrojonon her, aus welchem durch Behandlung mit Säuren das cyklische Dihydrojonon resultierte.

Im Jahre 1896 konnte alsdann von Tiemann und Schmidt (B. **29**, 904) die Konstitution der von Semmler zuerst erhaltenen Citronellpimelinsäure aufgeklärt werden; sie erwies sich als chemisch identisch mit der aus dem Pulegon erhaltenen β-Methyladipinsäure; außer diesem Oxydationsprodukt mit Kaliumpermanganat wurde noch Aceton nachgewiesen. Auf Grund dieser beiden Bruchstücke des Citronellalmoleküls konnte nunmehr die Formel (Terpinolenmodifikation) des Citronellals aufgestellt werden. Gleichzeitig gelang Tiemann und Schmidt ein zweiter Ringschluß des Citronellals; indem sie letzteres mit Essigsäureanhydrid erhitzten, erhielten sie das Acetat des Isopulegols (siehe weiter unten).

Bis zum Jahre 1897 kannte man nur das in der Natur vorkommende

d-Citronellal. In diesem Jahre gewannen TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 33) die l-Konfiguration des Citronellals, indem sie l-Citronellol oxydierten.

Die synthetische Herstellung des Citronellals hatte bis dahin große Schwierigkeiten verursacht, zunächst schon die einfachste Synthese, die vom Citronellol ausgeht und diesen Alkohol durch Oxydation in den Aldehyd überführt. Die Ausbeuten hierbei sind mangelhaft, wie bei der Überführung des Geraniols in Citral. Hinzukommt, daß Bisulfit geringe Mengen entstandenen Citronellals häufig nicht gut abscheidet, da ein Überschuß von diesem Reagens, wie bereits angedeutet, lösliche Doppelverbindungen bildet. TIEMANN und SCHMIDT zeigten, daß auch geringe Mengen des Citronellals als Semicarbazon (Smp. 82,5°) abgeschieden werden können. Zunächst geben diese Forscher eine genaue Vorschrift für die Darstellung des d-Citronellals aus dem d-Citronellol. 50 g d-Citronellol werden mit einer Lösung von 60 g Kaliumbichromat und 50 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt; die Oxydation ist in 20—30 Minuten beendet; hierauf wird mehrmals ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Natronlauge gewaschen, abgesiedet, der Ätherrückstand im Dampfstrome abgetrieben. Es ergeben sich 30% flüchtige Produkte, 20% bleiben zurück, welche ihrerseits aus d-Citronellasäure und d-Citronellylester bestehen. Aus den mit Wasserdampf flüchtigen Produkten wird d-Citronellal durch Bisulfit abgeschieden und durch das Semicarbazon charakterisiert. Durch Invertierung entsteht bei dieser Oxydation auch noch Isopulegol, welches zu Isopulegon oxydiert wird. — Ferner wird das l-Citronellol aus Rosen- bzw. Geraniumöl nach dieser Methode in l-Citronellal übergeführt. Diese zunächst partielle Synthese des Citronellals konnte durch die im Jahre 1898 ausgeführte Totalsynthese des Citronellols aus der Geraniumsäure usw. ebenfalls in eine Totalsynthese verwandelt werden.

Das Vorkommen des Citronellals in der Natur war bis zum Jahre 1897 im Citronellöl, Eucalyptusöl (*E. mac. var. citriodora*), Melissen- und Citronenöl nachgewiesen worden. In der Folgezeit ist alsdann das Citronellal noch im ätherischen Öle einer anderen Andropogonart, in *A. citratus* D. C., welche das Lemongrasöl liefert, von TIEMANN (B. **32**, 812 und 834; vgl. STIEHL, J. pr. II, **58**, 62), wenn auch nur in geringer Menge, festgestellt worden. Nach einer Bemerkung im „Tropenpflanzer" (Jahrg. **7** [1903], 37) wurde im botanischen Garten zu Viktoria in Kamerun eine Grasart unter dem Namen *Androp. citratus* kultiviert; STRUNK destillierte davon 10 kg frisches Gras, welche 0,38% ätherisches Öl lieferten. Die 15% Aldehyd, welche er hieraus erhielt, sind wahrscheinlich identisch mit Citronellal; es ist demnach wohl anzunehmen, daß *Androp. Nardus* L. vorliegt (vgl. SCH. **1903**, I, 22).

Ein ferneres Vorkommen, allerdings ebenfalls in einer Andropogonart, erwähnen SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 21); das Öl führt den Namen „Java lemon olie". Die Untersuchung des Rohöls ergab eine Rechtsdrehung; durch Bisulfit wurde ein Aldehyd isoliert, der jedoch links drehte. Hiermit war zum erstenmal die linksdrehende Modifikation des

Citronellals in der Natur aufgefunden worden. Über den Gehalt eines Jamaika-Citronellöls an Citronellal (25,43 %) finden wir bei Sch. (**1903**, I, 22) eine Angabe. Wichtig ist die Abscheidung des Citronellals aus den Eucalyptusölen. Wie wiederholt erwähnt, können diese in 5 Gruppen eingeteilt werden: 1) cineolhaltige, 2) citronellalhaltige, 3) citralhaltige, 4) pfefferminzartig riechende und 5) weniger bestimmte Öle von verschiedenartigem Geruche. Das Vorkommen von Citronellal in *Eucalyptus maculata* Hook. *var. citriodora* lernten wir bereits kennen. Das citronellartig riechende Öl von *Eucalyptus maculata* ist nach Sch. u. Co. (Sch. **1888**, I, 19) nicht von dem eben erwähnten zu unterscheiden. Das Öl von *Eucalyptus dealbata* A. Cunn. enthält ebenfalls Citronellal, ebenso dasjenige von *Euc. Planchoniana* F. v. Müll. Das Öl von *Euc. mac. var. citriod.* weist ca. 80—90 % Citronellal auf.

Über die Abscheidung des Citronellals aus allen diesen Ölen ist noch zu erwähnen, daß man sie auch nach dem allgemeinen Verfahren von v. Heyden (früheres D. R. P. 124229 und C. **1901**, II, 903) vornehmen kann. Man versetzt das aldehydhaltige Gemenge mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidocarbon- oder -sulfonsäure und zerlegt die von den nicht aldehydartigen Produkten abgetrennten Anhydroverbindungen in ihre Komponenten. Aus dem Öl von *Euc. mac. var. citr.* gewinnt man mit Hilfe von 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum das Kondensationsprodukt des Citronellals als grünlich gefärbte Kristallmasse. Die Reaktion beruht demnach im wesentlichen darauf, daß die Amido- mit der Aldehydgruppe unter Wasserabspaltung in Reaktion tritt; durch die gleichzeitig anwesende Carboxylgruppe, welche an Erdalkalimetall gebunden ist, entstehen Salze, welche sich durch mehr oder weniger große Kristallisationsfähigkeit auszeichnen.

Eine weitere Isolierung und Abscheidung des Citronellals beruht auf der Fähigkeit dieses Moleküls, mit der Cyanessigsäure ebenfalls unter Wasserabspaltung eine Verbindung einzugehen. Tiemann (B. **32** [1899], 824) gibt folgende Vorschrift: 5 g Citronellal werden mit der Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser unter guter Kühlung geschüttelt, die alkalische Lösung wird ausgeäthert, alsdann mit Säure gefällt. Aus der ausgefällten Citronellidencyanessigsäure kann das Citronellal regeneriert werden.

Aus demselben Jahre liegt eine Studie über die Einwirkung des Natriumbisulfits auf Citronellal durch Tiemann (B. **31**, 3305) vor. Freie schweflige Säure wirkt außerordentlich heftig auf Citronellal ein, indem wahrscheinlich Ringschluß unter Bildung von Isopulegol und cyklischem Terpen stattfindet. Die normale Bisulfitverbindung $C_9H_{17}\cdot CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$ entsteht, wenn man die käufliche ca. 35 %ige Natriumbisulfitlösung durch einen Luftstrom von freier schwefliger Säure befreit, oder wenn man eine 25—30 %ige Lösung von Natriumsulfit in eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Natriumbisulfitlösung verwandelt, alsdann eine dieser

Lösungen unter Hinzufügen von Eisstücken mit Citronellal schüttelt usw. Die abgeschiedene Natriumbisulfitdoppelverbindung wird wie üblich weiter verarbeitet. Fast mit derselben Leichtigkeit, mit welcher das Bisulfitmolekül mit der Aldehydgruppe des Citronellals reagiert, tritt es auch mit der doppelten Bindung des letzteren in Reaktion; die näheren Angaben hierüber erfolgen bei der Beschreibung der Derivate. Hier genügt es, zu betonen, daß man zur Herstellung der kristallinischen normalen Bisulfitverbindung genau nach obiger Vorschrift verfahren muß.

Außer den Semicarbazonen läßt sich zur Abscheidung auch das Thiosemicarbazon des Citronellals benutzen (Neuberg, Neimann, B. **35**, 2053). Die Herstellung des Thiosemicarbazons geschieht in ähnlicher Weise wie jene des Semicarbazons.

Schließlich kann auch das Citronellaldimethylacetal $C_9H_{17} \cdot CH < \begin{matrix} O-CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$ (Harries, B. **33**, 857 und **34**, 2987) zur ev. Abscheidung benutzt werden.

Fassen wir diese soeben gemachten Angaben über die Isolierung und Abscheidung des Citronellals zusammen, so haben wir auch bei diesem Molekül zwei Wege zu seiner Darstellung. Entweder gehen wir von Rohölen aus und isolieren aus diesen das in ihnen frei vorkommende Citronellal, oder aber wir synthetisieren das Citronellal. Im ersteren Falle können wir die Rohöle entweder direkt zur Abscheidung des letzteren verwenden, oder wir fraktionieren und benutzen zur Abtrennung die zwischen 195 und 215° siedenden Anteile. Als Abscheidungsmittel verwenden wir unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln Bisulfitlösung, oder wir gewinnen das Citronellalsemicarbazon oder -thiosemicarbazon, aus welchen das Citronellal ebenfalls unter Vorsichtsmaßregeln regeneriert werden kann, oder wir bringen schließlich nach v. Heyden ein anderes Ammoniakderivat, nämlich aromatische Amidocarbon- oder Amidosulfonsäuren mit dem Citronellal in Reaktion, aus deren Doppelverbindungen es ebenfalls regeneriert werden kann. Ev. kann man auch eine der anderen oben angegebenen Doppelverbindungen zur Abtrennung benutzen.

Die zweite Darstellungsweise des Citronellals ist die synthetische; sie geht teilweise vom Citronellol aus, das man oxydiert. Das Citronellol selbst können wir aus ätherischen Ölen gewinnen, in denen es frei vorkommt, z. B. aus dem Rosen-, Pelargoniumöl usw., oder in denen es verestert auftritt. Teilweise geschieht die Synthese — diese ist alsdann eine Totalsynthese —, indem wir von der Geraniumsäure ausgehen, die ihrerseits aus den Elementen über das Methylheptenon aufgebaut werden kann. Die Geraniumsäure wird durch Amylalkohol und Natrium zur Citronellsäure reduziert, das Baryumsalz der letzteren mit ameisensaurem Baryum im Vakuum destilliert, wobei sich Citronellal bildet. Selbstverständlich gewinnt man bei dieser Herstellung i-Citronellal.

Das Vorkommen des Citronellals in Ölen ist kein so weit verbreitetes wie jenes des Geraniols und Linalools, es ist vielmehr ähnlich eng begrenzt wie jenes seines Alkohols, des Citronellols. Fassen wir die

Pflanzenfamilien ins Auge, welche die citronellalhaltigen Rohöle liefern, so sind es, wie wir sehen werden, zum Teil verwandtschaftlich weit auseinanderstehende Familien; aber immerhin lassen sich einige wichtige pflanzenphysiologische Schlüsse aus dem Vorkommen ziehen. Nach den natürlichen Pflanzenfamilien geordnet, gestaltet sich das Vorkommen des Citronellals folgendermaßen.

Gramineae.

Andropogon Nardus L. ist diejenige Pflanze, aus welcher das Citronellöl gewonnen wird, und in dem das Citronellal zuerst von Gladstone aufgefunden wurde, wenn er auch seine richtige Bruttoformel nicht ermittelte. An Terpenen enthält dieses Öl ca. 10—15 %, während das Geraniol ca. 50 % des ganzen Öles ausmacht, an sonstigen Alkoholen sind ca. 1—2 % vorhanden. Auch Methyleugenol (Sch. **1898**, II, 17) findet sich zuweilen in Citronellölen, außerdem Methylheptenon, Acetate und Valerianate, ev. auch Citronellol (Literatur über diese Bestandteile siehe bei Citronellol). Alle diese letzteren Bestandteile kommen jedoch nur in untergeordneter Menge vor. Demnach dürften sich im Citronellöl bis zu ca. 30 % Citronellal finden. Auch auf den westindischen Inseln hat man seit einiger Zeit das Citronellgras angebaut. Das Öl, welches aus dort kultivierten Gräsern gewonnen wurde, zeigte einen Aldehydgehalt von 15,5 % (vgl. Sch. **1902**, II, 52). Das Citronellöl ist sehr vielen Verfälschungen ausgesetzt, man hat deshalb versucht, an das reine Citronellöl bestimmte Anforderungen im Verhalten gewissen Reagentien gegenüber zu stellen, so auch Sch. u. Co. (Sch. **1903**, II, 20). Wegen der vielfachen Verfälschungen ist es sehr schwer, für den Gehalt des Öles an Citronellal zuverlässige Zahlen anzugeben. Von Parry und Bennet wird die Anforderung gestellt, daß ein reines Citronellöl mindestens 58 % Geraniol + Citronellal enthalten solle, wovon alsdann natürlich der größte Teil auf das Geraniol entfällt. Der Gehalt eines Jamaika-Citronellöls an Citronellal war bereits zu 25,43 % angegeben.

Aus dem Jahre 1899 (Sch. **1899**, II, 12) liegt eine ausführliche Untersuchung des Java-Citronellöls vor; Sch. u. Co. fanden darin als neu das l-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol, ein leichtes Sesquiterpen und ein schwereres rechtsdrehendes Sesquiterpen neben den bereits bekannten Körpern Kampfen, Dipenten, Borneol, Geraniol und Citronellal. Quantitativ wurden in einem typischen Java-Citronellöl bestimmt: 28,2 % Citronellal, 32,9 % Geraniol und 8 % Methyleugenol. A. a. O. S. 11 sagen Sch. u. Co, daß es anderseits Javaöle gibt, in welchen sie fanden: 50,45 % bzw. 55,34 % Citronellal, 38,15 % bzw. 31,87 % Geraniol, 0,78 % bzw. 0,84 % Methyleugenol. Diese Angaben mögen genügen, um zu zeigen, daß der Citronellalgehalt im Citronellöl schwankt, daß man ca. 15—30 % im Durchschnitt annehmen kann, daß es aber anderseits Öle gibt, die auch bedeutend mehr, bis zu 50 % und darüber, Citronellal enthalten. Die Bestimmung des Citronellals läßt sich nach obigen allgemeinen Abscheidungsmethoden quantitativ vornehmen; im Citronellöl kann diese

Bestimmung auch indirekt ausgeführt werden, indem man den Geraniol- und Citronellalgehalt nach der Acetylierungsmethode zusammen bestimmt. Hierbei geht das Geraniol in Geranylacetat und das Citronellal quantitativ in Isopulegolacetat über. Nunmehr wird das Geraniol in einem besonderen Teil bestimmt, indem man eine berechnete Menge Phtalsäureanhydrid nach dem STEPHANschen Verfahren auf das in Benzol gelöste Gemenge einwirken läßt; das zur Bindung an Geraniol verbrauchte Anhydrid wird durch Titration bestimmt, so daß sich hiernach die vorhandene Geraniolmenge berechnen läßt; kennt man die Geraniolmenge, so weiß man auch den Gehalt an Citronellal. — Daß in einem Öl von SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 21) das l-Citronellal zum ersten Mal beobachtet wurde, ist bereits oben erwähnt; es wurde ein Gesamtgehalt an $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol + Citronellal) von ca. 50 % im Durchschnitt ermittelt.

Im Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D. C.) wurde im Jahre 1888 (SCH., **1888**, II, 17) als Hauptbestandteil das Citral $C_{10}H_{16}O$ nachgewiesen. Die weiteren Arbeiten über diesen Aldehyd werden ausführlich beim Citral selbst Erörterung finden; es war lange Zeit hindurch zweifelhaft, ob sich neben diesem Aldehyd, welcher sich zu 70—80 % im Rohöl findet, noch ein isomerer Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ nachweisen läßt. Außerdem war zweifelhaft, ob außer Aldehyden von der Bruttoformel $O_{10}H_{16}O$ solche von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ vorhanden sind. FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 1013) beschäftigen sich namentlich mit dieser Frage; sie wollen 5—6 % Citronellal konstatiert haben, ferner LABBÉ (Bl. III, **21** [1899], 79) 7—8 %, schließlich auch FLATAU (Bl. III, **21**, 159), der einen Gehalt von 2—4 % Citronellal angibt. Diese Forscher glauben eine Trennung von Citral und Citronellal dadurch bewirkt zu haben, daß sie aus einer wäßrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals durch Baryumchlorid nur Citronellal als Citronellalbaryumbisulfit fällen. Nach TIEMANN (B. **32**, 812) trifft diese Angabe jedoch nicht zu, da sich auch Citralbaryumbisulfit ebenso ausfällen läßt. Wenn man nämlich das normale Citralnatriumbisulfit mit Wasser behandelt, so löst es sich nur zum Teil als solches in Wasser, indem bei dieser Lösung die normale Bisulfitverbindung sich teilweise unter Abscheidung von Citral zersetzt, das freiwerdende Bisulfit sich aber an eine doppelte Bindung der normalen Citralbisulfitverbindung anlagert, wodurch eine citraldihydrodisulfonsaure Natriumverbindung entsteht, welche ebenso wie die normale Monoverbindung in Wasser löslich ist, aber mit Baryumchlorid keinen Niederschlag gibt. Würde nun diese Umsetzung der Monosulfitverbindung in die Disulfitverbindung eine quantitative sein, so würde die Abtrennung der Citronellalbisulfitverbindung zu erreichen sein, da letztere als solche in Lösung geht und durch Baryumchlorid sich abscheiden läßt; aber es löst sich ein Teil der normalen Citralbisulfitverbindung als solche und gibt mit Baryumchloridlösung ebenfalls einen Niederschlag. Aus diesem Grunde kommt es, daß die von den genannten Forschern beabsichtigte Trennung keine quantitative ist, und daß sie danach stets zu viel Citronellal und zu wenig Citral

finden müssen, welches aus der wäßrigen Lösung des dihydrodisulfonsauren Salzes durch Natronlauge abgeschieden wird.

A. a. O. S. 832 beschreibt TIEMANN eine Trennung des Citrals und Citronellals. Schon vorher (B. **31**, 3336) gibt er an, daß das Citral im Gegensatz zu anderen ungesättigten Verbindungen mit äquivalenten Mengen von Natriumsulfit und Bicarbonat geschüttelt das citraldihydrodisulfonsaure Natrium bildet, welches in Wasser löslich ist, und aus welcher Verbindung das Citral mittels Natronlauge regeneriert werden kann; hingegen geht das Citronellal bei dieser Behandlung in das durch Natronlauge nicht zerlegbare citronellyldihydrosulfonsaure Natrium über. Auf diese Weise kann man demnach Citral vom Citronellal abtrennen und wiedergewinnen. Es hat sich nun aber ferner herausgestellt, daß bei einem Gemenge von Citronellal und Citral, wenn man eine den vorhandenen Aldehyden äquivalente Menge Natriumsulfit und Bicarbonat oder nur wenig mehr anwendet, diese Salze zuerst mit Citral unter Bildung von citraldihydrosulfonsaurem Natrium und Natriumcarbonat in Reaktion treten. Infolgedessen bleibt das Citronellal ungelöst und kann dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen werden. TIEMANN (B. **32**, 834) konnte auf diese Weise aus dem Lemongrasöl das Citral abscheiden, aus der Ätherlösung wurde dann das Citronellal gewonnen und in die normale Bisulfitverbindung übergeführt; es ließ sich auf diese Weise in manchen Lemongrasölen gar kein Citronellal nachweisen, in einigen dagegen wurden Bruchteile eines Prozentes aufgefunden (vgl. auch STIEHL, J. pr. II, **58**, 62).

Gleichzeitig müssen wir die Trennung des Citronellals vom Methylheptenon besprechen, da sich letztere Verbindung häufig als Begleiter des Citronellals in ätherischen Ölen findet. Wie vorhin erwähnt, gibt das Citronellal mit Natriumsulfit und Bicarbonat die normale Natriumbisulfitverbindung, wenn man nur ein Äquivalent des Sulfits auf ein Äquivalent Citronellal anwendet. Das Methylheptenon bildet unter diesen Umständen keine Doppelverbindung. Sind Citral, Citronellal und Methylheptenon mit Terpenalkoholen und Terpenen gemischt vorhanden, so geschieht die Trennung analog, indem man Citral und Citronellal abscheidet, das Methylheptenon, die Terpene und Terpenalkohole ausäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand unter Eiskühlung mit käuflichem Natriumbisulfit geschüttelt, wobei die Natriumbisulfitdoppelverbindung des Methylheptenons entsteht. Aus dieser kann das Methylheptenon durch Soda regeneriert und durch das bei 136—138° schmelzende Semicarbazon identifiziert werden.

Es ergibt sich demnach, daß Citronellal im *Andropogon citratus*-Öl (Lemongrasöl) im Gegensatz zum Öl aus *Andropogon Nardus* (Citronellöl) entweder überhaupt nicht oder nur in äußerst geringen Mengen vorkommt, obgleich beide Spezies sehr nahe verwandt sind.

Rutaceae.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) findet sich als Hauptbestandteil das d-Limonen, außerdem das Citral $C_{10}H_{16}O$ zu wenigen Prozenten (SCH.

1888, II, 17); ferner ist vorhanden Geranylacetat (UMNEY und SWINTON, Pharm. Journ. [London], **61** [1898], 196 und 370) und ein Sesquiterpen (OLIVERI, B. **24**, Ref. 624; G. **21** [1], [1891], 318); über den Citronenkampfer (Citrapten) vgl. denselben. Neben dem Citral ist auch ein zweiter Aldehyd im Citronenöl zu 0,4 % nachgewiesen worden (DÖBNER, B. **27** [1894], 352 und Ar. **232**, 688). Im Jahre 1894 gelang es nämlich letzterem Forscher, außer dem Citral auch das Citronellal mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in Reaktion zu bringen; es resultierte die Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 225°. DÖBNER untersuchte nun das Citronenöl und erhielt daraus zwei Naphtocinchoninsäuren, von denen die eine bei 197° (Citrylverbindung), die andere bei 225° (Citronellylverbindung) schmolz. Damit war das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen.

Von anderer Seite wurde das Vorkommen des Citronellals im Citronenöl bestritten, so von BURGESS und CHILD (Chem. and Drugg. **60** [1902], 812); jedoch der erwähnte Nachweis durch die Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure dürfte jeden Zweifel beheben. Über den Nachweis des Citronellals im Citronenöl vgl. auch TIEMANN (B. **32**, 822 und weiter unten: Nachweis des Citronellals im Lemongrasöl).

Myrtaceae.

Die Einteilung der Eucalyptusöle haben wir oben kennen gelernt; diejenige Spezies, welche am meisten Citronellal enthält, scheint *Eucalyptus maculata* Hook. *var. citriodora* zu sein. Das Vorkommen des Citronellals in gewissen Eucalyptusölen war das zweite Vorkommen dieses Aldehyds, welches im Jahre 1888 SCH. u. Co. (SCH. **1888**, I, 19) konstatierten, nachdem vorher nur das Citronellöl von GLADSTONE, WRIGHT und KREMERS untersucht war; selbstverständlich kannte man noch nicht die eigentliche Zusammensetzung; wir lesen (SCH. a. a. O.) wörtlich: „Sie (die Eucalyptusöle) besitzen einen prächtigen melissenartigen Geruch.“ „Sie enthalten sämtlich kein Terpen, sondern bestehen aus einem melissenartig riechenden Keton $C_{10}H_{16}O$ und aus einem wahrscheinlich alkoholischen Körper ($C_{10}H_{18}O$?), welcher einen schönen an Geranium erinnernden Geruch besitzt.“ In dem darauffolgenden Bericht erfolgen weitere Angaben (SCH. **1888**, II, 16) über *Eucalyptus maculata var. citriodora* usw.; es wird konstatiert, daß der Hauptbestandteil dieses Öles bei 203—205° siedet und mit dem im Citronellöl vorkommenden Keton (Aldehyd) identisch ist, welches nach KREMERS die Zusammensetzung $C_7H_{14}O$ hat; die ausgeführten Analysen stimmen besser auf $C_7H_{12}O$; sie nennen diesen Körper Citronellon. 1893 (SCH. **1893**, II, 17) wird ein Öl von *Eucalyptus maculata var. citriodora* erwähnt, welches mit dem Citronellöl nahe verwandt sei, aber bedeutend mehr Citronellal als dieses enthalte; der Gehalt an diesem Aldehyd betrage ca. 95 %, die übrigen 5 % beständen aus Geraniol.

In neuester Zeit (SCH. **1901**, I, 30) wurde ein Öl von *Eucalyptus citriodora* untersucht, welches einige abweichende Eigenschaften besaß:

$d_{19} = 0{,}865$, $\alpha_D = -15^\circ 52'$, l. in 7 und mehr Teilen 70 %igen Alkohols. Es wurde ein Aldehydgehalt von 87 % bestimmt, indem man nach der Cyanessigsäuremethode TIEMANNS, welche PARRY für die Praxis vorgeschlagen hatte, verfuhr. Andere Öle genannter Species hatten früher ein Volumgewicht von 0,870—0,905 gehabt, waren entweder inaktiv oder schwach rechtsdrehend und lösten sich klar in fünf Teilen 70 %igen Alkohols.

Der Gehalt an Citronellal beträgt sonst 80—90 %. Über das ebenfalls citronellalhaltige Öl von *Eucalyptus dealbata* s. SCH. **1888**, I, 19. Im allgemeinen läßt sich über die Eucalyptusöle sagen, daß es verhältnismäßig wenige gibt, welche Citronellal $C_{10}H_{18}O$ enthalten; die meisten dürften Cineol $C_{10}H_{18}O$ aufweisen, der genetische Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen ist nicht ganz durchsichtig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß beide Moleküle in dieser Beziehung wenig zusammengehören. Nähere Angaben erfolgen hierüber beim Cineol.

Die Abscheidung des Citronellals aus den Eucalyptusölen geschieht sehr gut durch die Bisulfitverbindung, da sie die an Citronellal reichsten Öle sind; es ist bisher in ihnen nur die d-Modifikation konstatiert worden.

Labiatae.

Die Melisse (*Melissa officinalis* L.) liefert ein ätherisches Öl, in welchem SEMMLER (B. **24**, 208) Citronellal nachweisen konnte. Dieses war durch die Bisulfitverbindung abgeschieden worden und stimmte in seinen Daten vollständig mit dem aus den Eucalyptusölen isolierten überein. SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 37) konstatierten in einem Öl, welches aus dem getrockneten Kraut der Melisse dargestellt war, Citral. Auch frisches Kraut unterwarfen sie der Destillation mit Wasserdämpfen (SCH. **1895**, II, 58), wobei sie aus Kraut im Beginn der Blüte der Pflanze 0,014 % Öl erhielten, aus frischem Kraut in voller Blüte der Pflanze 0,104 %; sie berichten: „Citral und Citronellal lassen sich in dem Öl deutlich durch den Geruch erkennen.“ Die nach DÖBNER dargestellte Naphtocinchoninsäure schmolz zwischen 208—225°. „Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der bei 197 bis 200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor.“ —

Aus dem mitgeteilten Vorkommen des Citronellals in der Natur ergibt sich, daß sich dieser Aldehyd in größeren Mengen nur in gewissen Eucalyptusölen und in dem Öl aus *Andropogon Nardus* L. findet. Das weitere Vorkommen in der Melisse, im Citronenöl und im Lemongrasöl ist nur äußerst gering, in den beiden letzteren Ölen verschwindend. Es liegen also analoge Verhältnisse vor, wie bei dem zugehörigen Alkohol Citronellol, dessen Vorkommen ebenfalls nur auf wenige Öle beschränkt war. Jedenfalls tritt sowohl das Vorkommen dieses Aldehyds sowie des Alkohols gegen das Vorkommen des Geraniols, Linalools und Citrals zurück; diese Erscheinung ist auch nicht außergewöhnlich, wenn man

bedenkt, daß genannte letztere Verbindungen in näherer verwandtschaftlicher Beziehung zu ebenfalls häufig vorkommenden cyklischen Ketonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen stehen.

Physik. Eig. des Citronellals. Die von GLADSTONE und WRIGHT angegebenen Daten über die von ihnen isolierten Anteile des Citronellöls können wir bis auf die Siedepunkte übergehen. GLADSTONE gibt für letzteren 199—205°, WRIGHT 210° an. KREMERS (C. **1888**, 898) isoliert den Aldehyd durch Ausschütteln mit Bisulfit, erhält aber einen ganz unkonstanten Siedepunkt; SCH. u. Co. (SCH. **1888**, II, 17) reinigen ebenfalls durch die Bisulfitverbindung, regenerieren mit Soda und erhalten den Sdp. 205—210°.

DODGE (B. **23**, Ref. 175) scheidet aus dem Citronellöl durch die Bisulfitverbindung das Citronellal ab (2 l Öl lieferten 700 ccm Aldehyd): farbloses Öl: $d_{25} = 0{,}8509$, Sdp. 202—207°, Pol. in 2 dcm langem Rohr ca. 7° rechts.

SEMMLER (B. **24**, 208) findet für Citronellal aus Melissenöl durch die Bisulfitverbindung gereinigt: $d_{15} = 0{,}8681$, Sdp. 204—209°, $n_{D_{15}} = 1{,}4601$; M. R. = 48,59, ber. für $C_{10}H_{18}O\Gamma = 47{,}87$; aus dieser Konstante folgerte SEMMLER die Zugehörigkeit des Citronellals zur Methanreihe.

KREMERS (Am. **14**, 203 und C. **1892**, II, 49) gewinnt Citronellal aus dem Öl von *Eucalyptus maculata var. citriodora* als fast ausschließlichen Bestandteil, $Sdp._{15} = 92—95°$ und 95—97°, sowie einen kleinen Vorlauf bei 92°.

In demselben Jahre 1891 findet DODGE (Am. **12**, 553 und C. **1891**, I, 88) für Citronellal aus Citronellöl: $d_{20} = 0{,}8560$, $[\alpha]_D = +4° 50'$, Molekularrefraktion $R_a = 47{,}60$, während er für $C_{10}H_{18}O\Gamma = 47{,}64$ berechnet.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 795) isolieren das Citronellal aus dem Citronellöl: $Sdp._{10} = 92°$.

TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 904) gewinnen das Citronellal ebenfalls aus dem Citronellöl durch Bisulfit, indem sie das Citronellöl im gleichen Volumen Äther lösen und mit Bisulfit bis zum Eintreten der Reaktion schütteln, worauf sofort möglichst stark gekühlt wird usw. Nach Verlauf von einigen Stunden wird die Kristallmasse abgepreßt und durch Schütteln mit Äther von anhaftendem Öle befreit. Zur Abscheidung der freien Citronellals aus dieser Bisulfitverbindung muß man Vorsichtsmaßregeln gebrauchen, da es außerordentlich empfindlich ist. Die Kristalle werden mit kaltem Wasser verrieben, Äther darüber geschichtet, alsdann Natronlauge unter Umschütteln in kleinen Portionen hinzugesetzt, bis schließlich ein Überschuß von letzterer vorhanden ist. So gereinigtes Citronellal zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 205—208°, $Sdp._{25} = 103—105°$, $d_{17,5} = 0{,}8538$, Pol. $[\alpha]_D = +12° 30'$, $n_D = 1{,}4481$, M. R. = 48,29, sie berechnen für $C_{10}H_{18}O\Gamma = 47{,}92$.

TIEMANN (B. **31**, 2902) gibt für Rohcitronellal, gewonnen auf synthetischem Wege, an: $Sdp._{25} = 97—110°$.

1899 fand TIEMANN (B. **32**, 818) für Citronellal, welches aus der umkristallisierten Bisulfitdoppelverbindung gewonnen war, folgende Daten: Sdp. 203—204°, $Sdp._{14} = 89—91°$, $d_{17,5} = 0{,}8554$, $n_D = 1{,}4461$, M. R. = 48,00, ber. für $C_{10}H_{18}O\Gamma = 47{,}92$.

Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 21) gewannen aus einem Öl, durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt ein Citronellal: Sdp. 205—208°, $d_{15} = 0{,}8567$, $n_{D_{20}} = 1{,}44791$; optisch war es linksdrehend, $\alpha_D = -3°$.

Rupe und Lotz (B. **36** [1093], 2798) finden: $Sdp._{14} = 91—92°$ (F. i. D.), $d_{20} = 0{,}8549$, $[\alpha]_D = +12{,}89°$.

Kremers (Am. **14**, 203 und B. **25**, Ref. 644) konstatiert für Citronellal aus Eucalyptusöl $d_{17,5} = 0{,}875$, Pol. $[\alpha]_D = +8{,}18°$.

Demnach können wir für Citronellal annehmen: Sdp. 205—206°, $d_{20} = 0{,}855$, $n_{D_{20}} = 1{,}448$, Polarisation je nach Herkunft verschieden.

Chem. Eig. des Citronellals. Die chemischen Eigenschaften des Citronellals sind einmal durch die Aldehydgruppe, sodann durch die doppelte Bindung und die sonstige Konfiguration des Moleküls bedingt. Als Aldehyd reagiert das Citronellal mit Bisulfit, Ammoniak, dessen Derivaten usw. Die Bisulfitreaktion wird insofern etwas modifiziert, als auch die doppelte Bindung in Reaktion treten kann, so daß 1 Mol. Citronellal mit 2 Mol. Bisulfit reagiert. Schließlich hat die eigentümliche Verzweigung der Kohlenstoffkette zur Folge, daß das Citronellal auch zu Ringschlüssen neigt.

Reduktion des Citronellals. Auch hier begegnet uns die doppelte Reaktionsfähigkeit des Citronellals, indem einmal die Aldehydgruppe, anderseits die doppelte Bindung reduziert werden kann. Wird die Reduktion mit sauren Reduktionsmitteln ausgeführt, so liegt die Gefahr der Invertierung vor. Durch starke Jodwasserstoffsäure entsteht teilweise $C_{10}H_{22}$, teilweise $C_{10}H_{20}$, letzteres scheint cyklisch-gesättigt zu sein. Wird die Reduktion in alkalischer Lösung vorgenommen, z. B. mit Natrium und Alkohol, so reduziert man einerseits nicht die doppelte Bindung, anderseits ist es aber auch nicht möglich, das Citronellol in guter Ausbeute zu gewinnen. Um diesen zugehörigen Alkohol zu erhalten, verfuhr Dodge (B. **23**, Ref. 175) in der Weise, daß er den Aldehyd in Eisessig löste und mit Natriumamalgam behandelte; er erhielt den

Citronellylalkohol $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Sdp. 225—230° (alle übrigen Eigenschaften des Citronellols vgl. bei diesem Mol.) Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Ausbeute nach diesem Verfahren keine gute ist. Tiemann und Schmidt (B. **29**, 906) änderten dasselbe deshalb ab; sie lösten das Citronellal in absolutem Alkohol und reduzierten mit 5%igem Natriumamalgam, wobei sie die Lösung mit Eisessig stets schwach sauer hielten (vgl. Citronellol).

Das Dihydrocitronellol $C_{10}H_{22}O$ ist durch Reduktion des Citronellols mittels Nickel von Haller (vgl. Citronellol) erhalten worden, ferner von Bouveault und Blanc (Bl. III, **31** [1904], 1208), indem sie den β-Isohexylcrotonsäureester mit Natrium und Alkohol reduzierten.

Den Halogenen bzw. Halogenwasserstoffsäuren gegenüber erweist sich das Citronellal als ungesättigte Verbindung. Dodge (B. **23**, Ref. 175) addiert 2 Atome Brom an den Aldehyd in Schwefelkohlenstofflösung. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels entwickeln sich

beim Erwärmen auf 120° Ströme von Bromwasserstoff, schließlich wurde ein Wasserdampfstrom durchgeleitet; es ging in geringen Mengen ein nach Cymol riechendes Öl über, welches bei der Oxydation mit Permanganat wahrscheinlich Terephtalsäure lieferte. — Mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert einmal die Aldehydgruppe, alsdann die doppelte Bindung, außerdem verläuft die Reaktion verschieden, je nachdem man in möglichst wasserfreien Lösungsmitteln, wie in Eisessig, einwirken läßt, oder ob man wäßrige Halogenwasserstoffsäuren verwendet. Die Kondensationsreaktionen, bei denen Wasser abgespalten wird usw., werden im Zusammenhang bei den Wasseranlagerungsreaktionen besprochen werden. Löst man Citronellal in Eisessig, leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ein und läßt nicht zu lange stehen, sondern gießt alsbald in Wasser, so scheiden sich schwere Öle aus, welche wahrscheinlich die Anlagerungsprodukte von HCl bzw. HBr an die doppelte Bindung des Citronellals darstellen.

Kremers (Am. **14**, 203 und C. **1892**, II, 50) berichtet, daß Citronellal 1 Mol. Brom aufnimmt und dabei ein leicht zersetzliches, nicht kristallisierendes Produkt liefert. Destilliert man dieses vorher mit Kalilauge behandelte Bromadditionsprodukt mit Wasserdämpfen, so bildet sich ein pfefferminzähnlich riechendes Öl vom Sdp. 200—220°. —

Der atmosphärische Sauerstoff wirkt auf das Citronellal oxydierend, teilweise jedoch auch verharzend. Die Oxydationen des Citronellals erfolgen leichter, wenn man direkt ein Oxydationsmittel verwendet. Auch hier verlaufen die Reaktionen ganz verschieden, je nachdem man Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat einwirken läßt. Dodge sagt, daß die gewöhnlichen Oxydationsmittel das Molekül zu spalten scheinen und dabei Fettsäuren liefern; durch Kaliumpermanganat erhält man ein Gemenge von Säuren, welches stark nach Valeriansäure riecht. In Frage kommt für die Oxydation des Citronellals von diesen drei Oxydationsmitteln im wesentlichen nur das Kaliumpermanganat; jedoch greift dieses Molekül zuerst die doppelten Bindungen an. Um die zum Citronellal gehörige Säure zu erhalten, ist man deshalb gezwungen, zu einem andern Oxydationsmittel zu greifen, welches die doppelten Bindungen intakt läßt. Dieses fand Semmler (B. **24**, 208) in dem ammoniakalischen Silberoxyd, wobei er die

Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ erhielt; man oxydiert 6 g des Aldehyds mit Silberoxyd (aus 13 g Silbernitrat), indem man letzteres in verdünntem Ammoniak löst und zu dem in Wasser suspendierten Öl hinzusetzt, gut umschüttelt und die Reaktion schließlich auf dem Wasserbade beendet. Auf demselben Wege erhielt Kremers (Am. **14**, 203) die Citronellsäure. Öl; weitere Angaben siehe später.

Ganz anders verläuft die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Kremers (Am. **14**, 203) erhielt hierbei Säuren, welche durch fraktionierte Destillation bei 22 mm Druck gereinigt wurden. Bei 220° gingen Anteile über, deren Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_5$ oder $C_{10}H_{20}O_5$ war; außerdem entstand eine nicht flüchtige, in Wasser leicht lösliche Säure. Kremers ist der Ansicht,

daß die flüchtige Säure ev. aus der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht, indem die doppelte Bindung durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen aufgehoben wird. Von dieser wahrscheinlich nach der Formel $C_{10}H_{20}O_4$ (Dihydroxycitronellsäure, siehe weiter unten) zusammengesetzten Säure stellte KREMERS das Natrium- und Silbersalz dar.

SEMMLER (B. **26**, 2257) oxydierte im Jahre 1893 die von ihm durch Oxydation des Citronellals mit Silberoxyd erhaltene Citronellsäure mit Kaliumpermanganat, indem er die Oxydation bei 0° in sehr verdünnter Lösung vornahm und auf 1 Mol. Säure 1 Atom Sauerstoff zur Anwendung brachte. Nach dem Abfiltrieren vom Manganschlamm wurde angesäuert, das Flüchtige mit Wasserdampf abgetrieben und die rückständige wäßrige Lösung ausgeäthert. Auf diese Weise wurde die

Dihydroxycitronellsäure $C_{10}H_{20}O_4 = C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$ gewonnen. Diese Säure konnte nicht fest erhalten werden, sie bildet einen farblosen Sirup; Silbersalz weißes lichtbeständiges Pulver. Die Säure bildet kein Lakton, aus diesem Grunde kann es keine β,γ- oder γ,δ- oder δ,ε-Oxysäure sein; es kommt ihr eine der folgenden Konstitutionsformeln zu:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot COOH \text{ oder}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!COH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Durch weitere Oxydation dieser Säure in verdünnter wäßriger Lösung mit Chromsäuregemisch erhielt SEMMLER a. a. O. S. 2257 die

β-Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4 = COOH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$,

Smp. 82—83°; diese Säure zeigte zunächst abweichende Eigenschaften von der von demselben Forscher erhaltenen β-Methyladipinsäure aus Pulegon, welche, wie sich später herausstellte, durch die verschiedene optische Aktivität hervorgerufen werden. Dieselbe Säure erhielten TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 908), indem sie vom Citronellol, Citronellal oder von der Citronellsäure ausgehend zuerst die doppelte Bindung dieser Moleküle durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen mittels Kaliumpermanganat festlegten, alsdann die vom Manganschlamm abfiltrierte Lösung unter weiterer Oxydation mit Chromsäurelösung auf dem Wasserbade erhitzten. Nach beendigter Reduktion der Chromsäure wird mit Wasserdämpfen abgetrieben; alsdann wird die rückständige konzentrierte Lösung angesäuert und ausgeäthert, die aus der ätherischen Lösung zurückbleibende Säure wird ev. neutralisiert und mit Kupferacetatlösung gefällt. Schließlich erhält man eine Säure, welche bei 84—85° schmilzt und von der eine 33%ige wäßrige Lösung im 1 dcm-Rohr 2° nach rechts dreht. Diese Säure erweist sich chemisch als vollkommen identisch mit der bereits erwähnten β-Methyladipinsäure (weitere Derivate derselben vgl. beim Pulegon). Die i-Modifikation dieser Säure schmilzt höher (B. **29**, 925), so daß sich daraus die früheren

Abweichungen in den Beobachtungen über diese Säure erklären, da Beimengungen der einen oder andern Modifikation die Eigenschaften modifizieren. Geht man demnach von einem Citronellol oder Citronellal aus, welches mehr oder weniger stark nach links oder rechts dreht, so erhält man eine niedriger schmelzende, optisch aktive Modifikation der β-Methyladipinsäure. Geht man dagegen von einem inaktiven Ausgangsmaterial aus, so resultiert eine inaktive β-Methyladipinsäure von höherem Schmelzpunkt. Durch Razemisierung von d- und l-β-Methyladipinsäure erhielten TIEMANN und SCHMIDT eine bei 93° schmelzende razemische β-Methyladipinsäure; BOUVEAULT (Bl. III, **23**, 465) findet den Smp. bei 95°.

Über d- und l-Konfigurationen in der Citronellalreihe berichten TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 33). Durch Oxydation des l-Rhodinols (l-Citronellols), welches sich im Rosenöl findet, konnten sie l-Citronellal und aus diesem durch Oxydation die l-Citronellsäure erhalten. Eig. der Säure: $Sdp._{14} = 143—144°$, $n_{D_{20}} = 1{,}4536$, Pol. im 1 dcm-Rohr $= -6° 15'$. Durch Oxydation des Reuniols (l-Citronellols) im Reunion-Geraniumöl, welches ein Gemenge von d- und l-Citronellol darstellt, in welchem l-Citronellol überwiegt, mit BECKMANNscher Mischung erhält man ein Gemenge von d- und l-Citronellal, ferner von d- und l-Citronellsäure. Eig. der letzteren: $Sdp._{15} = 145—147°$, $n_{D_{20}} = 1{,}4541$, Pol. im 1 dcm-Rohr $= -2° 55'$. Alsdann oxydierten genannte Forscher das gewöhnliche d-Citronellol mit Chromsäuremischung und erhielten d-Citronellal, außerdem d-Citronellsäure mit folgenden Eig.: $Sdp._{12} = 141—143°$, $n_D = 1{,}4541$, Pol. im 1 dcm-Rohr $= +6° 5'$. Es ist ganz klar, daß man aus diesen verschiedenen Citronellsäuren bei weiterer Oxydation auch verschieden polarisierende Dihydroxycitronellsäuren erhalten muß, welche sich wegen der vielfachen stereoisomeren Formen sehr schwer kristallisiert abscheiden lassen; ferner aber müssen auch bei weiterer Oxydation dieser verschiedenen Dihydroxycitronellsäuren verschiedene β-Methyladipinsäuren entstehen, welche sich durch optische Aktivität unterscheiden, und da die razemische Form einen höheren Schmelzpunkt hat als die aktiven Modifikationen, müssen auch verschiedene Schmelzpunkte erhalten werden.

Über den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure aus Citronellalderivaten vgl. unten das Citronellaldimethylacetal.

Über ein weiteres Oxydationsprodukt des Citronellals berichten TIEMANN und SCHMIDT (B. **29** 908), das sie erhielten, indem sie, wie vorhin angegeben, das Citronellal zuerst mit Kaliumpermanganat zur Dihydroxycitronellsäure oxydierten, alsdann die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure weiter fortsetzten. Bei der Wasserdampfdestillation gingen mit den ersten Anteilen reichliche Mengen von

Aceton $C_3H_6O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>CO$ über, welches durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon abgeschieden und identifiziert wurde; es wurden mehr als 50% der theoretisch möglichen Menge von Aceton isoliert. —

Fassen wir die Ergebnisse der Oxydation des Citronellals zusammen, so ergibt sich, daß bei der Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd die

zugehörige Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure resultiert ebenfalls Citronellsäure, da sich auch diese Säure, wie oben erwähnt, in guter Ausbeute bei der Oxydation sämtlicher Modifikationen des Citronellols bildet; es sei daran erinnert, daß hierbei auch der Citronellsäure-Citronellylester beobachtet wird. Oxydiert man Citronellal direkt mit Kaliumpermanganat bis zum Stehenbleiben der roten Färbung, so resultieren ebenso wie beim Citronellol β-Methyladipinsäure und Aceton, erstere je nach dem Ausgangsmaterial in optisch verschiedenen Modifikationen. Zu dem gleichen Oxydationsresultat kommt man auch, wenn man Citronellsäure zuerst mit zwei Atomen Kaliumpermanganat in die Dihydroxycitronellsäure überführt, diese alsdann weiter mit Chromsäuregemisch zu Aceton und β-Methyladipinsäure abbaut. Das erste Oxydationsprodukt des Citronellals mit Kaliumpermanganat, das Dihydroxycitronellal, ist bisher auf diese Weise nicht isoliert worden, und zwar hauptsächlich deswegen, weil es, als in Wasser löslich, der Oxydation durch Kaliumpermanganat zuerst verfällt.

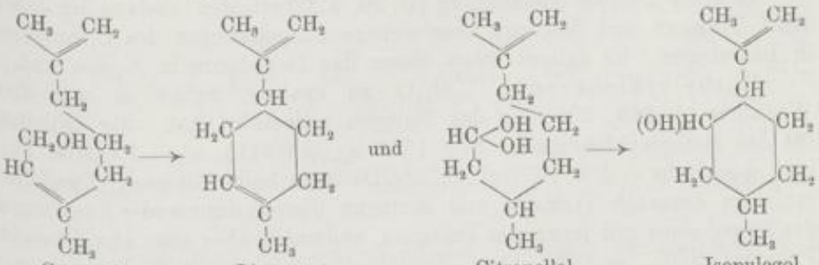
Das Dihydroxycitronellal $C_{10}H_{20}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$ ist auf andere Weise von Harries und Schauwecker (B. **34**, 2988) erhalten worden, indem sie das Dimethylacetal des Citronellals vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydierten und das erhaltene Dihydroxycitronellaldimethylacetal mit wenig Salzsäure in Wasser aufkochten, $Sdp._{22-24} = 158-162^0$.

Neben diesen Oxydationsprodukten entstehen durch Chromsäuremischung noch andere, welche von einer durch die Chromsäure bewirkten Umlagerung des Citronellals herrühren, die auf einer

Wasseranlagerung und Wasserabspaltung beruht. Das Citronellal als Aldehyd läßt sich auffassen als das Anhydrid eines Glykols, welches die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthält; im allgemeinen sind diese Glykole, wie wir wissen, nicht existenzfähig, sondern wir kennen von ihnen nur Derivate, und zwar besonders die Alkyläther, welche die Namen Acetale führen. Wir werden alsbald sehen, daß auch das Citronellal derartige Acetale bildet. Wenn nun auch diese Glykole sich bisher aus den Aldehyden nicht haben darstellen lassen, so ist es doch zweifellos, daß die Aldehyde in ihren meisten Reaktionen als Glykole reagieren. Diese Reaktionsart tritt nun beim Citronellal besonders dadurch in die Erscheinung, daß die eine dieser beiden Hydroxylgruppen des Glykols befähigt ist mit einem Wasserstoffatom, welches an ein in der ε-Stellung stehendes Kohlenstoffatom gebunden ist, unter Wasserbildung auszutreten, wobei gleichzeitig Ringschluß stattfindet und ein Sechsring entsteht. Wir kommen durch diesen Ringschluß zur

Isopulegolreihe. Diese Wasseranlagerung und -abspaltung kann nun durch Säuren und deren Anhydride, und zwar durch solche sowohl anorganischer, als auch organischer Natur, bewirkt werden; demnach muß

ebenso, wie die Alkohole Linalool oder Geraniol unter Wasserabspaltung in Terpene übergehen, beim Citronellal ein Alkohol entstehen; das ist in der Tat der Fall. Folgende vergleichende Formelbilder mögen dies erläutern:

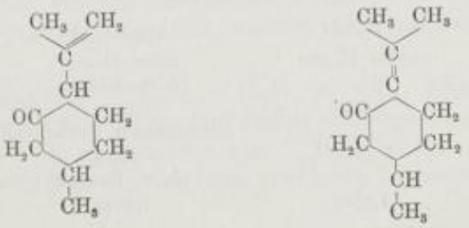


Geraniol Limonen Citronellal Isopulegol

Zuerst konstatierten diesen Übergang TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 913) im Jahre 1896.

Isopulegol $C_{10}H_{18}O$. Gleiche Gewichtsteile Citronellal und Essigsäureanhydrid wurden 10—12 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Hierbei entsteht der Ester des Isopulegols; man verseift mit alkoholischer Kalilauge, wodurch noch etwa vorhandenes Citronellal verharzt wird. Außerdem entsteht gleichzeitig etwas Terpen. Die Reinigung des Alkohols geschieht durch Überführung in die Phtalestersäure; nach seiner Abscheidung aus dieser siedet er unter 13 mm Druck scharf bei 91°, $d_{17,5} = 0{,}9154$, Pol. im 1 dcm-Rohr $= -2^0\,40'$, $n_D = 1{,}47292$; M. R. $= 47{,}20$, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $= 47{,}16$.

Durch Oxydation des Isopulegols mit Chromsäure in Eisessig wurde das Isopulegon $C_{10}H_{16}O$ erhalten: Sdp.$_{13} = 85$—90^0, während Pulegon Sdp.$_{14} = 99$—101^0 und Pulegol Sdp.$_{14} = 105^0$ haben. Hieraus ist zu erkennen, daß die Glieder der Pulegolreihe höher sieden als diejenigen der Isopulegolreihe, eine Erscheinung, die mit der Lage der doppelten Bindung vollkommen im Einklang steht.



Isopulegon Pulegon.

Wie nämlich im allgemeinen Teil auseinandergesetzt wurde, erhöht hier schon die neben der Ketogruppe stehende doppelte Bindung den Siedepunkt ganz bedeutend. TIEMANN und SCHMIDT stellten nun aus dem Isopulegon zwei Oxime $C_{10}H_{16}:NOH$ her, ein bei 120—121° schmelzendes, welches mit Wasserdämpfen flüchtig war, und ein isomeres mit Wasserdämpfen

nicht flüchtiges vom Smp. 134°; ferner erhielten sie ein Semicarbazon $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$ vom Smp. 173°. Der Smp. des Semicarbazons vom Pulegon liegt bei 172°.

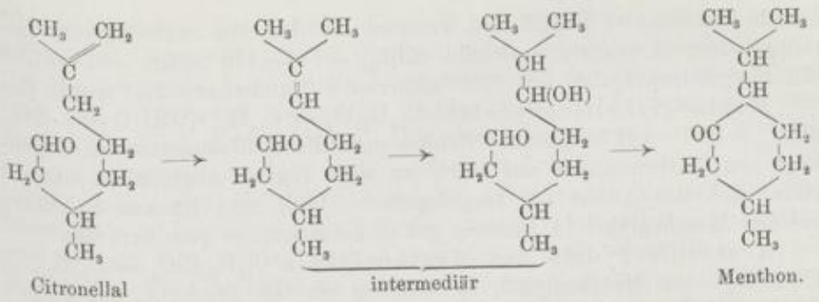
In einer zweiten Abhandlung (B. **30**, 22) berichten alsdann im Jahre 1897 TIEMANN und SCHMIDT über weitere Umlagerungen des Citronellals in Isopulegon. Es gelingt ihnen ferner das Isopulegon in Aceton und

Methylcyklohexanon $C_7H_{12}O$ zu spalten, genau so wie dies WALLACH (A. **289**, 338) für das Pulegon ausgeführt hat. Sie erhielten für das Methylcyklohexanon: Sdp. 164°, $d_{20} = 0{,}9115$, $n_D = 1{,}44305$, Pol. im 1 dcm-Rohr = + 8° 15′ (vgl. weitere Derivate beim Pulegon). Zweifellos erhielten demnach TIEMANN und SCHMIDT übereinstimmende Reaktionen des Isopulegons mit jenen des Pulegons, anderseits aber auch abweichende. Pulegon: $Sdp._{14} = 108—110°$, Isopulegon: $Sdp._{12} = 90°$, Pulegol (mit geringen Beimengungen von Menthol) $Sdp._{14} = 108—110°$, Isopulegol $Sdp._{13} = 91°$. Chemische Unterschiede: Pulegon geht an Bisulfit, Isopulegon nicht; Pulegon läßt sich durch Natrium und Alkohol glatt zu Menthol reduzieren, Isopulegon nicht; Pulegon gibt mit Hydroxylamin das Oxamin $C_{10}H_{19}NO_2$, während Isopulegon normale Oximbildung zeigt. Außerdem konnte Isopulegon durch Barytwasser in Pulegon übergeführt werden, und beide Ketone gaben bei der Oxydation die gleiche β-Methyladipinsäure; umgekehrt war TIEMANN und SCHMIDT die Überführung des Pulegons in Isopulegon nicht gelungen.

A. a. O. S. 27 geben TIEMANN und SCHMIDT nochmals die Darstellung des Isopulegols. Eig.: $Sdp._{12} = 91°$, zeigt mentholartigen Geruch, Pol. im 1 dcm-Rohr = −2° 40′, $d_{17,5} = 0{,}9154$, $n_D = 1{,}47292$, M.R. = 47,20, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47,16. Darstellung des Isopulegons: es wird gereinigt durch das Semicarbazon hindurch. Eig.: $Sdp._{12} = 90°$, Pol. im 1 dcm-Rohr = + 10° 15′, $d_{17,5} = 0{,}9213$, $n_D = 1{,}4690$ und M.R. = 45,98, ber. $C_{10}H_{16}O$ = 45,82; a. a. O. S. 29 erfolgt die Angabe über die Überführung des Isopulegons in Pulegon durch Barytwasser, S. 30 folgende Zusammenstellung:

	Künstlich dargest. Pulegon	Natürlich. Pulegon	Isopulegon
Sdp.:	97—98° unter 13 mm	100—101° unter 15 mm (A. v. BAEYER)	90° unter 12 mm
$d_{17,5}$:	0,9368	0,9323 (BECKMANN u. PLEISSNER)	0,9213
Pol. α_D:	+ 18° 9′	+ 22,94° (A. v. BAEYER)	+ 10° 15′
n_D:	1,4865	1,4846	1,4690

Daß eine Umlagerung des ungesättigten Aldehyds Citronellal $C_{10}H_{18}O$ in das gesättigte Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$ a priori möglich ist, ist nicht von der Hand zu weisen; man braucht sich nur vorzustellen, daß an die doppelte Bindung des Citronellals Wasser angelagert, alsdann im andern Sinne Wasser abgespalten wird, hierauf abermals Wasser angelagert wird und schließlich wiederum unter Ringschluß Wasser austritt.

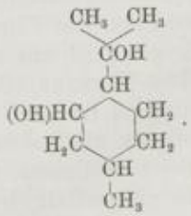


Auch kann man sich schließlich den Übergang des Isopulegols in Menthon so vorstellen, daß durch Wasseranlagerung zunächst das Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ entsteht; aus diesem kann durch aufeinanderfolgende Wasserabspaltung und Wasseranlagerung Menthon resultieren. Ob in der Tat bei Einwirkung von sauren Reagentien auf Citronellal Menthonbildung stattfindet oder nicht, wird später erörtert; a. a. O. S. 37 erhalten TIEMANN und SCHMIDT bei der Oxydation des Citronellols aus Reunion-Geraniumöl ein Isopulegon, dessen Semicarbazon bei 186° schmolz; sie betrachten es ev. als die razemische Form.

Fast gleichzeitig beschäftigten sich BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 737) mit dem Citronellal: „sur le rhodinal et sa transformation en menthone". Sie gehen von dem Rhodinol des Pelargoniumöls aus, also von einem Gemisch von d- und l-Citronellol, oxydieren es und erhalten neben dem Rhodinal (Citronellal) Menthon; sie trennen beide Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ durch ihre Semicarbazone. In geringer Menge erhielten sie ein in Äther unlösliches von 186—187° schmelzendes Semicarbazon, welches sie als Menthonsemicarbazon ansprechen.

In dem Jahre 1897 (C. r. **124**, 1308) studieren BARBIER und LÉSER die Invertierung des Citronellals durch saure Agentien; und zwar lassen sie auf Citronellal 5%ige Schwefelsäure einwirken und erhalten als Invertierungsprodukt das Isopulegol, welches ihnen mit Essigsäureanhydrid gekocht das

Isopulegolacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}OCOCH_3$, $Sdp._{10} = 104—105°$, liefert. — Bei der Oxydation des Isopulegols erhielten sie das Isopulegon $Sdp._{10} = 90—91°$; sie stellten ein Oxim $C_{10}H_{18}NOH$ vom Smp. 136—137° dar. — Ferner erhielten sie bei oben erwähnter Behandlung mit 5%iger Schwefelsäure das

Menthoglykol $C_{10}H_{18}(OH)_2 =$ 

Durch fraktionierte Destillation konnten sie dasselbe zunächst vom Isopulegol trennen, es erstarrt alsbald. Sdp.$_{10}$ = 144—145°, Smp. = 81—81,5°. Mit Essigsäureanhydrid auf 100° während 8 Stunden erwärmt wurde das

Menthoglykolmonoacetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{18} \cdot (OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Sdp.$_{10}$ = 137—138° erhalten. Erhitzt man dieses Monoacetat bei Gegenwart von Natriumacetat auf 150°, so wird Wasser abgespalten und es bildet sich das Acetat des Isopulegols. — Läßt man trockne Salzsäure auf das Menthoglykol in Eisessig gelöst einwirken, so resultiert das

Acetochlorhydrin des Menthoglykols $C_{12}H_{21}ClO_2 = C_{10}H_{18}(Cl)(COOCH_3)$, d. i. Menthoglykol, in welchem ein OH durch Cl, das andere durch den Essigsäurerest ersetzt ist; es entstehen hierbei die beiden möglichen Isomeren, je nachdem das Cl-Atom in C_5 oder in C_8 steht. Außer dem Isopulegol und dem Menthoglykol entsteht bei der Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure auf Citronellal auch noch ein

Kondensationsprodukt des Citronellals $C_{20}H_{34}O$; Sdp.$_{10}$ = 185°. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Verbindung noch zum Citronellal, also zur Methanreihe, oder zum Isopulegol und damit zur cyklischen Reihe gehört. — Zunächst muß hier bereits bemerkt werden, daß Tiemann und Schmidt in ihrer nächsten Abhandlung (B. **30**, 33) Resultate erhielten, welche mit allen diesen Fragen eng im Zusammenhang stehen. Bei diesen Untersuchungen „Über d- und l-Konfigurationen in der Citronellalreihe" oxydierten sie d- und l-Citronellole verschieden starker Drehung mit Chromsäuregemisch. Hierbei erhielten sie die bereits oben erwähnten, verschiedenen optisch aktiven d- und l-Citronellale, Citronellsäuren, die Citronellsäurecitronellylester usw. Nach Entfernung des Citronellals mit Bisulfitlösung wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Aus den flüchtigen Ölen gewannen sie mittels Semicarbazidchlorhydrat Semicarbazone, welche im Habitus der Kristalle usw. mit denen des Isopulegonsemicarbazons übereinstimmten. Auf diese Weise wurde gewöhnliches d-Citronellol, ferner l-Citronellol aus Rosenöl und l-Citronellol aus Reunion-Geraniumöl oxydiert. Die hierbei als Nebenprodukt erhaltenen Isopulegone unterschieden sich natürlich ebenfalls durch ihr optisches Verhalten und lieferten deshalb auch Semicarbazone von etwas verschiedenem Schmelzpunkt. In einem bei 186° schmelzenden Semicarbazon sehen Tiemann und Schmidt, wie erwähnt, das razemische Isopulegonsemicarbazon; sie halten deshalb das von Barbier und Bouveault erhaltene hochschmelzende Semicarbazon für Isopulegonsemicarbazon, während sie die von B. und B. erhaltenen niedrig schmelzenden Semicarbazone (115—116°) für Gemische von Citronellal- und Isopulegonsemicarbazon ansehen. —

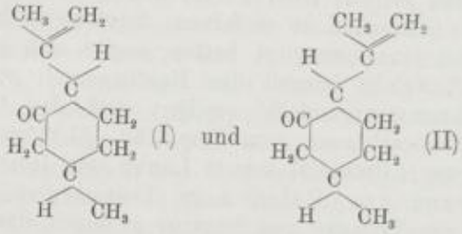
Daß die Isomerisation des Citronellals zum Isopulegol mit großer Leichtigkeit vor sich geht, ist aus folgenden zwei Abhandlungen zu ersehen; einmal berichtet Tiemann (B. **32**, 825) im Jahre 1899 über das Vorkommen von Isopulegol im käuflichen Citronellal. T. schied zunächst das Citronellal quantitativ ab, indem er das Gemisch mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Einleiten von Kohlensäure schüttelte, wobei Citronellal als stabiles citronellalhydrosulfonsaures Natrium in die wäßrige

Lösung übergeht. Die Anteile, die nicht auf diese Weise reagiert hatten, wurden mit Chromsäuregemisch oxydiert, wobei Isopulegon erhalten wurde. Das letztere wurde durch ein in Äther schwerlösliches Semicarbazon vom Smp. 179—180° und ein darin leichter lösliches Semicarbazon vom Smp. 171—172° charakterisiert, über deren Zusammensetzung sogleich Näheres mitgeteilt werden wird. — Sodann bringt LABBÉ (Bl. III, **21** [1899], 1023) eine Mitteilung über die sehr leichte Umlagerung des Citronellals in Isopulegol. Er läßt das erstere in einer Flasche ungefähr zwei Monate lang stehen; nach Ablauf dieser Zeit behandelt er es mit Bisulfit, um das Citronellal zu entfernen; durch Rektifikation der Anteile, welche nicht mit jenem reagiert hatten, ergibt sich eine Fraktion vom Sdp. 205—208°, welche intensiv den Menthageruch zeigte. Schließlich wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und das Oxydationsprodukt lieferte zwei Semicarbazone vom Smp. 169—170° und 178—179°. In frisch destilliertem Citronellal konnte LABBÉ kein Isopulegol nachweisen.

Überführung von Pulegon in Isopulegon; α- und β-Isopulegon. Es war TIEMANN und SCHMIDT gelungen, das Isopulegon durch Barytwasser in Pulegon überzuführen, jedoch konnte man nicht den umgekehrten Prozeß der Umwandlung des Pulegons in Isopulegon ausführen. Diese Lücke füllten HARRIES und ROEDER aus (B. **32**, 3357). Genannte Forscher stellten das Hydrobrompulegon dar, indem sie nach BECKMANN und PLEISSNER (A. **262**, 1) verfuhren. Dieses Hydrobrompulegon wurde mit bas. Bleinitrat und Methylalkohol $^1/_2$ Stunde unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade gekocht. Man wendet Methyl- anstatt Äthylalkohol an, um die höhere Temperatur zu vermeiden. Aus der Reaktionsflüssigkeit werden die Bleiverbindungen durch Abfiltrieren entfernt, alsdann wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das vom Äther befreite Öl mit Wasserdampf destilliert. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von 70 % Isopulegon und 30 % regeneriertem Pulegon. Zur Trennung dieser beiden Ketone wurde das verschiedene Verhalten Reduktionsmitteln gegenüber benutzt. 50 g Ketongemisch werden mit 150 g Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung 2 Stunden reduziert, der Aluminiumschlamm wird zweimal mit Äther ausgekocht. Wiederholt man die Reduktion nach demselben Verfahren, so erhält man pulegonfreies Isopulegon. Zum Nachweis etwaigen Pulegons im Isopulegon empfiehlt sich das verschiedene Verhalten beider Ketone gegen salpetrige Säure. Ist ersteres vorhanden, so scheidet sich alsbald das Bis-Nitrosopulegon (B. **28**, 652) ab (vgl. auch v. BAEYER und PRENTICE, B. **29**, 1078), während Isopulegon nach HARRIES und ROEDER nicht einmal eine Blaufärbung der Lösung verursacht. — Es hat sich nun herausgestellt, daß das nach beschriebener Methode erhaltene Rohisopulegon ($Sdp._{14}$ = 102—104° und $\alpha_D = -19{,}5°$) kein einheitliches Produkt ist, sondern aus α- und β-Isopulegon besteht.

Beide Isopulegone besitzen chemisch dieselbe Konstitution. Betrachten wir jedoch das Molekül des Isopulegons, so sehen wir, daß es zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, daß es ähnlich konstituiert ist

wie das Menthon, nur daß statt der Isopropylgruppe des letzteren im Isopulegon eine Isopropenylgruppe vorhanden ist; genau so wie das Menthon nach den zahlreichen Untersuchungen Beckmanns, namentlich in den Oximen, verschiedene Isomerien zeigt, so treten diese auch in analoger Weise bei dem Isopulegon zutage. An den freien Molekülen dürften wir diese Isomerien wohl nur in der verschiedenen optischen Aktivität beobachten, Siedepunkt und Volumgewicht dürften kaum Unterschiede zeigen. In bezug auf Cis-Trans-Isomerie haben wir folgende beide Formen:



Man sieht, daß Isomerien hierbei schon auftreten müssen, je nachdem die optische Aktivität in dem einen oder anderen Sinne bei den asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Schon Tiemann und Schmidt hatten beobachtet, daß das Isopulegon verschieden schmelzende Oxime liefert, auch bei den Semicarbazonen hatten sie abweichende Schmelzpunkte erhalten. Als Harries und Roeder das Oxim darstellten, konnten sie durch seine Zerlegung in zwei Modifikationen, sowie durch besondere Darstellung der α-Modifikation eine Trennung herbeiführen und zeigen, daß es ein α- und β-Isopulegon gibt.

α-Isopulegonoxim $C_{10}H_{16}NOH$. Äquimolekulare Mengen Keton, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat wurden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht, alsdann mit Wasserdampf abdestilliert; Ausbeute 60 %, Smp. 120—121°. Dieses Isopulegonoxim erwies sich als identisch mit dem Oxim, welches Tiemann und Schmidt aus dem durch Invertierung des Citronellals erhaltenen Isopulegol usw. gewannen. Es ist nur wenig löslich in verd. Säuren und Alkalien und wird beim Erwärmen mit verd. Säuren in alkoholischer Lösung in die Komponenten gespalten. Aus diesem Oxim wird durch Zerlegung gewonnen das

α-Isopulegon $C_{10}H_{16}O$, welchem Harries und Roeder ev. die Konstitution der Formel II geben. Zur Isolierung werden 100 ccm 20 %iger Schwefelsäure auf 80—90° erwärmt und 20 g Oxim eingetragen, alsdann mit Wasserdämpfen abdestilliert; Sdp.$_{14}$ = 98—100°, $d_{19,5}$ = 0,9192, $\alpha_D = -7°\,8'$. Tiemann und Schmidt erhielten: Sdp.$_{12}$ = 90°, $d_{17,5}$ = 0,9213, $\alpha_D = -10°\,15'$. Obwohl dieses l-α-Isopulegon geringer dreht als das Rohisopulegon, so ist doch anzunehmen, daß diese geringere Drehung nur durch die invertierende Schwefelsäure bewirkt sein kann, da aus starkdrehendem l-α-Isopulegon bei mehrtägigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig i-α-Isopulegon erhalten wurde; auch dieses

lieferte wiederum ein Oxim vom Smp. 120—121°. Es sind dies analoge Umlagerungen, wie sie BECKMANN seinerzeit für das Menthon feststellte.

α-Isopulegonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$; Smp. 173—174°, kristallisiert aus verd. Alkohol in Nadeldrusen, löslich in kaltem, ätherhaltigen Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther.

Aus diesen Mitteilungen geht hervor, daß bei der Umwandlung des Pulegons durch das Bromwasserstoffpulegon hindurch hauptsächlich das α-Isopulegon entsteht, welches sich in alkoholischer Lösung mit Barytwasser nach 24stündigem Stehen quantitativ in d-Pulegon umlagert. Polarisation des regenerierten Pulegons = + 22°,5.

β-Isopulegon $C_{10}H_{10}O$. Diese Modifikation wurde von HARRIES und ROEDER erhalten, als sie das Citronellal nach der Methode von TIEMANN und SCHMIDT mit Essigsäureanhydrid invertierten. Hierbei gewannen sie aus dem gebildeten Isopulegon ein Semicarbazon vom Smp. 183°, statt 172—173°, wie zuerst von jenen Forschern angegeben war; letzteres Semicarbazon war aber von TIEMANN (B. **32**, 825) bereits als Gemisch eines bei 179—180° und eines bei 171—172° schmelzenden Semicarbazons erkannt. HARRIES und ROEDER erhielten nun sogleich das hochschmelzende, ebenso konnten diese Forscher aus ihrem aus dem Citronellal erhaltenen Isopulegon direkt ein einheitliches Oxim vom Smp. 143° herstellen, welches mit Wasserdämpfen sehr schwer, aber doch vollständig übergetrieben werden konnte. TIEMANN und SCHMIDT hatten ebenfalls zwei Oxime erhalten, und zwar ein bei 120—121° schmelzendes mit Wasserdämpfen flüchtiges und ein bei 134° schmelzendes mit Wasserdampf nicht flüchtiges. HARRIES und ROEDER isolierten aus ihrem hochschmelzenden (183°) Semicarbazon ein Isopulegon, welches sie als β-Isopulegon bezeichnen. Dieses β-Isopulegon gibt nunmehr ebenfalls ohne weiteres das hochschmelzende Oxim (143°); hieraus ist zu folgern, daß das Rohisopulegon, wie es HARRIES aus dem Citronellal erhielt, hauptsächlich aus β-Isopulegon bestand. TIEMANN und SCHMIDT dagegen haben Versuchsbedingungen getroffen, bei denen sowohl das α-, als auch β-Isopulegon entsteht, eine Erscheinung, welche sich sehr leicht erklären läßt, wenn man bedenkt, daß geringe Änderungen in der Art der Einwirkung der Reagentien derartige stereoisomer verschiedene Produkte liefern können.

Fassen wir die Entstehung des Alkohols Isopulegol ins Auge, so können wir ihn einmal durch Invertierung des Citronellals mit Essigsäureanhydrid erhalten, alsdann aber auch aus dem Pulegon, indem wir das Bromwasserstoffpulegon mit basischem Bleinitrat behandeln, aus dem Reaktionsprodukt Pulegon + Isopulegon durch Reduktion mit Aluminiumamalgam ersteres entfernen, und das zurückbleibende Rohisopulegon mit Natrium und Alkohol reduzieren. Für die Darstellung des Ketons Isopulegon haben wir ebenfalls zwei Wege, indem wir einmal den aus dem Citronellal durch Invertierung erhaltenen Alkohol Isopulegol oxydieren, anderseits, indem wir das Pulegon durch das Bromwasserstoffpulegon hindurch in der angegebenen Weise invertieren. In letzterem Falle erhalten wir im wesentlichen α-Isopulegon, in ersterem Falle je nach den Ver-

suchsbedingungen β-Isopulegon oder β-Isopulegon + α-Isopulegon. Diese beiden Isopulegone sind physikalisch isomer, sie unterscheiden sich vielleicht durch Cis-Transisomerie voneinander. Über das Isopulegon, welches aus dem Citronellol (Rhodinol) durch Oxydation einerseits von TIEMANN und SCHMIDT, anderseits von BARBIER und BOUVEAULT erhalten wurde, liegen keine weiteren genaueren Untersuchungen vor, welche von beiden Formen hierbei besonders entsteht. Dem Schmelzpunkt der Semicarbazone nach zu urteilen, dürfte auch hierbei vorzüglich das β-Isopulegon entstanden sein. — Wie oben erwähnt, hatten BARBIER und BOUVEAULT bei der Oxydation des Rhodinols (Citronellol) ein Keton $C_{10}H_{18}O$ erhalten, welches sie wegen des hohen Schmelzpunktes des Semicarbazons, den sie bei 186° fanden, als Menthon ansprachen; nach FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19**, 790) liegt der Smp. des l-Menthonsemicarbazons bei 184 bis 184,5°; desgl. nach WALLACH (B. **28**, 1963) und BECKMANN (A. **289**, 368).

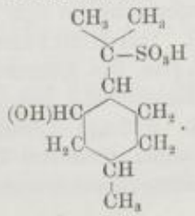
In einer neuen Abhandlung kommt BOUVEAULT auf diese Umwandlung des Citronellals in Menthon zurück (Bl. III, **23** [1900], 463); zweifellos muß bei der Oxydation des Citronellols zuerst Citronellal entstehen und dann kann Ringschluß zum Menthon stattfinden. BOUVEAULT analysierte das Semicarbazon, welches im Gegensatz zu dem des Isopulegons zwei Wasserstoffatome mehr enthalten muß. Die Analyse spricht zweifellos für das Semicarbazon des Menthons, ebenso die Daten für das aus letzterem regenerierte Keton; $Sdp._{10} = 87°$, Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, gesättigt gegen Kaliumpermanganat, $\alpha_D = -10°$. Ferner wurde ein kombinierter Schmelzpunkt vom Menthonsemicarbazon und dem Semicarbazon vorliegenden Ketons genommen, es trat keine Schmelzpunkterniedrigung ein. Nach diesen Mitteilungen müssen wir annehmen, daß das Citronellal, wie es bei der Oxydation von Citronellol gewonnen wird, infolge der Invertierung durch Chromsäure eine Isomerisation zum Menthon erleidet. Wir haben demnach bei dieser Oxydation einmal eine Invertierung zunächst zum Isopulegol, welches durch die Chromsäure zu Isopulegon $C_{10}H_{16}O$ oxydiert wird, alsdann auch eine direkte Umlagerung des Citronellals $C_{10}H_{18}O$ zum Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$; letzteres kann aus dem Isopulegol nur in dem oben angedeuteten Sinne entstehen, daß ein α, β-Glykol gebildet wird, welches sich in bekannter Weise zum Keton umlagert. — In letzter Zeit (Bl. III, **23**, 458 und 463) kommt BOUVEAULT auf die Konstitution des Citronellals zurück; er ist der Ansicht, daß das Rhodinal mit Essigsäureanhydrid nicht in Isopulegol, sondern in Menthon übergeht, indem er die Terpinolenmodifikation für Rhodinal annimmt. Nach den obigen Auseinandersetzungen ist jedoch die Umlagerung aus dem Limonentypus ebenfalls denkbar.

Bei diesen Reaktionen fällt der ganz außerordentlich leichte Ringschluß vom Citronellal aus auf; er ist nur zu erklären, wie ich oben bereits angab, durch die Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Aldehydgruppe, indem sich die Hydroxylgruppe momentan in statu nascendi anlagert, um sich sofort mit einem Wasserstoffatom, welches seinerseits an C_6 gebunden ist, abzuspalten. Daß ein derartiger Grund des leichten Ringschlusses vorhanden sein muß, ergibt sich aus der geringen

Geneigtheit des Alkohols Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und des Alkohols Geraniol $C_{10}H_{18}O$ den Ringschluß unter Wasserabspaltung einzugehen; denn Citronellol läßt sich sehr leicht verestern, ebenso Geraniol. Verschieden dagegen von diesen Alkoholen verhält sich der Alkohol Linalool; dieser geht bei Gegenwart von Wasser anlagernden bzw. abspaltenden Mitteln sehr leicht unter Ringschluß in cyklische Terpene über, und zwar nach meinen obigen Ausführungen auch nur deswegen, weil sich an das endständige Kohlenstoffatom eine Hydroxyl- oder Säuregruppe anlagert, welche in diesem statu nascendi Wasserstoff vom Kohlenstoffatom 6 wieder wegnimmt und dadurch den Ring schließt, indem gleichzeitig in dem Sechsring Wasser austritt, an welchem die ursprüngliche Hydroxylgruppe des Linalools beteiligt ist. Und schließlich, wenn Geraniol den Ring schließt, so muß es zuerst in Linalool umgewandelt werden, ein Übergang, der sich bekanntlich bewirken läßt. —

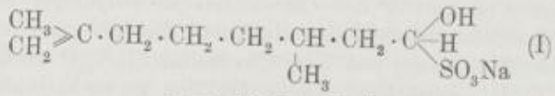
Außer der Umlagerung des Citronellals in Isopulegol bewirken die Säuren wie Schwefelsäure usw. eine Reaktion, die mit jener parallel läuft, d. i. die Wasserabspaltung; aus dem Citronellal $C_{10}H_{18}O$ muß hierbei ein Terpen $C_{10}H_{16}$ entstehen. Diese Reaktion ist verhältnismäßig wenig studiert worden. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Citronellal wird nur angegeben, daß neben dem Isopulegolacetat auch noch niedriger siedende Kohlenwasserstoffe entstehen. Dodge (B. **23**, Ref. 176) erhält durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ein zwischen 175 und 178° siedendes Terpen. — Wright (J. **1875**, 852) läßt PCl_5 auf Citronellal einwirken und erhält dabei ein Terpen; Sdp. 168—173°. — Über die Konstitution dieser Terpene ist nichts bekannt; aus dem aliphatischen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ könnten unter Wasserabspaltung ein aliphatisches Terpen mit einer Acetylen- und einer doppelten Bindung, außerdem natürlich cyklische Terpene entstehen. —

Die Elemente der Säuren, wie der Schwefelsäure oder schwefligen Säure, reagieren aber auch mit der doppelten Bindung des Citronellals. Freie SO_2 wirkt nach Tiemann (B. **31**, 3305) sehr heftig auf Citronellal ein, so daß schließlich das Ganze ins Sieden gerät. Wenn man die Reaktion mäßigt, indem man Citronellal mit Wasser unterschichtet, so wird es nichtsdestoweniger beinahe vollständig zersetzt, wobei Produkte entstehen, welche in weiten Grenzen sieden; so konnte T. in einem Falle bei 16 mm Druck einen Siedepunkt von 86—180° beobachten. Es läßt sich voraussehen, daß die schweflige Säure hierbei das Citronellal zunächst ebenfalls zum Isopulegol invertiert, sich alsdann anlagert und ev. eine Sulfonsäure des Isopulegols bildet von folgender Konstitution:



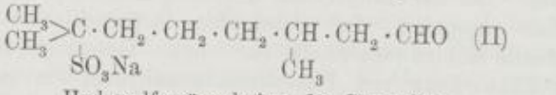
Aus einer derartigen Verbindung könnte sich alsdann wieder schweflige Säure abspalten und bei weiterer Einwirkung der schwefligen Säure auch Wasser, so daß Terpene entstehen, die sich ihrerseits zu polymeren Produkten kondensieren können.

Einwirkungsprodukte der Alkalibisulfitverbindungen auf Citronellal. Nicht nur die Aldehydgruppe, sondern auch die doppelte Bindung kann mit schwefliger Säure und deren Salzen reagieren. Tritt die Aldehydgruppe allein in Reaktion, so erhalten wir die normale kristallinische Bisulfitverbindung; reagiert das Natriumbisulfit mit der doppelten Bindung, so entstehen analoge Einwirkungsprodukte, wie wir sie beim Geraniol, Citronellol usw. kennen gelernt haben; nur müssen in diesem Falle natürlich aldehyd-sulfonsaure Salze resultieren. Schließlich können sowohl die Aldehydgruppe, als auch die doppelte Bindung mit je 1 Mol. Bisulfit in Reaktion treten. Wir erhalten demnach folgende drei Verbindungen:



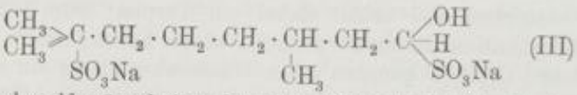
(I)

norm. Bisulfitverbindung



(II)

Hydrosulfonsäurederivat des Citronellals



(III)

Hydrosulfonsäurederivat der norm. Citronellalbisulfitverbindung
Dihydrosulfonsäurederivat des Citronellals.

I. Die normale Bisulfitverbindung des Citronellals wird nach Tiemann (B. **31**, 3306) erhalten, indem man die käufliche ca. 35 %ige Natriumbisulfitlösung durch einen hindurchgesaugten Luftstrom von der überschüssigen schwefligen Säure befreit, oder indem man eine 25 %ige Lösung von Natriumsulfit mit 1 Mol. Eisessig auf 1 Mol. Natriumsulfit in eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Natriumbisulfitlösung verwandelt und die eine oder andere dieser Lösungen unter Eiskühlung mit Citronellal schüttelt. Die entstandene kristallinische Bisulfitverbindung löst sich beim Schütteln mit Wasser zu einer klaren, seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Beim gelinden Erwärmen erleidet die Lösung noch keine Zersetzung, dagegen scheidet sich beim Erhitzen bis zum Sieden ein Teil des Citronellals ab. Durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren usw. wird in bekannter Weise das Citronellal regeneriert. Daß diese Verbindung obige Konstitutionsformel I hat, geht aus der Analyse hervor, sowie daraus, daß man die wäßrige Lösung mit Phenylhydrazin und Semicarbazid fällen kann, wobei dieselben Derivate erhalten werden wie aus freiem Citronellal. Weitere Darstellung s. unten.

II. Die Verbindung von der Formel II, in welcher die Aldehydgruppe noch frei ist, wird erhalten, wenn man die Auflösung des dihydrosulfonsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge erwärmt, mit Kohlensäure absättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Aus dieser Verbindung ist das Citronellal nicht, auch beim Kochen nicht, zu regenerieren. Diese Doppelverbindung entsteht auch (vgl. aber unten), wenn man Citronellal mit überschüssiger Natriumsulfitlösung, welcher man die äquivalente Menge Natriumbicarbonat hinzugesetzt hat, schüttelt. Bei dieser Reaktion entsteht vorübergehend die normale Bisulfitverbindung, welche sich aber bei weiterem Schütteln zersetzt. Demnach müssen nach T. die Bedingungen der Reaktion des Natriumbisulfits mit der Aldehydgruppe und der doppelten Bindung des Citronellals nahe aneinander liegen.

III. Das Hydrosulfonsäurederivat der normalen Citronellalbisulfitverbindung wird erhalten, wenn man Bedingungen schafft, unter welchen das Bisulfit sowohl mit der Aldehydgruppe, als auch mit der doppelten Bindung reagiert. Tiemann fand, daß die Bildung der n-Bisulfitverbindung bei Anwesenheit eines geringen Überschusses einer schwachen Säure leichter vor sich geht, daß hingegen bei Anwesenheit einer kleinen Menge von Natriumsulfit die Anlagerung an die doppelte Bindung begünstigt wird. Die Reaktion des Citronellals mit 2 Mol. Natriumbisulfit findet statt, wenn man entweder die normale Natriumbisulfitverbindung des Citronellals oder auch freies Citronellal mit einer ausreichenden Menge von Natriumbisulfit, dem etwas Natriumsulfit beigemengt ist, erwärmt. Man kann das Salz isolieren, indem man eindampft; es ist äußerst zerfließlich.

Auf Grund dieses Verhaltens des Citronellals gegen Bisulfit hat Tiemann (B. **32**, 812) die oben erwähnte Trennung des Citronellals vom Citral und Methylheptenon durchgeführt. A. a. O. S. 818 führt er an, daß das Citronellal von einer verdünnten Auflösung von Natriumsulfit auch nach Zusatz überschüssigen Natriumbicarbonats nicht angegriffen wird, während Citral unter diesen Bedingungen als labiles citraldihydrosulfonsaures Natrium völlig in Lösung geht (vgl. Citral). Auf Grund dieses Unterschieds kann man Citral zunächst in Lösung bringen, alsdann Citronellal vom Methylheptenon trennen, indem man 350 g $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ und 62,5 g $NaHCO_3$ in 1 l Wasser löst und mit dieser Lösung das Gemisch von Citronellal und Methylheptenon schüttelt, wobei sich das normale Citronellalnatriumbisulfit bildet; es sind bei dieser Reaktion demnach Verhältnisse geschaffen, welche die Anlagerung an die Aldehydgruppe begünstigen. — Über das weitere Verhalten des Citronellals zum Bisulfit bezw. das gegensätzliche Verhalten des Citrals zum Bisulfit vgl. die ausführliche Besprechung dieser Beziehungen beim Citral. Die bisher gemachten Mitteilungen lassen die Bildung obiger drei Verbindungen deutlich erkennen.

Bereits Dodge und Kremers, sowie Sch. u. Co. usw. hatten Bisulfit auf citronellalhaltige Öle einwirken lassen und die normale, kristallinische

Doppelverbindung erhalten. KREMERS (C. **1892**, II, 50) erwähnt, daß es ihm nicht gelungen sei, 2 Moleküle Bisulfit mit dem Citronellal in Reaktion zu bringen.

Citronellalbaryumbisulfit $C_{20}H_{38}O_8S_2Ba = (C_{10}H_{18}O)_2Ba(SO_3H)_2$. Die Verbindungen des Citronellals mit sauren schwefligsauren Salzen lassen sich als Sulfonsäuren auffassen; bei den sog. normalen Bisulfitverbindungen der Aldehyde ist die SO_3H-Gruppe an ein C-Atom gebunden, an welches noch eine Hydroxylgruppe gekettet ist, während bei den Anlagerungen an die doppelten Bindungen die SO_3H-Gruppe gewöhnlich mit einem tertiären C-Atom verbunden ist. Die Baryumsalze dieser Säuren sind nun in Wasser verschieden löslich; wird Wasserstoff durch Baryum in der normalen Bisulfitverbindung ersetzt, so zeichnen sich diese Baryumsalze durch Unlöslichkeit aus, während die Baryumsalze der anderen Modifikationen löslicher sind. Auf Grund dieses Verhaltens wollten FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19**, 1012) das Citronellal vom Citral trennen, indem sie die normalen Bisulfitverbindungen beider Aldehyde in wäßrige Lösung brachten und mit Baryumchlorid umsetzten; hierbei sollte nur das citronellalhydrosulfonsaure Baryum unlöslich ausfallen, die Doppelverbindung des Citrals hingegen in Lösung bleiben; vgl. auch die Arbeiten von LABBÉ (Bl. III, **21**, 77 und 1026). TIEMANN (B. **32**, 812) beschäftigte sich ebenfalls mit der Trennung des Citrals vom Citronellal und zeigte, daß, wenn man die normale Citronellalnatriumbisulfitverbindung mit Wasser schüttelt, sie als solche in Lösung geht, daß hingegen die normale Natriumbisulfitverbindung des Citrals sich nur teilweise als solche löst, während ein anderer Teil das Citral wieder abscheidet, der Rest der Doppelverbindung sich löst, indem das freigewordene Bisulfit sich an eine doppelte Bindung des Citrals lagert und die labile Doppelverbindung des Citrals mit 2 Molekülen Bisulfit bildet, welche ebenfalls in Wasser löslich ist, sich aber durch Baryumchlorid nicht fällen läßt. Aus diesem Grunde ist TIEMANN der Meinung, daß nach dem Verfahren LABBÉS zuviel Citronellal erhalten wird, da das als solches in Lösung gegangene Citralbisulfit ebenfalls als unlösliches Baryumsalz abgeschieden wird. Nach seinem Verfahren regeneriert LABBÉ das vermeintliche Citronellal aus dem Baryumniederschlage auf bekannte Weise, ebenso das Citral in der von diesem Baryumniederschlage abfiltrierten wäßrigen Lösung.

Die Baryumbisulfitverbindung des Citronellals stellt ein weißes, in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlösliches Pulver dar.

Von den dreiwertigen Metalloiden reagiert der Stickstoff in seiner Wasserstoffverbindung Ammoniak mit dem Aldehyd Citronellal wie alle anderen Aldehyde unter Bildung von Aldehydammoniak; bei dieser Reaktion treten jedoch leicht Verharzungen ein, so daß kristallinische Derivate schwer zu isolieren sind. Wie auch bei anderen Aldehyden erweisen sich Derivate des Ammoniaks in dieser Hinsicht besser zur Darstellung oder Gewinnung kristallinischer Abkömmlinge des Citronellals,

oder sie ergeben wenigstens Moleküle, welche sich ihrerseits durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Citronellalaldoxim $C_{10}H_{18}:NOH$. Fügt man nach SEMMLER (B. **26** [1893], 2255) Hydroxylaminlösung, bereitet aus salzsaurem Hydroxylamin und der molekularen Menge Natriumbicarbonats, zu Citronellal hinzu, welches in soviel Alkohol gelöst ist, daß die Lösung nach Hinzugabe der Hydroxylaminlösung klar bleibt, so findet die Einwirkung des Hydroxylamins unter Bildung des normalen Oxims fast momentan statt. Sollte die Lösung nicht klar sein, so setzt man etwas Alkohol hinzu; zur Vollendung der Reaktion stellt man $^1/_2$ Stunde aufs Wasserbad. Sdp.$_{14}$ des Oxims = 135—136°, d_{20} = 0,9055, n_D = 1,4763, M. R. = 52,67, während sich für $C_{10}H_{18}NOH\ulcorner$ = 51,95 berechnet.

Citronellsäurenitril $C_{10}H_{17}N = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CN$; das Nitril wird nach SEMMLER durch Kochen des Aldoxims mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhalten; Sdp.$_{14}$ = 94°, d_{20} = 0,8645, n_D = 1,4545, M. R. = 47,43, während sich für $C_{10}H_{17}N\ulcorner$ = 47,54 berechnet.

Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Diese Säure war von SEMMLER aus dem Citronellal direkt durch Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd erhalten worden; er gewann sie ebenfalls aus dem Nitril durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Sdp.$_{10}$ = 143,5°, bei gewöhnlichem Druck = 257°, d_{20} = 0,9308, n_D = 1,4545, M. R. = 49,50, während sich für die Säure $C_{10}H_{18}O_2\ulcorner$ = 49,60 berechnet; sie erinnert im Geruch an Caprinsäure. Die weiteren Derivate der Citronellsäure sind bereits oben abgehandelt.

Die Citronellsäure wurde von TIEMANN 1898 (B. **31**, 2899) auch durch Reduktion der Geraniumsäure gewonnen; Sdp.$_{23}$ = 157—157°,5, d_{21} = 0,9292, n_D = 1,4534, M. R. = 49,49, ber. für $C_{10}H_{18}O_2\ulcorner$ = 49,44, optisch inaktiv. TIEMANN verseifte zur Kontrolle das Citronellsäurenitril nochmals und erhielt folgende Daten: Sdp.$_{18}$ = 152°, d = 0,9260, n_D = 1,4531, M. R. = 49,64, ber. 49,44. Aus dem Baryumsalz dieser Citronellsäure gewinnt TIEMANN durch Destillation mit ameisensaurem Baryum im Vakuum

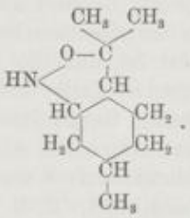
Citronellal $C_{10}H_{18}O$, charakterisiert durch die bei 225° schmelzende Citronellylnaphtocinchoninsäure.

Citronellsäureamid $C_{10}H_{17}ONH_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Das Citronellsäurenitril verseift sich sehr schwer. Wendet man nach TIEMANN 15%ige Lauge an und läßt die Einwirkung 5—6 Stunden andauern, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Citronellsäureamid als weiße Kristallmasse ab, Smp. 81,5—82°,5, ll. in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, schwer löslich in Wasser.

Über die optisch aktiven Citronellsäuren, wie sie außer durch Oxydation des Citronellals durch Oxydation des Alkohols Citronellol gewonnen werden, vgl. TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 35): d-Citronellsäure,

Pol. im 1 dcm-Rohr = + 6° 5′, l-Citronellsäure aus Citronellol des Rosenöls, Pol. = −6° 15′, l-Citronellsäure aus Reunion-Geraniumöl, Pol. = −2° 55′.

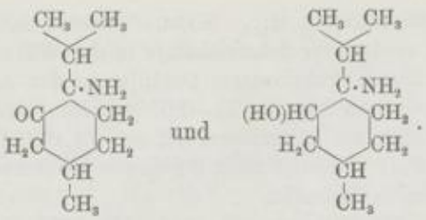
Citronellisoxazolidin $C_{10}H_{19}ON$ =



Vom Citronellaldoxim leitet sich noch eine andere Reihe von Verbindungen ab, die durch seine Isomerisation entsteht. Tiemann und Krüger (B. **29**, 926) behandelten im Jahre 1896 Citronellaldoxim mit mindestens 40 %iger Schwefelsäure und ließen die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen; es scheidet sich alsdann beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr das unveränderte Aldoxim ab, sondern durch Alkalien eine Verbindung, deren Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 118° liegt. Mahla (B. **36**, 484) stellte im Jahre 1903 diese Verbindung ebenfalls dar, welche Tiemann und Krüger als Amino-4-Menthon bezeichneten. Mahla läßt das Citronellaldoxim mit seinem vierfachen Gewicht 49 %iger Schwefelsäure unter guter Abkühlung stehen, bis sich nach mehreren Stunden die Lösung zu trüben beginnt. Die saure Lösung wird zuerst ausgeäthert, alsdann die Base mit Alkali abgeschieden; $Sdp._{14}$ = 122—123°. Semmler und Roever (vgl. Diss. Roever, Greifswald 1905) vergrößern die Ausbeute, indem sie 10 g Citronellaldoxim mit 33 g Alkohol und 27 g konz. Salzsäure zusammenbringen, die Lösung ca. 45 Sek. lang im Sieden erhalten, abkühlen und mit Wasser versetzen. Mahla gibt als Polarisation an: −3° im 10 cm-Rohr; S. und R. finden −15° 30′; Volumgewicht nach Mahla d = 0,9736, n_D = 1,47877, M. R. = 49,20, ber. für $C_{10}H_{19}ON$ = 49,45. S. und R. finden: M. R. ber. für $C_{10}H_{19}NO$ = 49,31 ohne doppelte Bindung, so daß demnach die Mahlasche Zahl 49,45 durch Annahme einer abweichenden Atomrefraktion für Stickstoff entstanden sein muß. Hiernach enthält die durch Invertierung aus dem Citronellaldoxim erhaltene Base keine doppelte Bindung. Von Derivaten stellten Tiemann und Krüger ein

Reduktionsprodukt, Amino-4-Menthol $C_{10}H_{21}ON$, her, $Sdp._{12}$ = 125°, indem sie die Base $C_{10}H_{19}ON$ in 20 %iger Essigsäure mit Eisenfeile versetzten und die Reaktion schließlich auf dem Wasserbade beendeten.

Acetat $C_{12}H_{25}O_3N = C_{10}H_{21}ONC_2H_4O_2$; es wird erhalten, wenn man eine Benzollösung der hydrierten Base (1 Mol.) mit etwas weniger als 1 Mol. Eisessig versetzt und mit Ligroin fällt; Smp. 137°. T. und K. geben mit allem Vorbehalt folgende beiden Formeln für die Keto- und Alkoholbase

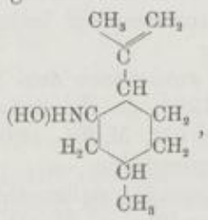


und

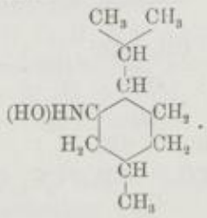
Sie fassen die Umwandlung des Citronellaldoxims analog jener des Kampferoxims auf, welches sich in die Base Isoaminokampfer invertieren läßt.

Mahla stellt von der Base zunächst das

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ her. Er konstatiert ferner, daß Kaliumpermanganat durch die Base augenblicklich entfärbt wird, daß ebenso gelbes Quecksilberoxyd, ammoniakalische Silberlösung, ja sogar Fehlingsche Lösung beim gelinden Erwärmen reduziert werden. Er sieht demnach die neue Base als Oxamin an und bezeichnet sie als $\Delta^{8(9)}$-Oxamino-(3)-Menthen von folgender Konstitution



während die von Tiemann und Krüger durch Reduktion erhaltene, um 2 Wasserstoffatome reichere Base ein Oxamino-(3)-Hexahydro-p-Cymol sein soll von folgender Konstitution:



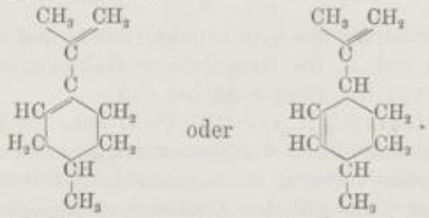
Über die Eigenschaften der durch Invertierung entstandenen Base $C_{10}H_{19}ON$ gibt Mahla an, daß es ein

Oxalat $(C_{10}H_{20}ON)_2C_2O_4$ bilde beim Mischen eines Moleküls Oxalsäure mit 2 Mol. des Oxaminomenthens, Smp. 136°.

Benzoyl-Oxamino-Menthen $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{18}ONC_6H_5CO$. 3,4 g Base und 3 g Pyridin läßt man mit 2,8 g Benzoylchlorid 24 Stunden stehen, aus verdünntem Alkohol (2 : 1) wird umkristallisiert; Smp. 63°.

Nitroso-Oxamino-Menthen $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_{18}ONNO$. Durch Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung des oxalsauren Oxamino-Menthens mit einer gesättigten Auflösung von Natriumnitrit erhalten; ziemlich stabile Verbindung, Smp. 52°.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. MAHLA zersetzt das Nitroso-Oxamino-Menthen mit stark verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, dabei entweicht Stickstoffoxydul. Durch fraktionierte Destillation des sich abscheidenden Öles wird ein Anteil vom Sdp.$_9$ = 75—80° erhalten, der ev. durch Destillation über etwas Natrium zu reinigen ist, n_D = 1,49824, d = 0,8491, Pol. im 10 cm-Rohr + 8',40. MAHLA zieht für diesen Kohlenwasserstoff folgende beide Möglichkeiten in Betracht:



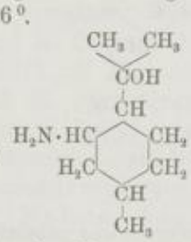
Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigt, zeigt kräftigen Geruch nach Anis oder Fenchel, metallisches Kalium löst sich ohne Gasentwicklung in ihm auf. Außer diesem Kohlenwasserstoff bildet sich bei der erwähnten Reaktion wahrscheinlich der

Alkohol $C_{10}H_{20}O$; er wurde nach dem Phtalsäureanhydridverfahren abgetrennt, Sdp.$_{19}$ = 119—125°, da die Substanz nicht ganz einheitlich ist; d_{20} = 0,910402, n_D = 1,46702, M. R. = 48,04, ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 47,55; optisch inaktiv, Geruch terpineolartig. —

SEMMLER und ROEVER (a. a. O.) stellen aus der durch Invertierung des Citronellaldoxims gewonnenen Base $C_{10}H_{19}ON$ dar das

Benzolsulfamin $C_{16}H_{23}O_3SN = C_{10}H_{18}ON \cdot C_6H_5SO_2$, indem sie 2—3 g Base mit überschüssiger konz. Kalilauge und ca. 3—4 g Benzolsulfochlorid einige Minuten unter guter Kühlung schütteln; aus warmem Äther umkristallisiert, Smp. 146°.

Base $C_{10}H_{21}ON$:



Diese Base hatten bereits TIEMANN und KRÜGER durch Reduktion mit Eisessig und Eisenfeilspänen erhalten. Sie wurde nunmehr dargestellt aus dem Citronellaldoxim durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol; Sdp.$_{16}$ = 133—135°, d_{20} = 0,9412, n_D = 1,470. Als Derivate der Base wurden gewonnen außer dem von T. und K. erhaltenen Acetat das

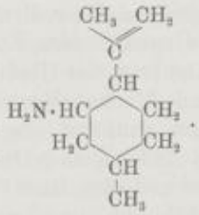
Oxalat $C_{22}H_{44}O_6N_2 = (C_{10}H_{21}ON)_2(CO_2H)_2$; 5 g Base in wenig Äther + 1 g entwässerter Oxalsäure in Äther, Smp. gegen 285°.

Carbamat $C_{21}H_{42}O_4N_2 = (C_{10}H_{21}ON)_2CO_2$; wurde dargestellt durch Einleiten von trockner CO_2 in eine absolut ätherische Lösung der Base; Smp. 106° unter CO_2-Entwicklung.

Phenylthioharnstoff $C_{17}H_{26}ON_2S = CS\begin{matrix}NHC_{10}H_{19}O\\NHC_6H_5\end{matrix}$; wurde erhalten durch tropfenweises Zufügen von 1,6 g Phenylsenföl zu 2 g der Base, welche in 2 g Benzol gelöst war; das Gemisch erstarrte alsbald. Aus Benzol umkristallisiert feine weiße Nädelchen vom Smp. 154°.

Benzolsulfamin $C_{16}H_{25}NO_3S = C_{10}H_{20}ONC_6H_5SO_2$. 3 g reduzierte Base mit 10 ccm konz. Kalilauge und 4,5 g Benzolsulfochlorid gemischt und gut durchgeschüttelt. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde aus Äther umkristallisiert; bei 138° schmelzende Blättchen, die sich in Kalilauge, auch in konzentrierter, nicht lösten.

Benzoylverbindung $C_{17}H_{25}O_2N = C_{10}H_{20}NOC_6H_5CO$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN 2 g der Base $C_{10}H_{21}NO$ mit 2 g Benzoylchlorid und einigen ccm Kalilauge geschüttelt; schöne weiße Nädelchen vom Smp. 164°.

Base $C_{10}H_{19}N =$  .

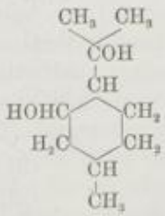
Wird aus der Base $C_{10}H_{21}ON$ erhalten, wenn 5 g derselben mit 10 g konz. Salzsäure ca. 5 Minuten in starkem Sieden erhalten werden; alsdann wird in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Sdp.$_{19}$ = 110 bis 112°, d_{20} = 0,888, n_D = 1,4769, M.R. = 48,71, ber. für $C_{10}H_{19}N$ = 49,14, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Von dieser Base wurden einige Derivate dargestellt:

Phenylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}H_{19}NC_6H_5NCS$. Aus Benzol umkristallisiert feine weiße Nadeln vom Smp. 158°.

Oxalat $C_{22}H_{40}O_4N_2 = (C_{10}H_{20}N)_2(CO_2)_2$; durch Vermischen der ätherischen Lösung der Komponenten erhalten, weiße Nädelchen vom Smp. 173—174°.

Chlorplatinat $C_{20}H_{40}N_2PtCl_6 = (C_{10}H_{17}NH_2)_2H_2PtCl_6$, Smp. 185° unscharf, bei 203° tritt Zersetzung ein.

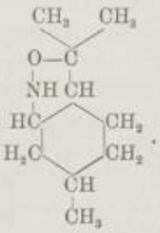
Pikrat; Smp. unscharf bei 176°.

Menthoglykol $C_{10}H_{20}O_2 =$  .

Durch Diazotierung der Base $C_{10}H_{21}ON$ entsteht ein Öl, dessen Sdp. bei 15 mm Druck zwischen 146 und 150° liegt. Aus diesem Glykol wurde

durch Wasserabspaltung Isopulegol $C_{10}H_{18}O$ erhalten, welches unter 13 mm Druck bei 93—95° siedete. Mit Chromsäure oxydiert, entstand aus diesem Isopulegol Isopulegon $C_{10}H_{16}O$, charakterisiert durch das Semicarbazon.

Konstitution der durch Invertierung aus Citronellaldoxim entstandenen isomeren Base. Die Entdecker dieser Base, Tiemann und Krüger, gewannen sie durch Behandlung des Citronellaldoxims mit hochprozentiger Schwefelsäure; das Reaktionsprodukt unterscheidet sich wesentlich vom Ausgangsmaterial, es zeigt nicht mehr die Eigenschaften eines Aldoxims, sondern ist eine ausgesprochene Base, wie schon T. und Kr. erkannten. Dieser Base kommen, wie Mahla nachwies, sehr stark reduzierende Eigenschaften zu, so daß wir annehmen müssen, daß leicht oxydabler Wasserstoff vorhanden ist. Derartige Eigenschaften zeigen z. B. die Oxamine, wie sie durch Anlagerung von Hydroxylamin an α, β-ungesättigte Ketone erhalten werden können. Würde eine derartige Konstitution in dieser Base vorliegen, so müßte sie ihrer Bruttoformel nach einfach ungesättigt oder bicyklisch sein. Gegen erstere Konfiguration spricht die Molekularrefraktion sowie das Ergebnis der Reduktion, denn wir sind nicht imstande durch Natrium und Alkohol eine doppelte Bindung, wie sie z. B. Mahla für das Oxamin annimmt, zu reduzieren, vor allen Dingen müßte aber bei dieser Reduktion die Oxaminogruppe viel eher zur Aminogruppe reduziert werden und eine Base $C_{10}H_{19}N$ entstehen, was aber nicht der Fall ist. Demnach bleibt nur übrig anzunehmen, daß wir es mit einem bicyklischen System zu tun haben. Da nun bei der Reduktion aus dieser Base $C_{10}H_{19}ON$ eine Base $C_{10}H_{21}ON$ entsteht, so muß hierbei ein Ring gesprengt worden sein; diese Sprengung kann aber nicht zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff stattgefunden haben, da es sich um eine Reduktion mit Natrium und Alkohol handelt, vor allen Dingen aber deswegen nicht, weil wir alsdann OH an Kohlenstoff gebunden annehmen müßten, in diesem Falle aber die Base $C_{10}H_{19}ON$ wiederum keine reduzierenden Eigenschaften haben dürfte. Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, daß das Sauerstoffatom an der Ringbildung beteiligt ist, dieses selbst muß aber seinerseits mit N verbunden sein, da die Base sonst keine reduzierenden Eigenschaften haben könnte. Allen diesen Anforderungen wird entsprochen, wenn wir die Natur dieser Base $C_{10}H_{19}ON$ als Isoxazolidin von folgender Konstitution annehmen:



Eine derartige Base wäre sekundär, womit ihr Verhalten gegen Benzolsulfochlorid übereinstimmt; sie müßte auch leicht oxydiert und reduziert werden,

vor allen Dingen würde sich aus dieser Konstitution die Bildung einer Base $C_{10}H_{21}NO$, deren Konstitution oben angegeben wurde, erklären, indem sich einfach 2 Wasserstoffatome an O und N unter Ringsprengung anlagerten. Auch die Bildung eines Benzoylesters sowie einer Nitrosoverbindung ist aus dieser Formel verständlich; auch die Zersetzung durch Schwefelsäure unter N_2O- und H_2O-Abspaltung läßt sich erklären, wobei gleichzeitig die Bildung eines Terpens $C_{10}H_{16}$ erfolgen muß. —

Durch Oxydation des Citronellols, wie es sich im Rosenöl bzw. in Pelargoniumölen findet, welches letztere Barbier als Rhodinol bezeichnete, erhielt dieser Forscher (C. r. **122**, 673) einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, den er Rhodinal nannte, und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$, $Sdp._{10} = 147°$, der er den Namen Rhodinsäure gab; auch das Oxim des Aldehyds, das Nitril usw. sind identisch mit den entsprechenden Citronellalverbindungen; bei der Besprechung der Konstitution des Citronellals wird erörtert werden, ob vielleicht stereoisomere Citronellale (Terpinolen- bzw. Limonenmodifikation) vorliegen. Alle Oxydationsergebnisse, welche Barbier bei der Oxydation des Rhodinols vor 1896 feststellte, wo er demselben die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ gab, also zweifellos ein Gemisch von Geraniol mit Citronellol vorlag, sind beim Geraniol erwähnt worden; bei der Oxydation entsteht ein Gemisch von Citral und Citronellal, demnach müssen auch die Derivate dieses Rhodinals, wie Oxim, Nitril usw., Gemenge gewesen sein. —

Phenylhydrazon des Citronellals $C_{16}H_{24}N_2 = C_{10}H_{18} : NNHC_6H_5$. Auch mit dem Ammoniakabkömmling Phenylhydrazin tritt das Citronellal in Wechselwirkung, wie Dodge (B. **23**, Ref. 176) zuerst feststellte, indem er konstatiert, daß es sich leicht unter starker Erwärmung mit Phenylhydrazin verbindet, wobei eine halbflüssige Masse einer nicht isolierbaren unbeständigen Verbindung entsteht. Tiemann (B. **31**, 3307) stellt ebenfalls ein Kondensationsprodukt aus Phenylhydrazin und Citronellal dar, indem er die wäßrige Lösung der normalen kristallinischen Bisulfitverbindung mit essigsaurem Phenylhydrazin fällt: es entsteht hierbei das ölige Phenylhydrazon des Citronellals.

Citronellalsemicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$. Während das Oxim und Phenylhydrazon ölige Verbindungen sind und sich aus diesem Grunde wenig zur Identifizierung des Citronellals eignen, ist für diesen Zweck das Semicarbazon besser verwendbar. Tiemann und Schmidt (B. **30**, 34) stellten es 1897 dar, indem sie zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal im Überschuß eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung hinzufügten. Es schied sich das Semicarbazon in quantitativer Ausbeute ab. Gereinigt kann es durch Fällen einer konz. Lösung in Chloroform mit Ligroin werden; Smp. 82,5°. Versuche über die Bildung etwaiger Isomeren sind hierbei nicht weiter angestellt worden. A. a. O. S. 36 oxydieren T. und Schm. das Citronellol aus Reunion-Geraniumöl. Sie erhielten dabei ein d-Citronellal, welches ein Semicarbazon lieferte, dessen Schmelzpunkt sich bis auf 96° steigern ließ; sie sind der Ansicht, daß der Schmelzpunkt des razemischen Citronellalsemicarbazons bei dieser Temperatur liegt. — Das Semicarbazon

des Citronellals erhielt TIEMANN auch, als er die normale, kristallinische Bisulfitverbindung des Citronellals in Wasser löste und mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat fällte. Es entsteht hierbei in nahezu quantitativer Ausbeute ein in Blättchen kristallisierendes und bei 84° schmelzendes Semicarbazon des Citronellals; ll. in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

Thiosemicarbazon des Citronellals $C_{11}H_{21}N_3S = C_{10}H_{18}:NNHCSNH_2$. NEUBERG und NEIMANN (B. **35**, 2053) gewinnen diese Verbindung, indem sie äquivalente Mengen der Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung vereinigen und nach dreitägigem Stehen auf dem Wasserbade eindampfen; es resultiert eine halbfeste Masse. Zur Reinigung wird in heißem Ligroin gelöst, nach einigen Tagen entsteht ein körniger Niederschlag; aus Alkohol umkristallisiert bilden sich undeutliche Kristalle vom Smp. 54—55°.

Kondensationsprodukt des Citronellals mit 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum $(C_{10}H_{18}:NC_{10}H_6SO_3)_2Ba$. v. HEYDEN (C. **1901**, II, 903) erhält diese Verbindung, indem das Öl von *Euc. mac. var. citr.* mit 1,5-naphtylaminsulfosaurem Baryum verkuppelt wird; es entsteht hierbei eine grünlich gefärbte Kristallmasse. —

Das Verhalten des Citronellals gegen salpetrige Säure und Salpetersäure zeigt sich fast ausschließlich in Oxydationsreaktionen. Phosphorsäure bewirkt genau so wie Schwefelsäure Invertierungen. P_2O_5 hat DODGE (B. **23**, Ref. 176) mit Citronellal in Reaktion gebracht, dabei ein Terpen vom Sdp. 175—178° erhalten; außerdem entsteht bei Gegenwart von etwas Wasser die

Citronellalphosphorsäure, nach DODGE wahrscheinlich von der Formel $C_9H_{17}CH<^{O}_{O}>PO\cdot OH$ (Am. **12**, 553 und C. **1891**, I, 88). 5 g P_2O_5 werden mit 20 ccm Benzol übergossen, dazu 31 ccm mit Wasser gesättigter Äther gegeben. Wenn die Bildung von HPO_3 aufgehört hat, wird die Flüssigkeit abgegossen, auf den Rückstand läßt man 20 g Citronellöl tropfen und bei 70° einige Stunden stehen. Alsdann wird mit Soda übersättigt, das überschüssige Öl entfernt und die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit HCl erhält man die Citronellalphosphorsäure, quadratische Tafeln, in Wasser wenig löslich, in Alkohol ll., durch heiße Alkalilösung leicht zersetzlich, in Gegenwart wäßriger Säuren ziemlich beständig; einbasische Säure, welche gut kristallisierende Salze liefert; sie ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. — Zur Konstitution ist zu bemerken, daß die Aldehydgruppe in Wechselwirkung getreten sein muß, da ihre Reaktionen verschwunden sind; wir dürften es auch hier nach meiner Meinung ev. mit einem Ringschluß zu tun haben, indem der saure Ester des Isopulegols entstanden ist. —

Das Verhalten des Citronellals gegen organische Säuren bzw. Säureanhydride ist gelegentlich der Einwirkung anorganischer Säuren, wobei Wasseranlagerung und -abspaltung eine Rolle spielen, näher erörtert worden.

Citronellaldimethylacetal $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{18}<^{OCH_3}_{OCH_3}$. HARRIES (B. **33**, 857) stellte diese Verbindung dar, indem er einerseits Citronellal 8 Tage lang mit 1 %iger methylalkoholischer Salzsäure stehen ließ, Ausbeute 56 % der Theorie, Sdp.$_{12-13}$ = 108—112°, anderseits, indem er Citronellal mit salzsaurem Formimidoäther ebenfalls 8 Tage sich selbst überließ, Ausbeute 81 % der Theorie, Sdp.$_{12-13}$ = 108—112°. Sdp. des fraktionierten Acetals bei 12—13 mm = 110—112°, $d_{11,5}$ = 0,885; es erweist sich gegen Brom und Bromwasserstoff als ungesättigt. — Auf analoge Weise wurde auch das

Citronellaldiäthylacetal $C_{14}H_{28}O_2 = C_{10}H_{18}<^{O \cdot C_2H_5}_{O \cdot C_2H_5}$ gewonnen. — In der nächsten Arbeit (B. **34**, 1498) berichten HARRIES und SCHAUWECKER über die Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Kaliumpermanganat; sie erhalten das

Dimethylacetal der 3-Methylhexanal(1)-Säure(6) = $C_9H_{18}O_4$ = $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$. Je 10 g Acetal werden unter gutem Schütteln mit 20 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser oxydiert, schwach gelbliche Flüssigkeit, Sdp.$_{7-8}$ = 149—152°.

3-Methylhexanal(1)-Säure(6) = $C_7H_{12}O_3$ = $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure). Läßt man das Acetal dieser Säure mit einigen Tropfen Salzsäure 24 Stunden lang stehen, so findet Verseifung statt. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Sdp.$_{12}$ = 153—155°, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, rötet fuchsinschweflige Säure und reduziert FEHLINGsche Lösung beim längeren Kochen; d_{10} = 1,0959. Oxydiert sich an der Luft zu β-Methyladipinsäure vom Smp. 85°. Das Silbersalz ist ein mikrokristallinisches, weißes Pulver. Das Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = C_7H_{12}O_2 : NNHCONH_2$, aus dem Säurealdehyd in wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat erhalten, fällt momentan aus, Smp. 156—157°. — Außerdem wird bei der Oxydation des Citronellalacetals erhalten ein

Glykol $C_{12}H_{25}O_4 = C_{10}H_{17}(OH)_2(OCH_3)_2$, indem an die doppelte Bindung zwei Hydroxylgruppen angelagert werden. B. **34**, 2987 erfolgen über dieses Glykol weitere Angaben: Sdp.$_9$ = 151—153°, d_{11} = 1,0053; reduziert FEHLINGsche Lösung selbst beim Kochen nicht. Löst man dieses Acetal in Wasser und kocht mit einem Tropfen Salzsäure auf, so scheidet sich der freie

Dioxyaldehyd $C_{10}H_{20}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}>COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$ ab, Sdp.$_{22-24}$ = 158—162°; er riecht stechend und reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erhitzen.

Wird das Dihydroxycitronellaldimethylacetal nicht mit Kaliumpermanganat, sondern mit Chromsäure oxydiert, so erhält man je nach der An-

wendung von 1 oder 3 Atomen Sauerstoff weniger weit oder stärker oxydierte Abbauprodukte. Nimmt man die Oxydation mit 1 Atom Sauerstoff vor, so erhält man den

Aldehyd $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix}{>}COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$,

Sdp.$_{10}$ = 138—140°, dickes farbloses Öl, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, reduziert FEHLINGsche Lösung stark, rötet fuchsinschweflige Säure. Das Phenylhydrazon und p-Bromphenylhydrazon dieses Aldehyds bilden dicke Öle, die ebensowenig wie das sich sofort bildende Semicarbazon bisher kristallinisch erhalten werden konnten. — Diese sämtlichen Oxydationsprodukte mit Bichromat enthalten meistens die Acetalgruppe nicht mehr, da diese durch die Säure bald verseift wird. — Oxydiert man weitergehend mit Chromsäure, so erhält man das

Acetal eines Ketoaldehyds $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$, Sdp.$_{14}$ = 130—135°; es liefert ein öliges Phenylhydrazon, rötet fuchsinschweflige Säure erst nach einigem Stehen, reduziert FEHLINGsche Lösung ebenfalls nicht direkt, aber stark nach dem Verseifen mit einem Tropfen Salzsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung, wobei der

Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$

gebildet wird; derselbe entsteht natürlich auch während der Oxydation mit mehr Chromsäure. Sdp.$_{16-17}$ = 115—118°; gelbliches dickes Öl, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser unlöslich, mit Wasserdampf flüchtig, riecht stechend bittermandelartig, gibt Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure und FEHLINGscher Lösung; bildet öliges Phenylhydrazon und p-Bromphenylhydrazon, dagegen in Blättern kristallisierendes Semicarbazon vom Smp. 244—245°. —

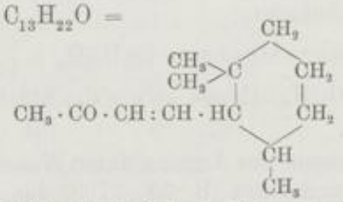
Wir haben in der Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Kaliumpermanganat zum Dihydroxycitronellaldimethylacetal, sodann in der weiteren Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure zu dem Methylketoacetal bzw. Methylketoaldehyd einen allmählichen Abbau des Citronellalmoleküls. Bei der Erörterung der Konstitution des Citronellals wird diesen so erhaltenen Oxydationsprodukten Rechnung getragen werden. —

Außer diesen soeben besprochenen Acetalen, welche sich als Additionsprodukte von Alkyläthern an den Aldehyd Citronellal auffassen lassen, ist dieses Molekül auch mit Ketonen in Reaktion zu bringen, namentlich ist das Verhalten gegen Aceton studiert worden.

Citronellylidenaceton (Dihydropseudojonon) $C_{13}H_{22}O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}{>}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Analog dem Citral läßt

sich das Citronellal mit Aceton kondensieren, wenn man beide Komponenten mit verd. Alkalien oder alkalischen Erden usw. schüttelt. Sdp.$_{21}$ = 153—156° (HAARMANN und REIMER, B. **27**, Ref. 768, D. R. P. 75128 und Zusatz z. Pat. 73089). Mit diesem Dihydropseudojonon läßt sich durch Invertieren analog der Umsetzung beim Pseudojonon die Umwandlung in eine cyklische Verbindung vornehmen, wenn man das Dihydropseudojonon selbst oder seine Ammoniakabkömmlinge, wie Oxim, Phenylhydrazon usw., mit hochprozentigen Säuren behandelt; auf diese Weise wird das

Dihydrojonon $C_{13}H_{22}O$ =



erhalten; Sdp.$_{23,5}$ = 136°, zeigt frischen Blumengeruch. —

Kondensationsversuche mit Citronellal stellte RUPE an, um den Einfluß eintretender Gruppen auf das Drehungsvermögen des Citronellals zu ermitteln. Dabei hat sich ergeben, daß durch den Eintritt einer doppelten Bindung in eine der vier Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms die ursprüngliche Rechtsdrehung des Aldehyds in eine Linksdrehung umschlägt; und zwar erzeugt die Kombination der doppelten Bindung mit der Carboxylgruppe eine starke, die mit der Carbonylgruppe eine weniger starke Linksdrehung.

RUPE und LOTZ (B. **36**, 2796) beschäftigen sich im Jahre 1903 ebenfalls mit dem Citronellylidenaceton; sie gewinnen es, indem sie 20 g Citronellal mit 30 g Aceton und 150 ccm einer 1 %igen Natronlauge 12—15 Stunden schütteln. Ausbeute schlecht, denn ca. 30 % des Aldehyds usw. werden zurückgewonnen; Sdp.$_{14}$ = 142—144°,5 (F. i. D.), farblose, leicht bewegliche, im Geruch an Citronellal erinnernde Flüssigkeit, d_4^{20} = 0,8737, α_D = — 2,36°, $[\alpha]_D$ = — 2,70°. Aus diesem Keton wird versucht, das Semicarbazon darzustellen; läßt man das Keton mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in wäßriger Lösung stehen, so gewinnt man nur schmierige Produkte; werden jedoch mehr als zwei Moleküle Semicarbazidchlorhydrat usw. angewendet, so erhält man das

Semicarbazid-Semicarbazon des Citronellylidenacetons

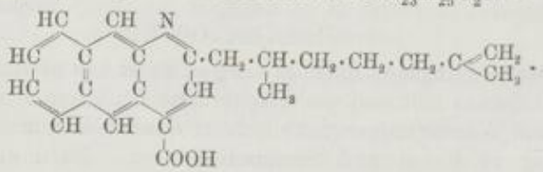
$$C_{15}H_{30}O_2N_6 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}\cdot CH_2\cdot \overset{\overset{N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{\|}}{C}\cdot CH_3,$$

Smp. 167°; weitere Angaben darüber bringen RUPE und SCHLOCHOFF (B. **36**, 4377). Die Substanz läßt sich aus Alkohol umkristallisieren, wird auch von viel kochendem Wasser aufgenommen; beim Erwärmen mit verd. Salzsäure tritt Spaltung in Keton und Semicarbazid ein. Nach diesem ganzen

Verhalten müssen wir annehmen, daß einmal das Semicarbazid in normaler Weise mit der Aldehydgruppe reagiert, daß sich dagegen das zweite Mal ein Molekül Semicarbazid an die doppelte Bindung angelagert hat, welche der CO-Gruppe benachbart steht, so daß wir hier ein ähnliches Verhalten haben wie bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf α, β-ungesättigte Ketone. Aus weiteren Versuchen, die diese Forscher an anderen α,β-ungesättigten Ketonen angestellt haben, muß man jedoch folgern, daß nur dann eine Anlagerung an solche doppelte Bindung statthat, wenn sich keine Phenyl-Gruppe usw. oder eine andere doppelte Bindung in der Nähe befindet.

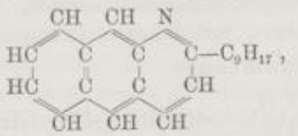
Citronellylidenessigsäure $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH$. Genau so wie die Aldehydgruppe des Citronellals mit der CH_3-Gruppe des Acetons unter Wasserabspaltung reagiert, läßt sich nach Rupe und Lotz (B. **36**, 2798) das Citronellal auch mit Malonsäure kondensieren. 50 g Citronellal, 53 g Malonsäure und 50 g Pyridin werden 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann wird mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende Öl auf eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen und mit Äther aufgenommen. — Sdp.$_4$ = 175,5 bis 177,5° (F. i. D.), farb- und geruchloses Öl, d_4^{20} = 0,9326, $\alpha_D = -6{,}06°$, $[\alpha]_D = -6{,}39°$. Dargestellt Ag-, Ni- und Co-Salze in fester Form. Der Methylester der Citronellylidenessigsäure = $C_{13}H_{22}O_2$, dargestellt aus dem Ag-Salz und Jodmethyl in Methylalkohol im Rohr bei 100°, Sdp.$_{14}$ = 135—137° (F. i. D.), ist in alkoholischer Lösung linksdrehend, $[\alpha]_D = -9{,}56°$. Mit wäßriger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure konnten das Monohydrobromid und das Dihydrobromid der Citronellylidenessigsäure erhalten werden; kocht man diese letztere mit alkoholischer Kalilauge, so wird alles Brom herausgenommen, wobei hauptsächlich eine Säure vom Sdp.$_{15}$ = 184—188° entsteht. Auch wurde versucht, das Dihydrobromid mit Eisessig und Zinkstaub zu reduzieren. — Dieselbe Säure, die aus dem Dihydrobromid durch alkoholische Kalilauge entsteht, scheint sich auch zu bilden, wenn man die Citronellylidenessigsäure mit Schwefelsäure zu invertieren versucht; Sdp.$_{14}$ = 179—187°, sie siedet demnach ca. 6° höher als das Ausgangsmaterial. Versucht man sie mit konz. Schwefelsäure zu invertieren, so scheinen zwei isomere Säuren zu entstehen. Diese letzteren dürfte man auch erhalten, wenn Citronellylidenessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert wird (vgl. Originalarbeit). —

Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{25}O_2N$ =



Doebner (B. **27**, 2024) stellte im Jahre 1894 diese Säure im Anschluß an die analog aus dem Citral erhaltene Verbindung dar, indem er z. B. 100 g des Citronellöls (Fraktion 180—240°) mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin, in absolutem Alkohol gelöst, 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzte; die ausgeschiedene Säure wurde aus einer Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, Smp. 225°. Das Silbersalz ist ein weißes, schwer lösliches Pulver. Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten und es entsteht das

Citronellyl-β-Naphtochinolin $C_{22}H_{25}N$ =



in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base; ihr Platinsalz $(C_{22}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe Blättchen.

Vermittelst dieser Naphtocinchoninsäure konnte Doebner nicht nur im Citronellöl, sondern auch in anderen Ölen das Citronellal neben dem Citral, dessen Naphtocinchoninsäure bei 197—200° schmilzt, nachweisen.

Die Aldehydgruppe des Citronellals läßt sich noch mit andern Molekülen kondensieren, die ebenfalls zwei Wasserstoffatome enthalten, welche leicht austreten können; ein unter diesen Umständen entstehendes Kondensationsprodukt ist die

Citronellylidencyanessigsäure

$$C_{13}H_{19}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH{:}\overset{\overset{CN}{|}}{C}\cdot COOH.$$

Tiemann (B. **32**, 824) stellte im Jahre 1899 diese Verbindung analog jener aus Citral dar, indem er 5 g Citronellal mit einer Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser unter Kühlung schüttelte; die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, alsdann angesäuert und abermals ausgeäthert; der Rückstand stellte die Rohsäure dar. Aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert bildet sie bei 137—138° schmelzende tafelförmige Kristalle, ist weniger sauer als die entsprechende Citralverbindung. Charakteristisch für die Citronellylidencyanessigsäure ist ihr Natriumsalz, schwer löslich, scheidet sich in Kristallen ab, wenn man die unter Erwärmen erhaltene Lösung dieser Säure in nicht zu verdünnter Sodalösung erkalten läßt; die Citrylidencyanessigsäure bleibt hierbei in Lösung. Beide Säuren verhalten sich gegen Chlorcalcium, Kupferacetat und Beisalze in Lösungen gleich, indem sie Fällungen hervorrufen. Der qualitative Nachweis von Citral in Form der bei 122° schmelzenden Citrylidencyanessigsäure kann auch bei Anwesenheit geringer Mengen von Citronellal geführt werden, da aus Benzol und Ligroin die erstere zuerst auskristallisiert.

Citronellylidenbisacetessigester. KNOEVENAGEL (B. **35**, 392) stellt im Jahre 1902 Versuche über die Acetessigesterreihe an, um die Ketonspaltung zu untersuchen. Er zog auch den Citryliden- und Citronellylidenbisacetessigester in den Kreis seiner Untersuchungen und fand, daß sie durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden, und selbst mit den konzentriertesten (80%igen wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen) Alkalien fast ausschließlich Ketonspaltung erleiden, und zwar der Citronellylidenbisacetessigester zu 90% der Theorie. Es verhalten sich demnach diese beiden letzteren Bisacetessigester anders wie die der Regel entsprechenden Benzylidenbisacetessigester, p-Methylbenzylidenbisacetessigester und Furfurylidenbisacetessigester, welche mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketone, mit konzentrierten Alkalien Säuren liefern.

Citronellalhydroxamsäure

$$C_{10}H_{19}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ NOH \end{matrix}.$$

VELARDI (G. **34**, II, 66) wendet die von RIMINI und ANGELI angegebene Aldehydreaktion auch auf ungesättigte Aldehyde an. Nach dieser Reaktion bilden die Aldehyde mit freiwerdendem Nitroxyl NOH die Hydroxamsäuren; er findet jedoch, daß ungesättigte Aldehyde nicht quantitativ nach dieser Regel reagieren, sondern daß das Nitroxyl auch auf die doppelten Bindungen einwirkt. Zum qualitativen Nachweis von Aldehyden erhitzt er wenige Tropfen des betreffenden ätherischen Öles mit einer Spur der Benzolsulfohydroxamsäure $C_6H_5S\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ O \\ NOH \end{matrix}$ und alkoholischem Kali, verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser, fügt etwas Äther und nach dem Neutralisieren mit HCl Eisenchlorid hinzu: Rotfärbung zeigt einen Aldehyd an. Zur Darstellung des Kupfersalzes der Citronellalhydroxamsäure werden 3,5 g der Benzolsulfohydroxamsäure in Alkohol gelöst und dazu 3 g Citronellal und alkoholisches Kali gegeben; nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Äther extrahiert und die wäßrige Lösung mit Kupferacetat gefällt; Kupfersalz

$$C_{10}H_{17}O_2NCu + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ NO \end{matrix}\!>\!Cu,$$

dunkelgrünes Kristallpulver. Aus diesem Salz wird die freie Säure gewonnen, indem man mit Schwefelsäure ansäuert; die freigemachte Säure wird aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 72—74°.

Zusammenfassung der chemischen Reaktionen des Citronellals. Das Citronellal ist in seinen chemischen Reaktionen einmal durch die Aldehydgruppe, sodann aber auch durch die doppelte Bindung, sowie den übrigen Bau des Moleküls charakterisiert, wie oben erwähnt wurde und aus den sämtlichen Reaktionen hervorgeht. Von den Aldehydreagentien führen zu festen Verbindungen Bisulfit, Semicarbazid und

Thiosemicarbazid, während Hydroxlamin und Phenylhydrazin Öle bilden. Die Kondensationsreaktionen mit Aceton oder Acetessigester führen zu Ölen, während sich mit Cyanessigsäure, sowie mit Brenztraubensäure zusammen mit Naphtylamin schön kristallisierende Derivate ergeben. Bei den Oxydationsreaktionen erhalten wir mit Kaliumpermanganat die bei 85° schmelzende aktive oder die bei 95° schmelzende inaktive β-Methyladipinsäure. Unter den Invertierungsprodukten ist das Isopulegol besonders wichtig, weil es sich zu Isopulegon oxydieren läßt und dieses durch ein bei 174° bzw. 183° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert ist. Bei Gegenwart von Linalool, Geraniol oder Citronellol läßt sich das Citronellal durch seine Bisulfitverbindung sehr gut abtrennen, ebenso quantitativ durch das Semicarbazon hindurch. Bei Gegenwart von Citral und andern Aldehyden dürfte die Abscheidung ebenfalls durch die Bisulfitverbindung hindurch geschehen, wobei allerdings die oben für die Trennung vom Citral angegebenen Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden müssen.

Der Zusammenhang mit den Terpenen tritt beim Citronellal weniger zutage, obgleich man durch Wasserabspaltung sehr leicht zu Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ gelangen sollte. Bei der Wasserabspaltung findet jedoch auch die Invertierung des Citronellals zum Isopulegol statt, und die Wasserabspaltung aus diesem Alkohol ist bisher wenig studiert worden. Terpene sind bisher erhalten worden von Dodge (B. **23**, Ref. 176) mit P_2O_5, von Mahla (B. **36**, 484) durch die Base $C_{10}H_{19}ON$ hindurch; aber auch diese Kohlenwasserstoffe sind sehr wenig untersucht worden; nach einer von mir angestellten Prüfung ist sicher in ihnen Terpinen enthalten, indem einmal das Terpinennitrosit Smp. 155° resultierte, anderseits beim Schütteln mit Chromsäuregemisch das Auftreten der charakteristischen braunen Flocken konstatiert wurde.

Physiol. Eig. des Citronellals. Das Citronellal zeichnet sich durch einen intensiven, melissenartigen Geruch aus, welchem es auch seine verbreitete Anwendung in der Parfümerie verdankt; im übrigen sind seine Wirkungen auf den Organismus nicht untersucht worden.

Identifizierung und Abscheidung des Citronellals. Um das Citronellal zu identifizieren, kann vorher seine Abscheidung erfolgen. Letztere läßt sich vollziehen, indem man unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln die normale Bisulfitverbindung darstellt, aus dieser das Citronellal nach Zusatz von Soda im Wasserdampfstrom übertreibt, oder aber man nimmt bei Abwesenheit von Citral eine Fällung als Semicarbazon vor; aus dieser Verbindung kann es durch Säuren regeneriert werden. Im reinen Zustande ist das Citronellal an seinem niedrigen spez. Gewicht und an dem niedrigen Siedepunkt bereits genügend charakterisiert; der Smp. 84° des Semicarbazons beseitigt jeden Zweifel.

Will man das Citronellal nicht isolieren, sondern handelt es sich namentlich um den Nachweis geringer Mengen in einem Öl, so kann man, wenn genügend Material vorhanden ist, zunächst im Vakuum eine Fraktionierung vornehmen; die bei 14 mm Druck zwischen 85 und 95° übergehenden Anteile oder bei nicht erfolgter Fraktionierung das Rohöl selbst

werden nach dem Verfahren von TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 34) mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt, um das bei 84° schmelzende Semicarbazon zu erhalten. Oder man verfährt nach DOEBNER (B. **27**, 2027), indem man mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin unter Innehaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln kondensiert; der Smp. 225° der ev. hierbei entstehenden Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure läßt keinen Zweifel über die Anwesenheit von Citronellal. Bei Gegenwart von Citral wird bei dieser Reaktion der Schmelzpunkt der Säure häufig etwas herabgedrückt, so daß wiederholtes Umkristallisieren erforderlich ist; der Schmelzpunkt der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure liegt jedoch bei ca. 198°. — Sollte trotzdem ein Zweifel bestehen, so kann man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kochen; nach Verseifen des bei Gegenwart von Citronellal hierbei entstandenen Produktes erhält man das Isopulegol, das sich durch Oxydation in das Isopulegon überführen läßt, welches durch seine hochschmelzende Semicarbazone charakterisiert ist.

Die quantitative Bestimmung des Citronellals ist ebenfalls auf seine Überführung in Isopulegol begründet, indem man den bei dieser Reaktion gebildeten Ester mit einer bekannten Menge Kalilauge verseift und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitriert. Ist Geraniol zugegen, so bestimmt man auf diese Weise zunächst den Gesamtgehalt an Geraniol und an Citronellal; in einer besonderen Portion wird alsdann das Geraniol quantitativ bestimmt, indem man es in benzolischer Lösung mit Phtalsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur in phtalestersaures Geraniol überführt und die Menge des letzteren durch Verseifen usw. bestimmt. Aus der Differenz zwischen obigem Gesamtgehalt und diesem Geraniolgehalt ist die Menge des Citronellals zu berechnen. — Auch das Thiosemicarbazon, sowie die Überführung in 1,5-naphtylaminsulfosaures Baryum und die Reindarstellung aus letzterem sind für das Citronellal charakteristisch, so daß wir bei diesem Molekül über zahlreiche Identitätsreaktionen verfügen.

Konstitution des Citronellals. Obwohl man auf einen charakteristischen Bestandteil im Citronellöl bereits von GLADSTONE im Jahre 1872 aufmerksam gemacht worden war, und obgleich WRIGHT 1875 im Gegensatz zu GLADSTONE auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmende Analysenzahlen fand, blieb die Bruttoformel dieser charakteristischen Verbindung lange Zeit hindurch zweifelhaft. KREMERS stellte alsdann 1887 die Formel $C_7H_{14}O$ auf; der Aldehyd war von ihm durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt worden. Schließlich konnte DODGE 1889 die Verbindung nochmals durch die kristallinische Bisulfitdoppelverbindung isolieren und stellte abermals die von WRIGHT in Betracht gezogene Formel $C_{10}H_{18}O$ auf, nachdem inzwischen von SCH. u. Co. der Name Citronellon vorgeschlagen worden war. Im Jahre 1890 erschien die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ damit sehr wahrscheinlich, aber die Keto- oder Aldehydnatur war noch nicht entschieden, auch hatte man die Zugehörigkeit zur olefinischen oder cyklisch-hydrierten Reihe noch nicht festgestellt. Erst 1891 wurden das Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal von SEMMLER als zur Methanreihe gehörig erkannt; gleichzeitig konnte letzterer durch die Überführung

in die Citronellsäure die Aldehydnatur außer jeden Zweifel setzen; S. schlug den Namen Citronellal vor. Mit dem Jahre 1891 war demnach bewiesen, daß in dem charakteristischen Bestandteil des Citronell-, Melissen- und *Eucalyptus citriodora*-Öls ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Bindungen vorliegt; der Beweis für die übrige Konstitution desselben stand noch aus.

Durch Aboxydation des Citronellals mit Kaliumpermanganat zu einer Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ vom Smp. 85° durch SEMMLER und durch die Bestimmung dieser Säure als β-Methyladipinsäure, welche von TIEMANN und SCHMIDT im Jahre 1896 bewirkt wurde, war ein neuer wichtiger Schritt in der Konstitutionsaufklärung des Citronellals getan. Letztere Forscher fanden gleichzeitig, daß das zweite Bruchstück dieser Oxydation mit $KMnO_4$ Aceton ist. DODGE hatte 1890 auf Grund seiner Untersuchungen für das Citronellal die Formel eines β-Methyl-δ-Isobutylallylacetaldehyds

$$C_4H_9 \cdot CH : CH \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO \quad (I)$$

aufgestellt.

SEMMLER ermittelte (B. **26** [1893], 2258) aus den Ergebnissen der Aboxydation, daß diese Formel nicht richtig sein kann, daß man unter anderem, wenn die erhaltene Pimelinsäure nicht β-Methyladipinsäure ist, ev. eine Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CHO \quad (II)$$

aufstellen kann. TIEMANN und SCHMIDT zogen alsdann nach Feststellung der Natur der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO \quad (III)$$

in Betracht; diese Modifikation bezeichne ich als Terpinolentypus.

In demselben Jahre 1896, als einmal TIEMANN und SCHMIDT durch Reduktion des Citronellals den Alkohol Citronellol $C_{10}H_{20}O$ in reinem Zustande darzustellen vermochten, als ferner WALLACH zur selben Zeit in dem Reuniol HESSES einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ als Hauptbestandteil nachwies, und als es schließlich auch gleichzeitig BARBIER und BOUVEAULT gelang, inbezug auf das Rhodinol mit Hilfe des Benzoylchlorids festzustellen, daß ebenfalls der Hauptbestandteil ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$, für den sie nunmehr den Namen Rhodinol beibehielten, ist, wurden von diesen Forschern für den Alkohol, welchen sie in den Aldehyd Rhodinal $C_{10}H_{18}O$ überführten, zwei Formeln in Betracht gezogen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO \text{ und}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C : CH \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \quad (IV);$$

sie geben ebenfalls der ersteren Formel den Vorzug. — Um jedoch die Arbeiten auf diesem Gebiet klar weiter zu entwickeln, ist es nötig zu betonen, daß Barbier und Bouveault die Formeln III und IV für das Rhodinal, also für den durch Oxydation aus dem Rhodinol erhaltenen Aldehyd beanspruchen. Dieser Aldehyd wird nicht ohne weiteres von genannten Forschern mit dem natürlich vorkommenden Citronellal oder mit dem durch Synthese aus der Citronellsäure gewonnenen für identisch erklärt, sondern sie betrachten auch heute noch den Alkohol $C_{10}H_{20}O$, der im Rosen- und Geraniumöl vorkommt, als verschieden von jenem durch Reduktion aus dem Citronellal usw. zu erhaltenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$, den wir Citronellol nennen. Analoges gilt von den Aldehyden Rhodinal und Citronellal. Barbier und Léser (C. r. **124**, 1308) kommen auf diesen Unterschied zwischen Rhodinal und Citronellal zurück, nehmen nunmehr für das Rhodinal die Formel III an und stellen auf Grund der Überführung des Rhodinals in Menthon, die sie infolge der Bildung des hochschmelzenden Semicarbazons bewiesen sehen, für das Citronellal eine neue Formel auf:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CHO \quad (V);$$

diese Modifikation bezeichne ich als Limonentypus.

Bouveault (Bl. III, **23**, 458) beschäftigt sich alsdann ebenfalls mit Citronellal und Rhodinal und zieht nunmehr für das Citronellal Formel V, für das Rhodinal Formel III in Betracht, indem er sich hauptsächlich darauf stützt, daß das Citronellal sich zu Isopulegol, das Rhodinal zu Menthon isomerisiert.

Bouveault und Gourmand (C. r. **138**, 1699) kommen im Jahre 1904 auf die Verschiedenheit des Rhodinols und Citronellols zurück; sie führen eine Totalsynthese des Rhodinols aus, indem sie, wie Tiemann von der Synthese der Geraniumsäure ausgehend, letztere in den Geraniumsäureäthylester überführen, alsdann nach Bouveault und Blanc diesen Ester mit Natrium und Äthylalkohol zum Alkohol $C_{10}H_{20}O$ reduzieren; von diesem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ stellen sie den Brenztraubensäureester dar, welcher ein Semicarbazon vom Smp. 112° liefert, das mit dem Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Rhodinols identisch ist. Hieraus schließen sie, daß dieser synthetisch dargestellte Alkohol $C_{10}H_{20}O$ dem natürlich vorkommenden Rhodinol im Rosen- und Pelargoniumöl gleich zusammengesetzt, aber verschieden von dem Citronellol ist, welches aus dem Citronellal erhalten wird, und welches einen anderen Schmelzpunkt in der analogen Verbindung zeige; danach seien auch Rhodinal und Citronellal verschieden, dem ersteren komme Formel III, dem letzteren Formel V zu (vgl. die Einwände von Sch. u. Co. [Sch. **1904**, II, 123]).

Inzwischen stellt Harries das Citronelldimethylacetal im Jahre 1900 dar und schließt aus den Oxydationsprodukten desselben, daß dem Citronellal Formel V zukommt, indem er im Acetal zunächst die doppelte

Bindung mittels Kaliumpermanganat festlegt, alsdann mit Chromsäure weiter oxydiert und hierbei Methylketosäuren erhält. Nehmen wir an, daß bei der Bildung des Acetals, sowie auch bei der Oxydation mit Chromsäure keine Umlagerung eintritt, so müssen wir schließen, daß sich im Citronellal der Limonentypus dieses Moleküls findet. Wie bereits beim Citronellol auseinandergesetzt wurde, ist es äußerst wahrscheinlich, daß in allen diesen Verbindungen, sei es, daß wir sie aus in der Natur vorkommenden Ölen gewinnen, oder sei es, daß wir sie synthetisch darstellen, wahrscheinlich beide Formen nebeneinander vorkommen; der Übergang der einen in die andere dürfte sich leicht vollziehen. Viele Reaktionen erklären sich bei Annahme der einen Konfiguration besser, als bei Annahme der anderen; vgl. auch Rupe u. Lotz (B. **36**, 2797), welche ebenfalls der Ansicht sind, daß der Limonentypus nicht alle Reaktionen genügend erklären lasse. Jedenfalls kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Anordnung der 10 Kohlenstoffatome ohne Rücksicht auf die doppelten Bindungen dieselbe ist wie im Geraniol, Linalool und in allen andern hierher gehörigen olefinischen Kampferarten mit 10 Kohlenstoffatomen. Es muß dahin gestrebt werden, gut kristallisierende einheitliche Derivate der einen und der andern Form zu erhalten, um mit diesen ev. die beiden zweifellos in ihrer Konstitution nachgewiesenen Citronellale zu isolieren.

Geschichte des Citronellals. Das Citronellal ist in seinen Eigenschaften erst in den letzten 20 Jahren aufgeklärt worden, sowohl was die Aufstellung seiner Bruttoformel, als auch seine Aldehydnatur, sowie seine Zugehörigkeit zur Methanreihe betrifft. Diese geschichtlichen Daten finden wir in den bereits mitgeteilten physikalischen, chemischen Eigenschaften usw. Ergänzend ist zu bemerken, daß sich das Citronellal in der geschichtlichen Entwicklung der Festlegung aller seiner Eigenschaften auf das engste an das Geraniol anschließt. Während jedoch das letztere, dessen zugehöriger Aldehyd Citral und das Linalool von Tiemann und Semmler 1895 in ihrer Konstitution auf Grund der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Bruchstücke — des Acetons, der Lävulinsäure und der Oxalsäure — erschlossen wurden, soweit die Terpinolenmodifikation in Frage kommt, kannte man in diesem Jahre die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Bruchstücke des Citronellals ihrer Konstitution nach noch nicht, obwohl bereits 1893 die Pimelinsäure erhalten worden war. Erst das Jahr 1896 brachte Aufklärung über diese Säure und auch gleichzeitig darüber, daß das zweite Bruchstück bei dieser Oxydation ebenfalls Aceton ist. Hierdurch sah man gleichfalls klar in der Konstitution des Citronellals vom Terpinolentypus. Der Übergang des Citronellals in das Menthon veranlaßte Barbier und Léser 1897 zuerst die Formel für den Limonentypus des Citronellals aufzustellen; erhärtet wurde die Richtigkeit dieser Annahme durch Harries 1899 und 1900.

Selbstverständlich fällt auch die Herstellung und Aufklärung aller andern Derivate des Citronellals in den Zeitraum der letzten 20 Jahre; so wurden 1893 das Oxim, das Nitril und aus diesem durch Verseifung die Citronellsäure erhalten, die bereits 1891 aus dem Aldehyd durch

Oxydation mit Silberoxyd dargestellt worden war. Die Invertierung des Citronellals in Isopulegon und die weiteren Arbeiten über diesen Körper beginnen mit dem Jahre 1896; gleichzeitig wird auch der Übergang des Isopulegons in Pulegon aufgeklärt. Die umgekehrte Überführung des Pulegons in Isopulegon gelang HARRIES im Jahre 1899. Den zweiten Ringschluß, und zwar vom Citronellaldoxim aus, lernen wir ebenfalls 1896 durch TIEMANN und KRÜGER kennen: es entsteht eine Verbindung von ausgesprochen basischem Charakter. Die Weiterbearbeitung dieser Base geschah erst in den allerletzten Jahren einerseits durch MAHLA, anderseits durch SEMMLER und ROEVER.

Das Semicarbazon gewinnen TIEMANN und SCHMIDT 1897, das Thiosemicarbazon NEUBERG und NEIMANN im Jahre 1902. — Obwohl die normale Bisulfitverbindung des Citronellals bereits in den achtziger Jahren durch KREMERS bzw. SCH. u. Co. hergestellt worden war, wurde das wichtige Studium dieser Verbindung, sowie die Gewinnung der anderen Bisulfitanlagerungsprodukte erst 1898 durch TIEMANN ausführlich in Angriff genommen und durchgeführt. — Demnach gehört die Geschichte aller dieser Untersuchungen der allerjüngsten Zeit an; wir verdanken den Anstoß zur Bearbeitung auch dieser Verbindung einmal der Entwicklung der physikalisch-chemischen Methoden, alsdann aber auch der Entwicklung der Chemie der Oxime und Semicarbazone; hinzukommt, daß gleichzeitig Aufklärung nahe verwandter Moleküle in Angriff genommen werden konnte.

Die Kenntnis des Vorkommens des Citronellals in den ätherischen Ölen wurde natürlich im wesentlichen erst gefördert, als man mit einer genaueren Festlegung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Moleküls begann. Das Vorkommen wurde zuerst im Citronellöl konstatiert, gleichzeitig gelang alsdann in den achtziger Jahren die Abscheidung durch das Bisulfit sowohl in diesem, als auch in manchen Eucalyptusölen. Die Entdeckung der Naphtocinchoninsäure durch DOEBNER im Jahre 1894 gab uns alsdann die weitere Möglichkeit in die Hand, das Citronellal in einigen andern Ölen zu konstatieren, nachdem vorher 1891 auch im Melissenöl sein Vorkommen bestätigt war.

Zur **Synthese** des Citronellals ist geschichtlich zu bemerken, daß sie mit jener der Geraniumsäure eng zusammenhängt. 1898 führte TIEMANN letztere durch Reduktion in die Citronellsäure über; durch Destillation des Baryumsalzes der letzteren mit ameisensaurem Baryum gewann er das Citronellal. Mit der Synthese der Citronellsäure war auch der Übergang des Geraniols, Linalools und Citrals in Citronellal gegeben, da man das Linalool in Geraniol überführen kann, anderseits das Geraniol in Citral und dieses in Geraniumsäure. Umgekehrt vom Citronellal aus zu allen diesen Verbindungen zu kommen ist bisher nicht gelungen; man kann die beiden Wasserstoffatome, durch die sich die Citronellolreihe von der Geraniolreihe unterscheidet, noch nicht durch eine doppelte Bindung ersetzen.

Nachträglich muß hinzugefügt werden, daß in dem Öl der Blätter von *Cupressus Lambertiana* ev. Citronellal oder ein Fettaldehyd vorhanden

ist (Sch. **1905**, I, 84); auch in dem Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees (Sch. **1905**, I, 86) scheint sich Citronellal neben Citral zu finden.

Die **Anwendung** des Citronellals ist ebenfalls durch den Wohlgeruch dieses Moleküls begründet; sein eigentümlicher melissenartiger Geruch bewirkt, daß das Citronellal bei der künstlichen Zusammenstellung verschiedener Wohlgerüche Verwendung findet. Selbstverständich wird es auch überall da, wo dieser Geruch erzeugt werden soll, angewandt, auch wenn es sich nicht direkt um Parfüms handelt wie z. B. bei der Herstellung von Seifen.

Vgl. Tabelle Citronellal S. 628 und 629.

---

67. Ölsäurealdehyd

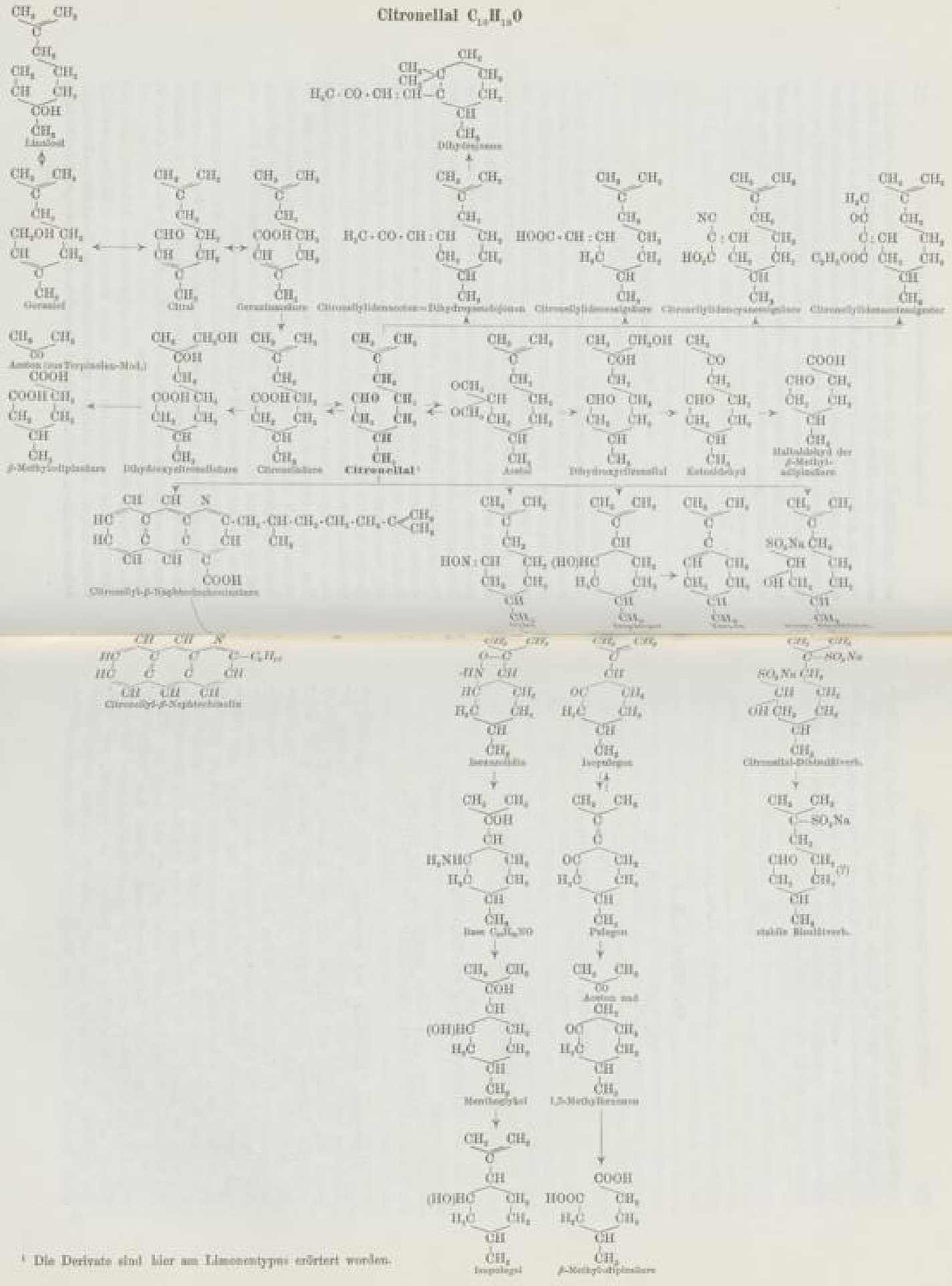
$$\mathbf{C_{18}H_{34}O} = C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_7CHO$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Genau so wie sich eine Anzahl hochmolekularer Fettsäuren gesättigter und ungesättigter Natur in einigen ätherischen Ölen findet, so dürften auch die zugehörigen Aldehyde vorkommen, wenn es auch bisher erst in einzelnen Fällen gelungen ist ihre Anwesenheit festzustellen. Die leichte Oxydierbarkeit dürfte diese Aldehyde sehr bald in die zugehörigen Säuren auch in der Pflanze übergehen lassen. Gelegentlich der Untersuchungen über das Irisaroma haben Tiemann und Krüger (B. **26**, 2676) im Jahre 1893 durch Extraktion der fein gepulverten Veilchenwurzel mit indifferenten Lösungsmitteln einen Auszug gewonnen, welcher außer mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Stoffen auch noch solche enthielt, die sich mit Wasserdampf nicht oder nur sehr schwer übertreiben ließen. Unter den schwer flüchtigen Verbindungen konnten Myristinsäure, Myristinsäuremethylester, Ölsäure, ein Ester derselben, sowie Ölsäurealdehyd außer anderen nicht näher untersuchten, nur in geringer Menge vorkommenden Verbindungen, festgestellt werden. Von der Anwesenheit dieser Substanzen und auch besonders des Ölsäurealdehyds rührt der stechende scharfe Geruch her, welcher vielen Irisölpräparaten anhaftet. Im übrigen hat dieser Aldehyd keine Bedeutung für das Aroma der Iriswurzel, für welches ausschließlich das Iron, ein Keton von der Bruttoformel $C_{13}H_{20}O$, maßgebend ist.

Diese wenigen Angaben über das Vorkommen des Ölsäurealdehyds in ätherischen Ölen müssen ergänzt werden, sobald über seine genaue Konstitution ein abschließendes Urteil gefällt werden kann. Synthetisch konnten wir den Ölsäurealdehyd jedenfalls früher gewinnen, als er in ätherischen Ölen festgestellt wurde.

Während die ersten Glieder der aliphatischen Aldehyde, seien sie gesättigter oder ungesättigter Natur, einen stechenden, z. T. unangenehmen Geruch zeigen, wird letzterer mit zunehmendem Molekulargewicht angenehmer; in dieser Beziehung scheint besonders die Verzweigung der Kohlen-

Citronellal $C_{10}H_{18}O$

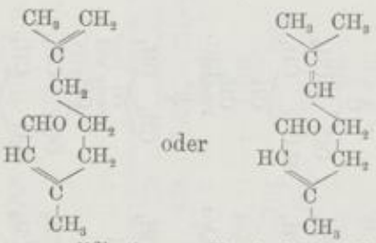


[1] Die Derivate sind hier am Linaloolentypus erörtert worden.

stoffkette, wie im Citronellal, eine Rolle zu spielen. Geht der Kohlenstoffgehalt ungefähr über C_{12} hinaus, so verliert der Geruch seinen angenehmen Charakter und macht einem faden, z. T. sogar unangenehmen, Platz; so können wir auch den Ölsäurealdehyd durchaus nicht mehr zu den angenehm riechenden Substanzen zählen, so daß die Anwendung dieses Körpers in der Parfümerie unmöglich erscheint.

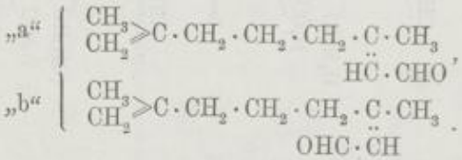
β₂) Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$.

68. Citral $C_{10}H_{16}O$.



Limonenmodifikation oder Terpinolenmodifikation

Citral „a“ und Citral „b“



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Unter den ungesättigten Alkoholen hatten wir das Citronellol mit einer doppelten Bindung, dagegen das Geraniol und Linalool mit zwei doppelten Bindungen als wichtigste Vertreter dieser Körperklasse kennen gelernt. Auch unter den Aldehyden finden wir in der Anzahl der doppelten Bindungen korrespondierende Verhältnisse, indem dem Citronellol das Citronellal, dem Geraniol das Citral entspricht; letzterem Molekül müssen demnach zwei doppelte Bindungen zukommen. Die Chemie des Citrals ist zu einer ganz bedeutenden herangewachsen; seine Derivate und ihre Darstellung haben neues Licht auf eine ganze Klasse von Verbindungen geworfen, sie haben uns den Übergang von den olefinischen Molekülen zu den hydriert-cyklischen Derivaten kennen gelehrt, und damit der Chemie zum Teil ein ganz neues Gebiet erschlossen. Grade das Studium der Citralderivate hat gezeigt, wie hoch die Isomerieerscheinungen bei ihrem Einfluß auf die Eigenschaften der Moleküle zu veranschlagen sind, wie vorsichtig der Chemiker sein muß, wenn er aus den Endprodukten einer Reaktion Schlüsse auf die Konstitution der Ausgangsmaterialien

ziehen will. Wir sehen hier so recht, wie bei scheinbar einfach verlaufenden Reaktionen dennoch die weitest gehenden Umlagerungen eingetreten sind, so daß das physikalische Verhalten der Moleküle für Konstitutionsaufschlüsse, gerade durch das Studium der Citralderivate in seiner Bedeutung erkannt, in entscheidenden Fragen herangezogen worden ist; gewisse physikalische Konstanten, welche früher gelegentlich nebenher bestimmt wurden, wie z. B. der Brechungsexponent, sind heute für uns von der größten Wichtigkeit, und ihre Ermittelung sollte jedesmal erfolgen.

Besonders wichtig ist das Citral für die Synthese künstlicher Riechstoffe geworden. Die Synthese des Jonons hat uns gelehrt, daß wir im Laboratorium Verbindungen herzustellen vermögen, welche äußerst diffizil sind und von welchen man früher glaubte, daß es unmöglich sei, sie auf künstlichem Wege zu gewinnen. Diese Synthesen haben einen neuen Ansporn gegeben, die in den Pflanzen vorkommenden Wohlgerüche chemisch zu untersuchen, haben einen Ansporn gegeben, durch Synthese Verbindungen zu erhalten, die denselben oder doch ähnichen Geruch wie natürliche aufweisen, wie gelegentlich der Angaben über die Synthese dieser Verbindungen weiter ausgeführt werden wird.

Während wir bei den Alkoholen Isomere der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Bindungen konstatieren konnten, ist als olefinischer Aldehyd von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ als wichtigster das Citral aufgefunden worden, während es in der cyklischen Reihe in allerletzter Zeit gelungen ist, ebenfalls Aldehyde von gleicher Bruttozusammensetzung zu konstatieren.

Die Gewinnung und Isolierung des Citrals hängt eng mit der des Citronellals zusammen, wir verdanken die Möglichkeit, diese Aldehyde in größeren Mengen zur Verfügung zu haben, zum Teil dem Bestreben der Fabriken, die im vergangenen Jahrhundert auf den Markt gekommenen Eucalyptusöle zu verwerten. Grade wieder am Beispiel des Citrals ist zu erkennen, wie beide Teile, Wissenschaft und Industrie, zusammen arbeitend die größten Vorteile in der Erreichung ihrer Ziele voneinander haben können. Man versuchte in Australien die dort so mannigfaltig vertretenen verschiedenen Eucalyptusarten in bezug auf die Zusammensetzung ihres ätherischen Öles kennen zu lernen, ob sie ev. praktische Verwertung finden oder als billiger Ersatz für teure europäische Öle dienen könnten. Besonders reizte immer wieder der intensive Citronen-, Verbena- und Melissengeruch einzelner Eucalyptusöle zu neuen Versuchen mit ihnen. Im Jahre 1888 kamen Sch. u. Co. (Sch. **1888**, I, 20) in den Besitz zweier Öle von *Eucalyptus Staigeriana* F. v. Müll. und *Backhousia citriodora* F. v. Müll., die beide in Queensland einheimisch sind; es wird von ihnen festgestellt, daß ihr wichtigster Bestandteil wahrscheinlich ein Körper $C_{10}H_{16}O$ ist mit ev. Ketonnatur. Beide Öle gehören zu jenen Eucalyptusölen, welche wir oben als citralhaltige klassifiziert haben. Sch. u. Co. (Sch. **1888**, II, 17) bringen neue Angaben über diesen Bestandteil $C_{10}H_{16}O$, welcher sich durch intensiven Citronengeruch auszeichnet. Es wird nunmehr festgestellt, daß sich derselbe Bestandteil

auch zu 6—8 % im Citronenöl, gleichzeitig im Lemongrasöl und zu ca. 30 % in den Citronellfrüchten von Tetranthera citrata findet. Die Natur als aldehyd- oder ketonartiger Körper wird unentschieden gelassen, da die Reinigung große Schwierigkeiten bietet, weil er nicht unzersetzt destillierbar ist (Sdp. = 222—227°) und sehr leicht verharzt; die Analysen stimmen ziemlich auf die Formel $C_{10}H_{16}O$. Sch. u. Co. schlagen für diesen Körper den Namen Citral vor.

Aus diesen Mitteilungen ist zu entnehmen, daß die Geschichte des Citrals jener des Citronellals ähnlich verläuft, nur daß das Citronellal aus einer anderen Andropogon- und Eucalyptusart gewonnen wird als das Citral; ersteres ist in *Andropogon citratus* und *Backhousia citriodora*, letzteres besonders in *Andropogon Nardus* und *Eucalyptus maculata var. citriodora* vorhanden. Schon hieraus ist zu erkennen, daß der Geruch beider in der Verdünnung für Laien eine gewisse Ähnlichkeit hat, die teilweise zu dieser verwirrenden Namenbenennung geführt hat.

Bevor die Zusammensetzung des Citrals an diesem aus der Natur gewonnenen Material ermittelt wurde, stellte Semmler (B. **23**, 2965) im Jahre 1890 fest, daß das Geraniol $C_{10}H_{18}O$ sich zu einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper $C_{10}H_{16}O$ oxydieren läßt. Diese Verbindung $C_{10}H_{16}O$ erkannte er (B. **23**, 3556) noch in demselben Jahre als Aldehyd, da er aus ihr eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten konnte; gleichzeitig wurde mitgeteilt, daß dieser Aldehyd in verschiedenen Ölen nachgewiesen worden war. Semmler hatte diesen Aldehyd, den Geraniumaldehyd oder das Geranial, durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt.

Aus demselben Jahre berichten Sch. u. Co. (Sch. **1890**, II, 50) über den von ihnen aus Eucalyptusölen usw. isolierten Körper $C_{10}H_{16}O$, den sie durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt haben, und geben an $d = 0{,}899$, Sdp. 228—229°, $Sdp._{16} = 116°$.

Ebenfalls im Jahre 1890 veröffentlicht Dodge seine Untersuchung über Lemongrasöl; er kommt zu dem Resultat, daß die Hauptfraktion zwischen 220 und 225° siedet, daß dieser Hauptbestandteil die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ hat und mit Natriumbisulfit in eigentümlicher Weise reagiert. Er ist der Ansicht, daß die reine Verbindung optisch inaktiv ist, daß die beobachtete optische Aktivität von einer Verunreinigung des Öles herrührt.

Zu Anfang des Jahres 1891 stellt Semmler (B. **24**, 201) nochmals die Eigenschaften des Geranials fest, Sdp. 224—228°, $d_{15} = 0{,}8972$, und konstatiert, daß das Geranial identisch ist mit dem von Sch. u. Co. aus den verschiedensten Ölen isolierten Citral. Gleichzeitig kann Semmler das Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal von den übrigen Kampferarten absondern und ihre Natur als Methanderivate feststellen.

Seit dem Jahre 1891 wissen wir demnach, daß wir die Verbindung Citral, deren Natur als olefinischer Aldehyd erkannt ist, aus gewissen Eucalyptusölen, aus dem Citronenöl, aus dem Öl der Tetrantherafrüchte und aus dem Lemongrasöl vermittelst der kristallisierten Bisulfitverbindung isolieren können, daß wir sie ferner auf dem Wege der Oxydation aus

dem Geraniol erhalten können; auch bei dieser Darstellungsweise wird das Citral am besten durch die Bisulfitverbindung hindurch isoliert.

Unmittelbar nach dieser Zeit wurde das Citral auch noch auf einem andern Wege erhalten, und zwar ebenfalls durch Oxydation eines Alkohols, des Linalools. Das Linalool war aus verschiedenen Linaloëölen durch fraktionierte Destillation (vgl. Linalool) isoliert worden, von französischen Forschern zunächst aus dem Licariöl als l-Licareol, von SEMMLER aus dem mexikanischen Linaloëöl als l-Linalool, von GROSSER und SEMMLER in der d-Modifikation als Coriandrol aus dem Corianderöl. Gleichzeitig berichten BARBIER einerseits (C. r. **114**, 674), SEMMLER und TIEMANN anderseits (B. **25**, 1180), sowie BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590) im Frühjahr 1892 über die Oxydation des Linalools mit Chromsäure; übereinstimmend erhalten diese Forscher aus dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher sich mit Bisulfit verbindet. BARBIER bezeichnet diesen Aldehyd als Licareal (vgl. C. r. **116**, 883), stellt ein Oxim dar, aus diesem ein Nitril und durch Verseifung des letzteren die Säure; die Eigenschaften des Licareals sind: $Sdp._{20} = 118—120°$, bei Atmosphärendruck 224—226°, $d = 0{,}9119$. TIEMANN und SEMMLER, sowie BERTRAM und WALBAUM sprechen den durch Oxydation des Linalools erhaltenen Aldehyd als identisch mit Citral an, während BARBIER die Identität von Licareal und Citral nicht anerkennt, sondern das Licareal als Aldehyd des primären Alkohols Licareol ansieht.

BARBIER nimmt die Untersuchung des Licareols auch nach einer andern Richtung hin auf (C. r. **116**, 1200), indem er nämlich auf das Licareol Essigsäureanhydrid bei 150° einwirken läßt; es resultiert als hauptsächlichstes Produkt ein Ester, durch dessen Verseifung BARBIER einen Alkohol erhält, welchen er Licarhodol nennt; dieses Licarhodol soll bei der Oxydation denselben Aldehyd liefern wie das Licareol, nämlich das Licareal.

Über das d-Linalool, das Coriandrol, ist nachzutragen, daß BARBIER (C. r. **116**, 1459 und C. r. **117**, 120) diesen Alkohol als die d-Modifikation des Licareols ansieht, und daß auch dieser Alkohol denselben Aldehyd wie Licareol und Licarhodol ergeben soll.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen veröffentlichten TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2711) eine Arbeit, in der sie auf die Identität des Licareols und Linalools hinweisen, ebenso daß das Coriandrol d-Linalool ist, eine Ansicht, die von SEMMLER schon vorher als wahrscheinlich vertreten war. Ebenso geben T. und S. an, daß die optisch aktiven alkoholischen Hauptbestandteile des Neroliöls und Lavendelöls mit dem Linalool in den wichtigsten Eigenschaften übereinstimmen, daß ev. Abweichungen auf geringe Beimengungen zurückzuführen sind, daß demnach die Alkohole Licareol, Linalool, Nerolol, Aurantiol, Lavendol und Coriandrol chemisch identisch sind, daß sie sich nur durch die optische Aktivität unterscheiden, da sie teils stark links- oder rechtsdrehend auftreten, teils Gemenge dieser optischen Antipoden darstellen. REYCHLER (Bl. III, **11**, 407) wies 1894 nach, daß der Hauptbestandteil des Ylang-Ylangöls

ebenfalls l-Linalool ist, das sich in Citral überführen lasse. Das Linalool wird alsdann (B. **28**, 2131) von TIEMANN und SEMMLER im Jahre 1895 als tertiärer Alkohol charakterisiert; es wird gezeigt, daß bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäuregemisch zu Citral eine Umlagerung in den primären Alkohol Geraniol vorhergeht, und daß erst dann die Oxydation zu dem diesem Alkohol zugehörigen Aldehyd Citral erfolgt. Waren somit die Resultate BARBIERS sowie der deutschen Forscher einheitlich erklärt, so blieb noch die Natur des Licarhodols aufzudecken, welches aus dem Linalool entsteht und welches ebenfalls Citral liefert.

Zur Erledigung dieser Frage hatten BOUCHARDAT (C. r. **116**, 1253) sowie TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2714) im Jahre 1893 Versuche angestellt; sie sprechen das Licarhodol als im wesentlichen aus Geraniol bestehend an. Zu demselben Resultat gelangen BERTRAM und GILDEMEISTER im Jahre 1894 (J. pr. II, **49**, 185). Nichtsdestoweniger betont BARBIER mit vollem Recht, daß sein Licarhodol optisch aktiv sei, Geraniol jedoch optisch inaktiv; es bleibt demnach vorläufig ein unaufgeklärter Unterschied bestehen. Erst STEPHAN (J. pr. II, **58**, 109) konnte im Jahre 1898 diese Lücke ausfüllen, indem er nachwies, daß das Licarhodol im wesentlichen ein Gemenge von Geraniol und von dem Ausgangsmaterial entgegengesetzt drehendem Terpineol ist, dem kleine Mengen von unverändertem Linalool beigemengt sind. Gleichzeitig gelangt zu demselben Resultat ERDMANN. Hiermit ist auch die Frage nach der Entstehung des Citrals aus dem Licarhodol erledigt; wir müssen folgern, daß das Licarhodol seine Entstehung dem durch Invertierung aus Licareol (Linalool) entstandenen Geraniol verdankt.

Es ist nunmehr die Entstehung des Citrals aus den Alkoholen des Rosenöls und der Pelargoniumöle klarzustellen. ECKART hatte im Rosenöl (B. **24**, 4205) 1891 einen Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden, den er als verschieden vom Geraniol ansieht und mit dem Namen Rhodinol belegt. Oxydiert liefert dieser Alkohol einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welchen er Rhodinal nennt und als verschieden vom Citral bezeichnet. TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2714) weisen im Jahre 1893 nach, daß dieser Aldehyd im wesentlichen Citral ist, und daß die Rhodinalsäure ECKARTS zum größten Teil aus Geraniumsäure besteht.

BARBIER (C. r. **117**, 177) schließt sich der Ansicht ECKARTS an, auch er betrachtet als Hauptbestandteil sowohl des Rosen-, als auch der Pelargoniumöle einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher verschieden sein soll von dem Geraniol, und akzeptiert den Namen Rhodinol; besonders in der Abhandlung (C. r. **117**, 1092) betont BARBIER nochmals die Identität des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ im Rosenöl mit jenem $C_{10}H_{18}O$ in den Pelargoniumölen. Wenn nun auch BERTRAM und GILDEMEISTER, TIEMANN und SEMMLER nachwiesen, daß im Rosenöl und in den Pelargoniumölen Geraniol vorkommt, daß der durch Oxydation der alkoholischen Bestandteile dieser Öle mit Chromsäure entstehende Aldehyd (Rhodinal) zum größten Teil aus Citral besteht, so blieb dennoch auch hier wie beim Licarhodol eine Lücke, nämlich die Erklärung für die optische Aktivität

einmal der alkoholischen Bestandteile, als auch des Rhodinals. Mit vollem Recht betont deshalb Barbier immer wieder die Verschiedenheit des Rhodinals vom Citral, mit vollem Recht stellt Hesse 1894 abermals die Verschiedenheit der alkoholischen Bestandteile des Rosenöls und der Pelargoniumöle hin, indem auch er bei der Oxydation einen aktiven Aldehyd erhält. Diese scheinbaren Widersprüche werden endlich im Jahre 1896 von verschiedenen Seiten gleichzeitig aufgeklärt (vgl. Citronellol). Tiemann und Schmidt reduzieren Citronellal zum Citronellol $C_{10}H_{20}O$ und reinigen es nach dem Phtalsäureanhydridverfahren, Wallach weist im Reuniol Hesses als Hauptbestandteil einen aktiven Alkohol $C_{10}H_{20}O$ nach, Barbier kann durch Benzoylchlorid das im Rhodinol vorhandene Geraniol zerstören, so daß er einen Benzoylester eines aktiven Alkohols $C_{10}H_{20}O$ erhält, dem er nunmehr den Namen Rhodinol gibt, ein Name, welchen er früher mit Eckart dem Gemisch Geraniol $C_{10}H_{18}O$ + Alkohol $C_{10}H_{20}O$ beigelegt hatte. — Unerledigt mag an dieser Stelle bleiben, daß die deutschen Forscher Citronellol als chemisch identisch mit dem Alkohol $C_{10}H_{20}O$ des Rosen- und Pelargoniumöls ansehen, während Barbier und Bouveault in diesem Alkohol die Terpinolenmodifikation, dagegen im Citronellol die Limonenmodifikation erblicken (vgl. auch Citronellal). Jedenfalls waren sich 1896 die Chemiker im allgemeinen darüber einig, daß in der Tat bei der Oxydation der alkoholischen Bestandteile des Rosen- und Pelargoniumöls Citral entsteht, herrührend von dem in diesen Ölen vorkommenden Geraniol, und daß die optische Aktivität sowohl dieses Alkohols, als auch jene des durch Oxydation entstehenden Aldehyds von dem beigemengten aktiven Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (Citronellol, Rhodinol) bzw. Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ (Citronellal, Rhodinal) herrührt. —

Jedoch war diese Ansicht noch nicht unbestritten; es war die Frage aufgetaucht, ob die Citrale $C_{10}H_{16}O$, die man aus den in der Natur vorkommenden Ölen, namentlich dem Lemongrasöl, isoliert hatte, und das durch Oxydation aus dem Geraniol bzw. Linalool erhaltene Citral identisch seien. Diese Frage war durch die im Jahre 1893 von Tiemann und Haarmann und Reimer ausgeführte Synthese des Jonons angeschnitten worden, welche darauf basierte, daß man von Citral irgendwelcher Herkunft ausgeht, dieses mit Aceton zum Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$ kondensiert und letzteres mit sauren Agentien zum Jonon invertiert. Fritsche u. Co. in Hamburg und ihre Mitarbeiter Ziegler und Stiehl wandten nun an Stelle des Citrals Lemongrasöl an, kondensierten und invertierten ebenfalls und behaupteten ein neues künstliches Veilchenöl erhalten zu haben. Dieses sei nicht aus Citral und Aceton usw. hergestellt, sondern aus Aldehyden, die sich im Lemongrasöl finden und die mit dem Citral nicht identisch seien.

Um in der Zusammensetzung des Lemongrasöls in bezug auf isomere Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ bzw. in bezug auf die ev. Anwesenheit eines Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ (Citronellal) klar zu sehen, sei folgendes erwähnt. Dodge (Am. **12**, 553) schied mittels Natriumbisulfits einen Aldehyd ab, indem er das Lemongrasöl mit einer noch warmen Lösung von Natriumbisulfit einige Minuten

hindurch kräftig schüttelte; zuerst erstarrte die ganze Flüssigkeit, jedoch nach 2—3 Stunden verflüssigte sie sich, so daß ein Brei entstand, auf dem ein Öl schwamm; nach 24 Stunden war die Flüssigkeit klar geworden und das Öl konnte abgehoben werden. Durch Zersetzung der wäßrigen Lösung mit Natronlauge erhielt DODGE einen Aldehyd, den er Citriodoraldehyd nannte. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung konnte er auf der anderen Seite Kristalle erhalten: $C_{10}H_{16}O \cdot 2NaHSO_3 + 4Na_2SO_3 + 50H_2O$. Der Citriodoraldehyd drehte schwach rechts, nichtsdestoweniger sieht DODGE den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ als inaktiv an.

HEFELMANN (C. **1894**, I, 45) isolierte aus dem Lemongrasöl ca. 13% eines Aldehyds $C_{10}H_{16}O$, den er mit dem Geranial SEMMLERS für identisch erklärt.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **118**, 983 und 1050) beschäftigen sich alsdann ebenfalls mit dem Lemongrasöl, indem sie den Citriodoraldehyd DODGES oxydieren, wobei sie in der Hauptsache Ameisensäure, Essigsäure, Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure erhalten. Sie hatten den Citriodoraldehyd DODGES durch Fraktionierung des Lemongrasöls isoliert, indem sie die ersten Fraktionen als identisch mit dem Citriodoraldehyd ansehen. In der nächsten Abhandlung kommen BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **121**, 1159) auf die zweite Fraktion zurück, indem sie diese nochmals sorgfältig fraktionieren und in die Semicarbazidverbindungen überführen. Sie schließen aus diesen Versuchen, daß im Lemongrasöl mindestens zwei Aldehyde vorhanden seien, ein „aldehyde instable", der ein Semicarbazon vom Smp. 171° liefert, und ein „aldehyde stable". Alsdann kommen BARBIER und BOUVEAULT in der nächsten Abhandlung (C. r. **122**, 84) zu dem Resultat, daß das vermeintliche Citral aus drei isomeren Aldehyden bestehe, für welche auch die zugehörigen Semicarbazone bekannt seien, und welchen die Alkohole 1. Licareol (l-Linalool), 2. Licarhodol (durch Säuren invertiertes Linalool), 3. Lemonol (Geraniol) entsprächen usw. Zu ähnlichen Resultaten kamen sie auch bei der Untersuchung des Citronenöls. In der Arbeit (C. r. **122**, 393) konstatieren sie, daß das Lemonol (Geraniol) und das Lemonal (Geranial), dessen Semicarbazon bei 135° schmilzt, bei der Oxydation Methylheptenon, Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure liefern. Auch bestreiten sie die Anwesenheit von Citronellal im Lemongrasöl und im Citronenöl (C. r. **122**, 795, 842 und Bl. III, **15**, 594, ferner BARBIER und LESER, Bl. III, **17**, 590).

Gegen diese Ansicht BARBIERS usw. wandten sich TIEMANN und KRÜGER (B. **31**, 820), indem sie die drei Semicarbazone als zum inaktiven Citral gehörig bezeichnen.

STIEHL (J. pr. II, **58**, 51) untersucht alsdann ebenfalls das Lemongrasöl und kommt zu dem Resultat, daß es enthält: a) den Citriodoraldehyd von DODGE, b) das Geranial oder Citral von SEMMLER bzw. TIEMANN und SEMMLER und c) das l-Licarhodal von BARBIER und BOUVEAULT. Diese Aldehyde gewinnt er durch wiederholte Fraktionierung und durch Abscheidung vermittelst Natriumbisulfits. Für den Citriodoraldehyd wird angegeben: $Sdp._{12} = 108—109°$, $Sdp._{760} = 228—229°$, $d_{20} = 0{,}8883$,

$n_{D_{20}} = 1{,}48538$, Semicarbazon Smp. 134°, Citriodoraldehyd-β-Naphtocinchoninsäure Smp. 204°. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung; es bildet sich zunächst die normale Bisulfitverbindung, beim Stehen derselben mit Wasser usw. tritt klare Lösung ein, erst beim Kochen mit Soda scheidet sich Citriodoraldehyd ab, beim Eindampfen entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}O \cdot 2NaHSO_3$. Das Citriodorylidenaceton zeigt Sdp.$_{12}$ = 149—152°, $d_{20} = 0{,}8980$, $n_{D_{20}} = 1{,}52903$, Semicarbazon Smp. 134—135°. — Für Citral = Geranial findet er Sdp.$_{12}$ = 111—112°, Sdp.$_{760}$ = 225—227°, $d_{20} = 0{,}8868$; $n_{D_{20}} = 1{,}48752$, Semicarbazon: α — = Smp. 160°, β — = 150°, Geranyl-β-Naphtocinchoninsäure Smp. 197°. Charakteristisch sei das Verhalten gegen Bisulfit; aus der kristallinischen normalen Doppelverbindung kann das Geranial bereits bei gewöhnlicher Temperatur mittels Soda abgetrennt werden. Die kristallinische Verbindung gehe ferner allmählich in Lösung, im Gegensatz zu der des Citriodoraldehyds sei aus ihr kein Geranial mehr zu regenerieren. Geranylidenaceton Sdp.$_{12}$ = 143—145°, $d_{20} = 0{,}9037$, $n_{D_{20}} = 1{,}52736$; Semicarbazon desselben Smp. 110—112°. Allo-Lemonal = l-Licarhodal (Barbier): Sdp.$_{12}$ = 117—119°, Sdp.$_{760}$ = 233—235°, $d_{20} = 0{,}9017$, $n_{D_{20}} = 1{,}48306$, Pol. $\alpha_D = -5°\,05'$ bis $\alpha_D = -12'$. Semicarbazon Smp. 169°; Allo-Lemonylidenaceton Sdp.$_{12}$ = 157—159°, $d_{20} = 0{,}90$, $n_{D_{20}} = 1{,}5315$; Semicarbazon Smp. 142—143°. Das Allo-Lemonal läßt sich leicht mit schwefliger Säure zu $C_{10}H_{18}O$ reduzieren. — Alle drei Aldehyde sind nach Stiehl ineinander überzuführen. A. a. O. S. 100 gibt er an, daß das Lemongrasöl 15—20 % Kohlenwasserstoffe, 40—50 % Citriodoraldehyd, 25—30 % Allo-Lemonal und 8—10 % Geranial enthalte. — (Chem. Z. **22**, 1086 bzw. C. **1899**, I, 286 und J. pr. II, **59**, 497) kommt Stiehl nochmals auf diese Resultate zurück.

Gelegentlich der Konstitutionsbesprechung des Citrals wird auf diese Verhältnisse näher eingegangen werden.

Die Frage nach der Natur des Citrals und seiner Herstellung aus dem Lemongrasöl wurde erledigt, als nachgewiesen werden konnte, daß das Lemongrasöl zwei Aldehyde enthält, die man als Citral a und Citral b unterschied. Wie wir später sehen werden, hatte den Anstoß zu einer derartigen Unterscheidung eine Beobachtung gegeben, nach welcher man bei der Behandlung mit Semicarbazid stets zwei Semicarbazone erhält (B. **31**, 821, 2315 und 3330 und B. **28**, 1955 und 2133), von denen das eine in Nadeln kristallisiert und bei 164° schmilzt, das andere sich in Blättchen ausscheidet und einen Schmelzpunkt von 171° aufweist. Dagegen ist das Verhalten der Citrale gegen Bisulfit vollkommen gleich, aber anderseits liefert das Citral des Lemongrasöls mit Cyanessigsäure verschieden schmelzende Kondensationsprodukte; auf diese Weise kann eine Trennung von Citral a und Citral b vorgenommen werden (B. **33**, 880). Die aus Citral a und Citral b hergestellten Naphtocinchoninsäuren schmelzen dagegen wiederum gleich. Ebenso hat sich herausgestellt, daß sich die aus beiden Citralen gewonnenen Jonone gleichmäßig in α- und β-Jonon zerlegen lassen. Halten wir alle diese Tatsachen gegeneinander, so ist zu folgern, daß

die Verschiedenheit der beiden Citrale auf physikalischer Isomerie beruhen muß. Die von TIEMANN und SEMMLER in Betracht gezogene Formel, sei es, daß man den Terpinolen- oder Limonentypus vorzieht, sieht eine derartige physikalische Isomerie voraus, wie sie ähnlich jener der Fumar- und Maleïnsäure ist, so daß wir folgende beiden Isomeren annehmen können:

$$\text{Citral a} \left\{ \begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 . \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HC \cdot CHO \end{array} \right.$$

und

$$\text{Citral b} \left\{ \begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 . \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OHC \cdot CH \end{array} \right.$$

Die Abscheidung und Trennung dieser beiden Citrale erfolgen am besten dadurch, daß man die Fähigkeit des Citrals a, welches das Semicarbazon vom Smp. 164° liefert, benutzt, sich leichter mit Cyanessigsäure zu kondensieren als Citral b, welches das Semicarbazon vom Smp. 171° gibt (TIEMANN, B. **33**, 880). Zu diesem Zweck werden 200 g Citral mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt (ca. 3 Minuten). Sofort nach der Lösung muß schnell zweimal ausgeäthert werden. Es reagieren 7—8 % des Aldehyds nicht mit Cyanessigsäure, welches die Eigenschaften des Citrals b besitzen. Eig. des Citrals a: $Sdp._{12} = 110—112°$; Eig. des Citrals b: $Sdp._{12} = 102$ bis 104°, $d_{19} = 0{,}888$, $n_D = 1{,}49001$, $\alpha_D = \pm 0$. Es ist gleichgültig, ob man die beiden Citrale nach der Cyanessigsäuremethode trennt, oder ob man die Trennung mit Hilfe der Semicarbazone vornimmt, immer erhält man dieselben Citrale a und b von gleichen Eigenschaften. Über die Trennung durch die Semicarbazone hindurch siehe jedoch TIEMANN (B. **32**, 115).

Zur quantitativen Bestimmung des Citrals sind verschiedene Methoden angegeben. Man kann mit Bisulfit die normale Verbindung darstellen, alsdann den Aldehyd regenerieren, jedoch findet man hierbei stets zu wenig Citral. PARRY (Chem. and Drugg. **56** [1900], 376) schlägt vor, die Citralbestimmung mit Hilfe der von TIEMANN entdeckten Citrylidencyanessigsäure vorzunehmen. Z. B. von 200 ccm Citronenöl werden im Vakuum bei einem Druck von 15 mm 175 ccm abdestilliert. 10 ccm des Rückstandes werden mit einer Lösung von 5 g Cyanessigsäure und 5 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser in einem kleinen Cassiakölbchen durchgeschüttelt, der nicht in die wäßrige Lösung gegangene Teil des Öles nach dem Auffüllen an der Skala abgelesen. PARRY fand den Citralgehalt der Citronenöle zu durchschnittlich 5—6 %, indem die einzelnen Bestimmungen bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr als um 0,2 % variieren sollten. SCH. u. Co. (SCH. **1900**, I, 22 und **1900**, II, 23) fanden jedoch, daß sich die Methode wohl für ein Gemisch von Citral und Limonen eignet, aber schlecht bei Citronenölen auszuführen ist, da die aus den Fruchtschalen stammenden schleimigen und wachsartigen Bestandteile die Ablesung stören. Zur quantitativen Abscheidung des Citrals vgl. SCH. **1899**, I, 73.

SOLDAINI und BERTÉ (Boll. chim. farm. **38** [1899], 537) bringen eine genaue Citral- bzw. Aldehydbestimmungsmethode, die mit der von SCH.

u. Co. für das Cassiaöl ausgearbeiteten Methode übereinstimmt. S. und B. nehmen anstatt Natriumbisulfit Kaliumbisulfit; über die Apparatur vgl. Originalarbeit.

WALTHER (Pharm. Centralhalle **40** [1899], 621) geht bei der Bestimmung des Citrals im Citronenöl so vor, daß er das Öl mit Hydroxylamin behandelt. SCH. u. Co. hatten früher in dem mit NH_2OH behandelten und ausgewaschenen Öl den Stickstoffgehalt bestimmt und damit auch das Citraloxim nach der KJELDAHLschen Methode ermittelt. WALTHER erhitzt eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat von bekanntem Gehalt mit Citronenöl (ca. 10 g) und etwas Natriumbicarbonat $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erhalten titriert er das unverbrauchte Hydroxylaminchlorhydrat mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge zurück. Die Methode gibt leidliche Resultate, aber fraglich ist, ob sie für die Praxis scharf genug ist (vgl. SCH. **1900**, I, 20). WALTHER kommt in einer zweiten Arbeit (Pharm. Centralhalle **41** [1900], 585) auf seine Methode zurück und versucht neue Belege für die Genauigkeit derselben beizubringen.

Die quantitative Bestimmung des Citrals in den ätherischen Ölen ist eine so wichtige Operation, daß auch in letzter Zeit noch Methoden ausgearbeitet worden sind, die dieser Aufgabe gerecht werden sollen. KREMERS und BRANDEL (Pharm. Rev. **22** [1904], 15,72) berichten über die verschiedenen Methoden und bestimmen den Gehalt des Citrals nach folgendem Verfahren: 5 ccm Öl übergießt man in einem Cassiaölbchen mit 25 ccm 30%iger Natriumbisulfitlösung und erhält die Mischung $^1/_2$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln bei 60°, läßt abkühlen und füllt unter zeitweiligem Umschütteln mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Obwohl die Methode brauchbare Resultate liefert, so differiert sie für die Citralbestimmung im Citronenöl zu stark. — GARNETT (Chem. and Drugg. **48** [1896], 599) schlägt vor die Aldehyde durch Reduktion mit Natrium in Alkohole überzuführen, um diese durch Acetylieren zu bestimmen. Abgesehen davon, daß die Reduktion nicht quantitativ verläuft, werden auch andere anwesende Aldehyde, sowie Methylheptenon reduziert; die Methode ist deshalb nicht einwandsfrei.

SADTLER (Am. Journ. Pharm. **76** [1904], 84) lehnt sich in seiner Aldehydbestimmungsmethode an die Beobachtung TIEMANNS an, daß beim Schütteln von Citral mit einer neutralen Natriumsulfitlösung Citraldihydrodisulfonsäure unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydrat entsteht nach folgender Umsetzung: $C_9H_{15}CHO + 2\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2CHO + 2\,NaOH$; die entstandene Natronlauge wird titriert, woraus der Citralgehalt zu berechnen ist. Die näheren Ausführungen, sowie die Einwendungen gegen diese Methode vgl. SCH. **1904**, I, 42. SADTLER (Journ. Soc. chem. In. **23** [1904], 303) gibt sodann an, daß die Methode sowohl für aliphatische, wie für aromatische Aldehyde anwendbar sei. Auch für Ketone eigne sich die Methode, so lasse sich Carvon quantitativ bestimmen, für andere Ketone jedoch sei diese Methode nicht verwendbar. Er stellt folgende Umsetzungsgleichungen auf; 1. für die Aldehyde $RCHO + 2\,Na_2SO_3$

$+ 2\,H_2O = RCH(NaSO_3)_2 + 2\,NaOH + H_2O$ und 2. für Ketone RCOR $+ 2\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O = R_2 : C : (NaSO_3)_2 + 2\,NaOH + H_2O$.

Auch Burgess (The Anal. **29** [1904], 78) bringt eine analoge Untersuchungsmethode, ändert sie jedoch in eine rein volumetrische um und benutzt dazu ein Kölbchen von 200 ccm Inhalt, dessen Hals eine Teilung von 5 ccm in $^1/_{10}$ ccm trägt, und der außerdem einen seitlichen bis zum Boden des Gefäßes reichenden Tubus zum Einfüllen von Öl, Reagentien und Wasser besitzt. 5 ccm Öl werden mit gesättigter neutraler Natriumsulfitlösung und 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung auf dem Wasserbade erwärmt, gut durchgeschüttelt, das freigewordene Alkali titriert, bis die Rötung dauernd verschwunden ist; alsdann wird durch nachgefülltes Wasser das Öl bis in den Kolbenhals getrieben, so daß nach dem Erkalten abgelesen werden kann. Den Prozentgehalt an Aldehyd bzw. Keton erhält man durch Multiplikation mit 20.

Über weitere Citralbestimmungen vgl. Berté (Chem. Z. **29** [1905], 805; Chem. and Drugg. **66** [1905], 682) und Romeo (Messina **1905**), welcher sich an die Methode von Sadtler anschließt.

Wir erkennen, daß sich das Citral aus den ätherischen Ölen bei vorsichtigem Arbeiten als Bisulfitverbindung, auch als Semicarbazon oder nach der Cyanessigsäuremethode gewinnen und auch regenerieren läßt; daß jedoch ein absolut quantitatives Arbeiten hierbei nicht möglich ist, liegt auf der Hand, da namentlich die der Aldehydgruppe benachbarte doppelte Bindung die vielen Nebenreaktionen veranlaßt. Aber immerhin läßt sich nach der einen oder anderen Methode reines Citral abscheiden.

Tiemann (B. **31**, 3324) empfiehlt für die Abscheidung des Citrals die Arbeitsweise, daß man es entweder nach Doebner in α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure verwandelt, oder daß man die Citrylidencyanessigsäure herstellt und dadurch das Citral annähernd quantitativ bestimmt; dagegen dürfte es sich nicht empfehlen, das Semicarbazon zur quantitativen Abschätzung heranzuziehen. Schließlich schlägt Tiemann vor, das Citral entweder mit Hilfe der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung oder mittelst des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums abzutrennen. Für die erstere Abscheidung gibt er folgendes Beispiel: 100 g rektifiziertes Lemongrasöl werden nur einmal und zwar nur wenige Minuten mit einer Auflösung von 100 g Natriumbisulfit und 25 g Eisessig in 200 Teilen Wasser geschüttelt und sodann in Eiswasser gestellt. Nach zwei Stunden wird die vollständig erstarrte Masse abgepreßt, mit Äther durchgeknetet und von neuem abgepreßt. Selbstverständlich treten hierbei Citralverluste ein. A. a. O. S. 3339 gibt alsdann Tiemann die quantitative Bestimmung des Citrals mittels des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums. 100 g rektifiziertes Lemongrasöl werden mit 350 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$) und 125 g Natriumbicarbonat (und ca. 1000 g Wasser) 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt; alsdann wird die wäßrige Lösung mit Äther ausgezogen, um nichtaldehydische Bestandteile zu entfernen. Die Sulfitlösung zersetzt man alsdann mit Natronlauge; auf diese Weise können 77,5 % Citral abgeschieden werden.

TIEMANN gibt alsdann die Resultate der verschiedenen Methoden. Es wurden erhalten:

	Cyanessigsäure-methode	Natriumbisulfit-methode	Natriumsulfit-Natrium-bicarbonatmethode
Nichtaldehydische Bestandteile	18 % citralfrei	24 % noch etwas citral-haltig	20 % noch schwach citral-haltig
Citral a) Differenz-bestimmung	82 %	76 %	80 %
Citral b) direkte Bestimmung	75,44 %	65 %	77,5 %
Citralverlust bei der direkten Bestimmung	6,56 %	11,0 %	2,5 %

Bei der Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode braucht man nicht die Befürchtung zu hegen, daß Citronellal mitbestimmt wird, da letzteres nach dieser Methode in citronellylhydrosulfonsaures Natrium übergeht, welches durch Natronlauge nicht zerlegbar ist (vgl. Citronellal). Aus obiger Zusammenstellung ist gleichzeitig zu ersehen, daß die Cyanessigsäuremethode für die Bestimmung der nichtaldehydischen Bestandteile die genauesten Resultate gibt, sowie daß sie die scharfe qualitative Kennzeichnung des Aldehyds als Citral ermöglicht, und daß man sich für die quantitative Abscheidung am besten der Natriumsulfit-Natriumbicarbonatmethode bedient.

Für die Darstellung des Citrals existieren wiederum wie beim Citronellal zwei Wege, indem man es entweder nach einer der angegebenen Methoden aus den ätherischen Ölen abscheidet oder aber, indem man es synthetisch gewinnt entweder durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Geraniol, sei es, daß man dazu reinen, durch die Chlorcalciumverbindung gereinigten Alkohol oder, daß man Fraktionen des Rosen- oder der Pelargoniumöle usw. verwendet, oder indem man es synthetisch aus der Geraniumsäure durch Destillation mit ameisensaurem Kalk herstellt. Im allgemeinen dürfte in diesem so dargestellten Citral hauptsächlich das Citral a vorhanden sein, dem wenige Prozente Citral b beigemengt sind. Die physikalischen und chemischen Abweichungen beider Citrale voneinander sind bereits angedeutet und werden später ausführlich abgehandelt werden. Die folgenden Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie das Vorkommen sind ohne Rücksicht darauf, welche Modifikation des Citrals vorliegt, gemacht worden.

Das Vorkommen in den Pflanzen nach dem verwandtschaftlichen Verhältnis der letzteren geordnet gestaltet sich folgendermaßen.

Gramineae.

Das Lemongrasöl wird aus *Andropogon citratus* D. C. gewonnen und wird besonders in Ostindien hergestellt, in neuerer Zeit auch in Westindien, Brasilien, Mexiko usw. Wie alle Andropogonöle, ist auch dieses in Europa erst in den letzten 30 Jahren in größerem Maßstabe eingeführt worden. Die Feststellung des Vorkommens des Geraniols, sowie der Aldehyde Citronellal und Citral in diesen Ölen hat ihre Anwendung in ungeahnter Weise erweitert; namentlich hat das Lemongrasöl durch seinen Gehalt an Citral die größte Ausdehnung im Verbrauch erfahren. Im

Jahre 1888 (Sch. **1888**, II, 17) wurde als Hauptbestandteil des Lemongrasöls der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ erkannt. Im Jahre 1889 u. 1890 isolierte Dodge aus demselben Öl diesen Aldehyd und gab ihm den Namen Citriodoraldehyd, obwohl Sch. u. Co. denselben bereits Citral benannt hatten. Dodge erhielt ihn schwach rechtsdrehend, obwohl reines Citral inaktiv ist, er gibt als Siedepunkt 225° an, während reines Citral zwischen 228—229° siedet. Wallach (B. **28**, 1957), sowie Tiemann und Semmler (B. **28**, 2133) beobachten im Jahre 1895 verschiedene Semicarbazone dieses Citrals. Barbier und Bouveault nehmen 1895 auf Grund dieser verschiedenen Semicarbazone mehrere Aldehyde im Citral an. Tiemann (B. **32**, 115 u. Chem. Z. **22**, 1086) weist nach, daß es sich nicht um chemisch verschiedene Aldehyde, sondern um isomere Semicarbazone handelt. Stiehl glaubt 1898 im Lemongrasöl drei verschiedene Aldehyde, wie oben angegeben, annehmen zu müssen. Sch. u. Co. (Sch. **1898**, II,66) betonen alsdann, daß der Aldehyd, welchen sie mit dem Namen Citral belegt haben, identisch ist mit dem Citriodoraldehyd Stiehls, deshalb decke sich auch das Geranial Semmlers mit letzterem. Ferner gehe auch das gewöhnliche Citral (Stiehls Citriodoraldehyd) bei geeigneter Behandlung mit Natriumbisulfit vollständig in die echte Sulfonsäureverbindung über, welche durch Alkalien nicht wieder zerlegt wird. Außerdem muß beim Erwärmen der Natriumbisulfitverbindung stets eine Abspaltung von Aldehyd stattfinden, wenn die Menge des Bisulfits zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}O + 2(NaHSO_3)$ zu gering ist, wie in den Stiehlschen Versuchen; deshalb sei das Allo-Lemonal Stiehls nicht einwandsfrei. Außerdem seien stets im Lemongrasöl Methylheptenon und Geraniol vorhanden. Wie Semmler und auch Doebner (B. **31**, 1891) später nachwiesen, besteht das Allo-Lemonal aus gleichen Teilen von Citral und nichtaldehydischen Bestandteilen. Ausgedehnte Versuche mit den Semicarbazonen und Citralidencyanessigsäuren zeigten alsdann, daß das Citral zum größten Teil aus einer einzigen Modifikation besteht; welcher aber wenige Prozente einer stereoisomeren Form beigemengt sind; beide sind inaktiv. Aus diesem Grunde siedet das Citral nicht ganz einheitlich.

Der Gehalt des Lemongrasöls an Citral ist etwas schwankend und beträgt von ca. 70—85%. In einem in Kamerun gewonnenen Öle sind von Mannich (Ber. der Pharm. Ges. **13** [1903], 86) 70% Citral nachgewiesen worden, nach der Methode von Tiemann wurden 68,2% reines Citral erhalten.

Nach Tiemann (B. **33**, 883) enthält das Lemongrasöl 73% Citral a, ca. 8% Citral b und 19% Terpene und Alkohole, nach Bertram (B. **32**, 834) kommen im Lemongrasöl 5—6% Kohlenwasserstoffe, und zwar außer Limonen bzw. Dipenten besonders Sesquiterpene, ferner Terpenalkohole sowie Ester derselben und ca. 2% Methylheptenon usw. vor.

Das Öl von *Backhousia citriodora* F. v. Müll. ist um 10—20% reicher an Citral als das Lemongrasöl (Sch. **1888**, I, 20; **1905**, I, 83 u. **1905**, II, 42.

Zingiberaceae.

Das Ingweröl (*Zingiber officinale* Roseol) wurde neuerdings von Sch. u. Co. (Sch. **1905**, II, 34) untersucht. Außer Kampfen, Phellandren und

Zingiberen wurden auch sauerstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen, und zwar Cineol, Citral, Borneol und vielleicht auch Geraniol.

Magnoliaceae.

Das Kobuschiöl wird aus den frischen Blättern und Zweigen des Kobuschibaumes (*Magnolia Kobus* D. C.) in Japan erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 0,54 %. Sch. u. Co. (Sch. **1903**, II, 81) bringen darüber folgende Angaben: Farbe hellgelb, $d_{15} = 0{,}9642$, $\alpha_D = -1^\circ 6'$, S. Z. = 1,5, E. Z. = 8,87; löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, die stark verdünnte Lösung zeigt Opaleszenz. Im Geruch ähnelt das Öl dem Sassafrasöl, so daß Safrol vermutet wird; außerdem enthält das Öl geringe Mengen Citral und andere Bestandteile.

Lauraceae.

Das Sassafrasblätteröl (*Laurus Sassafras*) wurde von Power und Kleber aus den Blättern des Sassafrasbaumes gewonnen (Pharm. Rev. **14** [1896], 103). Die zuerst übergehenden Fraktionen sind ein Gemenge von Pinen und Myrcen, außerdem kommt das Terpen Phellandren in diesem Öl vor, sowie als vierter und fünfter Kohlenwasserstoff ein Paraffin vom Smp. 58° und ein Sesquiterpen. Von sauerstoffhaltigen Körpern findet sich außer Linalool und Geraniol und deren Estern Citral, welches durch die bei 198° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert wurde.

Das japanische Zimtöl wird aus dem japanischen Zimt- oder Cassiarindenbaum (*Cinnamomum Loureirii* Nees.) gewonnen. Je nachdem die Wurzelrinde oder die Blätter und jungen Zweige mit Wasserdampf destilliert werden, erhält man verschiedene Öle; wir haben hiernach dieselbe Erscheinung wie bei einigen andern Zimtölen. Das in einer Ausbeute von etwa 0,2 % aus den Blättern und jungen Zweigen gewonnene Öl wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 100) untersucht, sie erhielten folgende Resultate. Das Öl ist von hellgelber Farbe, besitzt angenehmen an Citral und Ceylon-Zimtöl erinnernden Geruch; $d_{15} = 0{,}9005$, $\alpha_D = -8^\circ 45'$, S. Z. = 3,01, E. Z. = 18,6; l. in 2 bis 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols mit Opaleszenz, klar l. in gleichem Volumen u. m. 80 %igen Alkohols. Es sind im Öl 27 % Aldehyde vorhanden, die größtenteils aus Citral bestehen; der Nachweis geschah durch die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 199°.

In dem Öle von *Tetranthera polyantha var. citrata* Nees, gewonnen durch Destillation der Rinde dieser Pflanze, machen Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 87) die gleichzeitige Anwesenheit von Citral und Citronellal wahrscheinlich; im Blätteröl fanden sie außer Cineol ca. 30 % Citral, dagegen kein Citronellal.

Rosaceae.

Das Rosenöl, welches, wie bereits erwähnt, sehr reich an verschiedenen Bestandteilen ist, unter denen das Geraniol und Citronellol vorherrschen, war wiederholt Gegenstand der Untersuchungen auch von Sch. u. Co.; sie konnten (Sch. **1900**, II, 57) in den bei 14 mm über 100° siedenden Anteilen des deutschen Rosenöls durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung

einen Aldehyd isolieren, der als Citral identifiziert wurde; es findet sich jedoch nur in geringen Mengen im Rosenöl.

Rutaceae.

Der charakteristische Geruch, welcher vielen Citrusölen eigentümlich ist, rührt zum Teil vom Citral her; der Grund für die Verschiedenheit des Geruchs der einzelnen Öle dieses Genus ist in anderen aldehydischen Bestandteilen z. B. im Decylaldehyd zu suchen, außerdem dürften alkoholische und esterartige Bestandteile, wie der Nonylalkohol, vielfach modifizierend auf den Geruch einwirken.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso), von welchem der Aldehyd Citral seinen Namen erhalten hat, finden sich ca. $^9/_{10}$ Kohlenwasserstoffe, welche hauptsächlich aus d-Limonen bestehen. Die Erkenntnis dieses Vorkommens des Kohlenwasserstoffs datiert weit zurück, man nannte ihn früher auch Citren; Phellandren, Pinen, Kampfen und ein Sesquiterpen finden sich ebenfalls im Citronenöl. Jedoch wurde der charakteristische sauerstoffhaltige Bestandteil, das Citral, dem das Öl seinen Geruch verdankt, erst von Bertram im Jahre 1888 (Sch. **1888**, II, 17) aufgefunden; dieses Citral findet sich zu ca. 7 %, wahrheinlich aber in noch geringerer Menge in dem Öl. Obwohl Semmler 1891 die Identität dieses Aldehyds mit dem durch Oxydation des Geraniols erhaltenen Geranial nachwies, dauerte es noch längere Zeit, bis die Identität dieser Aldehyde allgemein angenommen wurde; Doebner hatte 1894 ebenfalls durch Darstellung des ersten kristallinischen Produkts mit charakteristischem Schmelzpunkt aus dem Citral, der Citryl-Naphtocinchoninsäure, die Identität beider Aldehyde erhärtet. Die weiteren Angaben über Citral a und b siehe oben. Doebner wies auch das Vorkommen des Citronellals im Citronenöl nach. Die zahlreichen anderen Verbindungen, die sich im Citronenöl finden, sind bereits angegeben (vgl. Sch. **1903**, II, 25); ebenso muß betreff der Bestimmung des Citrals auf die unter Isolierung desselben angegebenen Daten verwiesen werden.

In neuerer Zeit wurden (Bericht von Roure-Bertrand Fils, Grasse, Oktober **1904**, 35) die ätherischen Öle aus den Zweigen und Blättern des Citronenbaumes (*Citrus Limonum* Risso) und der süßen Orange (*Citrus aurantium* Risso) untersucht; in ersterem wurde das Citral zu 24 %, in letzterem zu 4 % festgesetzt; außerdem wurden Ester, Alkohole — besonders Geraniol (Sdp.$_{10}$ = 110°) —, sowie d-Kampfen und Limonen, ev. Linalool aufgefunden.

Im Cedroöl (*Citrus medica* Risso) wurde von Sch. (**1895**, II, 18) ebenfalls Citral nachgewiesen. Das Volumgewicht des Öles betrug bei 15° = 0,871, Pol. bei 18° = +67° 8′; die Hauptmenge ließ sich bei 177 bis 220° überdestillieren. Durch Kochen des Öles mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin und Brenztraubensäure erhielten sie bei 197—200° schmelzende Kristallblättchen der α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure. — Das Cedroöl wird häufig verfälscht. — Eine zweite Untersuchung eines Cedro-Öles liegt von Burgess vor (The Anal. **26** [1901], 260), er findet folgende Daten d_{15} = 0,8513, $[\alpha]_D$ = +80° 13′;

$n_{D_{20}} = 1{,}4750$. 92 % gingen unter 10 mm Druck bei 60—64° über, die hauptsächlich Limonen enthielten ($\alpha_D = +89°$); der Anteil Sdp.$_{10}$ = 64—85° erwies sich als citralhaltig, indem mit Cyanessigsäure die bei 120—121° erschmelzende Citryliden-Cyanessigsäure erhalten wurde. BURGESS ermittelt den Citralgehalt nach der Bisulfitmethode zu 6 %, nach der Hydroxylaminmethode zu 5,7 %. Außerdem wurde eine wahrscheinlich mit Citrapten identische, bei 145° schmelzende Substanz gefunden. GULLI (The Chem. and Drugg. **60** [1902], 19) beschäftigt sich ebenfalls mit einem reinen Cedroöl, er findet $d = 0{,}8706$ und $\alpha_D = +67°$ (vgl. hierzu auch SCH. **1902**, I, 21).

Das Limettöl kommt als westindisches Limettöl (*Citrus medica* L. *var. acida* Brandis) und als italienisches Limettöl (*Citrus Limetta* Risso) in den Handel; beide sind in ihrer Zusammensetzung verschieden; der wichtigste Bestandteil des ersteren ist Citral (vgl. GILDEMEISTER, Ar. **233**[1895], 174), jedoch ist das Öl in seiner Zusammensetzung verschieden, je nachdem es durch Pressung oder durch Wasserdampfdestillation gewonnen ist.

Das Mandarinenöl (*Citrus madurensis* Loureiro) ist verschiedentlich untersucht worden, so von GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **235** [1897], 583) und von DE LUCA (C. r. **45** [1857], 904). Siedet man die Terpene bis 177° ab und schüttelt den Rückstand mit Bisulfit, so erhält man eine kristallinische Doppelverbindung. Wird diese zersetzt, so resultiert ein Öl, das mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin kondensiert eine Naphtocinchoninsäure liefert, jedoch ist deren Schmelzpunkt nicht konstant, indem er zwischen 197 und 222° schwankt. Der Schmelzpunkt der Citrylnaphtocinchoninsäure liegt bei 198°, jener der Citronellylnaphtocinchoninsäure bei 225°. Weitere Versuche über die Anwesenheit des Citrals und Citronellals müssen demnach noch angestellt werden.

Ob das Citral im Pomeranzenöl vorkommt, ist zweifelhaft.

Außer in dem Genus Citrus findet sich Citral auch im japanischen Pfefferöl (*Xanthoxylon piperitum* D. C), ebenfalls einer zu den Rutaceen gehörige Pflanzenspezies. Die Früchte geben mit Wasserdampf destilliert ca. 3,16 % eines im Geruch angenehmen, an Citronen erinnernden Öles, $d = 0{,}973$, Sdp. 160—230°. Bereits STENHOUSE (A. **104** [1857], 236) untersuchte dies Öl, isolierte einen Kohlenwasserstoff und einen kristallinischen Körper $C_{10}H_6O_4$. Als Hauptbestandteil wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1890**, II, 49) das Citral festgestellt.

Myrtaceae.

Die Familie der Myrtaceen enthält Pflanzenspezies, deren ätherisches Öl zum Teil sehr reich an Citral ist. Im Jahre 1904 untersuchten SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 98) ein Öl, welches unter dem Namen May-oil aus Portoriko stammte und aus *Calyptranthes paniculata* Ruiz et Pav. destilliert war. Es zeigte einen dem des Lemongrasöls sehr ähnlichen Geruch, $d_{15} = 0{,}9509$, Pol. = $-1° 52'$; in 80 %igem Alkohol sehr leicht dagegen in 70 %igem unvollkommen löslich. Das Öl enthält 62,5 % Citral

Auch im Bayöl (*Myrcia* und *Pimenta* spec.) wurde das Citral nach-

gewiesen. Power und Kleber (Pharm. Rundsch. N. Y. **13** [1895], 60) konstatierten außer Eugenol, Myrcen, Chavikol, Methyleugenol, Methylchavikol und Phellandren auch Citral, indem sie das Öl von den Phenolen und Terpenen befreiten und alsdann mit Natriumbisulfitlösung schüttelten. Es wurde eine feste Bisulfitverbindung erhalten, nach deren Zersetzung Citral in Form der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure nachgewiesen wurde.

Das Pimentöl (*Pimenta officinalis* Lindl.) enthält in den Früchten sowie in den Blättern ätherische Öle, welche voneinander verschieden sind. — Sch. u. Co. (Sch. **1896**, II, 77) untersuchten ein Öl, welches aus einer *Pimenta* spec. gewonnen war, die jedoch botanisch nicht genau festgestellt werden konnte; es bildete eine gelbe, stark nach Citronen riechende Flüssigkeit, $d_{25} = 0{,}882$, Pol. im 100 mm-Rohr bei $25^0 = -0^0\,37'$. Citral wurde nachgewiesen durch die Citryl-β-Naphtocinchoninsäure.

Wiederholt hatten wir Gelegenheit festzustellen, daß sich in dem Genus *Eucalyptus* und in den diesem nahe verwandten Geschlechtern sehr viele Spezies finden, welche durch großen Reichtum an ätherischem Öl ausgezeichnet sind. Wir konnten alle diese Öle in vier Gruppen einteilen, 1. in die Cineol- 2. Citronellal-, 3. Citral-haltigen Öle, 4. in die menthonartig riechende Gruppe. Die uns an dieser Stelle interessierende dritte Gruppe enthält nur wenige Öle, aber in diesen findet sich das Citral in solchen Mengen, daß sie sich zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Aldehyds entwickelt haben.

Nachdem bis zum Jahre 1888 im Citronenöl und in verwandten Ölen derselbe citronenähnlich riechende Körper vermutet war, gelang es Bertram (Sch. **1888**, I, 19) in einigen frisch importierten Ölen, so in denjenigen von *Eucalyptus Staigeriana* F. v. Müll., einen Körper von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ aufzufinden, der sich durch starken Citronengeruch auszeichnete. Die Blätter dieses Baumes geben 2,75—3,36 % eines angenehm und intensiv nach Citronen und Verbena riechenden Öles, $d = 0{,}880$—$0{,}901$, Sdp. = 170—230°.

Ebenso konnte Bertram gleichzeitig in der nahe verwandten *Backhousia citriodora* F. v. Müll. als Hauptbestandteil Citral nachweisen. Im nächsten Bericht (Sch. **1888**, II, 17) wurde alsdann der Aldehyd weiter untersucht, er wurde gleichzeitig im Lemongrasöl, Citronenöl und in dem Öl der Citronellfrüchte nachgewiesen und für ihn der Name Citral vorgeschlagen. Die Blätter von *Backh. citr.* liefern ca. 4 % ätherisches Öl, welches fast ausschließlich aus Citral zu bestehen scheint, $d = 0{,}900$, Sdp. 223—233°. — Außerdem wurde Citral, wenn auch in geringen Mengen, im Öle von *Eucalyptus patentinervis* (Journ. and Proceed. of the Roy. Soc. of New. South Wales **34** [1900], 72) von Smith konstatiert, welcher es durch Darstellung der α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifizierte.

Ferner gelang es Baker (Proceed Linn. Soc. of N. S. Wales (**1900**), II, 303) in den höher siedenden Anteilen des Öles von *Eucalyptus vitrea* Citral nachzuweisen; das Öl war in einer Ausbeute von 1,48 % gewonnen worden, es enthält außerdem viel Phellandren und bis zu 26 % Cineol, $d_{15} = 0{,}886$, $[\alpha]_D = -33{,}92°$.

Labiatae.

Durch den der Verbenapflanze (*Verbena triphylla* L.) sehr ähnlichen Geruch war man zuerst mit bewogen worden, nach einem Ersatz für das aus dieser Pflanze hergestellte teure Öl sich anderweitig umzusehen und war dadurch auf gewisse Eucalyptusöle usw. aufmerksam geworden. In der Tat hat es sich nun auch herausgestellt, daß in ihnen allen derselbe Körper, nämlich das Citral, vorhanden ist und ihnen den charakteristischen Geruch verleiht. Das Öl findet sich in *Verb. triph.* nur in geringen Mengen (0,09 %). Sch. u. Co. konnten darin 35 % Aldehyd nachweisen, welcher durch die bei 195—197° schmelzende α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure identifiziert wurde; das Öl selbst hatte $d = 0{,}900$, $\alpha_D = -12°\ 38'$. Ein anderes Öl (Chem. and Drugg. **50** [1897], 218) zeigte 0,902, $\alpha_D = -12{,}7°$ und enthielt 28 % Aldehyde. Umney (Pharm. Journ. London **57** [1896], 257) untersuchte ein in Australien wahrscheinlich aus *Verb. triph.* destilliertes Öl, welches 74 % Citral enthielt. Barbier (Bl. III, **21** [1899], 635) untersuchte ebenfalls Verbenaöl, stellte 65—70 % Aldehyd fest, welcher zwar dieselben Abbauprodukte wie Citral und das Semicarbazon des Citrals b vom Smp. 171° lieferte, dessen Oxim jedoch verschieden von dem des Citrals sein soll (Lippial). Kerschbaum (B. **33** [1900], 885) unterwirft ein französisches Verbenaöl im Laboratorium von Haarmann und Reimer der Untersuchung; er ist der Ansicht, daß das Oxim Barbiers ev. noch Beimengungen anderer Körper enthalten kann. Um den Aldehyd abzuscheiden, verfährt er nach der von Tiemann gegebenen Methode, daß er 500 g des Öles mit 900 g Natriumsulfit, 350 g Bicarbonat und 2500 g Wasser 2 Tage auf der Maschine schüttelt; durch Zersetzung der Sulfitlösung mit Natronlauge werden nach dem Ausäthern 120 g Aldehyd erhalten, Sdp.$_{15}$ = 111—113°, $d_{20} = 0{,}888$, $n_D = 1{,}48809$, $\alpha_D = \pm 0°$; Smp. des Semicarbazons zuerst 135—140°, ließ sich aber bis auf 171° erhöhen. Die Trennung von Citral a und b wurde vorgenommen, indem 30 g des Aldehyds mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt, darauf schnell ausgeäthert wurden. In den Äther gingen 7 g Citral b, welches ein Semicarbazon vom Smp. 171° lieferte. Beim Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung wurden quantitativ 33 g Cyanessigsäureverbindung des Citrals a vom Smp. 122° erhalten. Demnach waren im französischen Verbenaöl 26 % Citral und 74 % Terpene und Alkohole; das Citral selbst enthält neben Citral a 17—20 % Citral b. Dieselben Verhältnisse wurden ermittelt beim Citral, welches durch die feste Bisulfitverbindung hindurch aus dem Verbenaöl abgeschieden wurde, so daß demnach eine Umlagerung des Citrals nicht stattfindet. Gleichzeitig untersuchte Kerschbaum spanisches Verbenaöl, aus welchem er 13 % Citral (davon 16—20 % Citral b), 1 % Verbenon und 86 % Alkohole und Terpene nachwies.

Alsdann liegt eine Untersuchung über Grasser Verbenaöl von Theulier vor. Er konstatierte einen paraffinartigen Kohlenwasserstoff vom Smp. 62,5°, 20,8 % Citral, ferner l-Limonen, Geraniol und wahrscheinlich ein linksdrehendes Sesquiterpen (Bl. III, **27** [1902], 1113).

In einer zweiten Labiate, und zwar im Öl von *Monarda citriodora* konnte BRANDEL Citral nachweisen (vgl. SCH. **1904**, II, 59). Das getrocknete Kraut lieferte 1 % Öl, $d_{20} = 0{,}9437$, welches zu 65 % aus Phenolen bestand, unter denen Carvacrol und Hydrothymochinon nachgewiesen wurden, ferner ev. Cymol und 1,2 % Citral, das nach dem SADTLERschen Verfahren ermittelt wurde.

Im Melissenöl (*Melissa officinalis* L.) und zwar in einem Öl aus getrockneten Blättern konnten SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 37), Citral nachweisen, indem sie die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198° erhielten. Später (SCH. **1895**, II, 58) wurde frisches Kraut der Melisse der Wasserdampfdestillation unterworfen, und zwar das frische Kraut der im Beginn der Blüte stehenden und dasjenige der sich in voller Blüte befindlichen Pflanze. Bei der Herstellung der Naphtocinchoninsäuren aus diesen Ölen wurde zwar ein Smp. von 208—225° erhalten, jedoch dürfte man hiernach die Gegenwart von Citral und Citronellal annehmen.

Die sogenannten Citronellfrüchte (*Tetranthera citrata*), welche kleine braune Beeren von Erbsengröße bilden, zeichnen sich durch einen starken citronen- und verbenaartigen Geruch aus. In Holländisch-Indien wird daraus ein ätherisches Öl hergestellt und gegen verschiedene Krankheiten angewandt. Der Gehalt an Öl ist ein sehr großer, nach SCH. u. Co. (SCH. **1888**, II, 44) beträgt er $5^1/_2$ %; $d = 0{,}980$, Sdp. 180—240°; es enthält ein Terpen und Citral. —

Nach diesen Mitteilungen über das Vorkommen des Citrals in den ätherischen Ölen sind besonders reich an diesem Aldehyd die Gramineen, *Andropogon citratus* (Lemongrasöl), ferner die Myrtaceen, *Eucalyptus* und *Backhousia* spec., auch *Calyptranthes paniculata*, ferner das Blätteröl der Lauracee *Cinnamomum Loureirii* und die Labiate *Verbena triphylla*. In allen anderen Ölen tritt das Citral mehr oder weniger zurück, selbst das Citronenöl enthält höchstens 7 % von diesem Aldehyd, andere Citrusöle noch weniger. Im übrigen beschränkt sich das prozentische Vorkommen des Citrals in vielen Ölen auf ganz geringe Bruchteile desselben. Wir machen auch beim Vorkommen des Citrals die Beobachtung, daß es sich häufig vergesellschaftet mit anderen olefinischen Kampferarten, Aldehyden oder Alkoholen, findet oder aber doch in solchen Pflanzen hauptsächlich vorkommt, in deren nahen Verwandten derartige olefinische Verbindungen angetroffen werden; ich habe hierbei besonders die Andropogon- und Eucalyptusöle im Auge. — Zweifellos ist jedoch das Citral noch weiter verbreitet, als wie es bisher aufgefunden werden konnte; vielfach dürfte der angenehme citronen- und verbenaartige Geruch vieler Blätter, Rinden, Blüten usw. durch den Gehalt an Citral, wenn es auch nur in geringen Mengen zugegen sein sollte, bedingt sein.

Physik. Eig. des Citrals. SCH. u. Co. (SCH. **1888**, II, 17) geben den ersten Siedepunkt für ungereinigtes Citral aus *Backhousia citriodora* zu 222—227° an. DODGE (a. a. O.) isoliert das Citral 1889 bzw. 1890 aus dem Lemongrasöl durch die Bisulfitverbindung hindurch, erhält einen Sdp. 225°, gibt an, daß es im 1 dcm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtstrahls

um 1° 30′ nach rechts dreht, er ist jedoch der Meinung, daß diese Drehung von Beimengungen herrühre.

Sch. u. Co. (Sch. **1890**, II, 51) sprechen sich für die Identität des Citrals aus Citronen- und Lemongrasöl, den Eucalyptusölen und dem Öl der Citronellfrüchte aus, sie finden $Sdp._{16} = 116°$, bei gewöhnlichem Druck 228—229°, $d_{15} = 0{,}899$. Semmler findet (B. **24**, 201) für das von ihm synthetisch hergestellte Citral (Geranial): Sdp. 224—228°, $Sdp._{12} = 110—112°$, $d_{15} = 0{,}8972$, optisch inaktiv; auch Sch. u. Co. geben optische Inaktivität an.

Tiemann und Semmler bestimmen die physikalischen Daten (B. **26**, 2708) für Citral nochmals, welches aus der Natriumbisulfitverbindung des Citronen- und Lemongrasöls hergestellt war, wobei sie finden: $Sdp._{12} = 110—112°$, $Sdp._{21} = 117—119°$, $Sdp._{23} = 120—122°$, $d_{15} = 0{,}8972$, $d_{22} = 0{,}8844$, $n_{D_{15}} = 1{,}4931$, $n_{D_{22}} = 1{,}4886$.

1892 erhalten Semmler und Tiemann aus Lavendel- und Bergamottöl Linalool, welches ihnen wie das gewöhnliche Linalool durch Oxydation einen dem Citral ähnlichen Aldehyd liefert. Bertram und Walbaum untersuchen gleichzeitig diesen Aldehyd etwas näher und stellen für das Citral des Handels fest: $Sdp._{10} = 105—107°$, $d_{15} = 0{,}899$, $n_D = 1{,}489$; für Citral aus Linalool erhalten sie: $Sdp._{10} = 105—107°$, $d_{15} = 0{,}898$, $n_D = 1{,}495$. Beide Citrale sind optisch inaktiv (J. pr. II, **45**, 600).

Barbier (Bl. III, **9**, 802) oxydiert 1893 ebenfalls Linalool (Licareol) und findet für Citral $Sdp._{20} = 118—120°$, unter Atmosphärendruck Sdp. 224 bis 226°, $d_0 = 0{,}9119$. —

Oxydiert man das Rhodinol bzw. Reuniol, so erhält man Gemische von Citral und Citronellal, da jene Präparate ein Gemenge von Geraniol und Citronellol sind; die physikalischen Daten dieser Aldehyde müssen demnach das arithmetische Mittel der Komponenten sein. Etwas Ähnliches gilt vom Licarhodol; dieses Gemenge von Alkoholen (Geraniol + Terpineol) liefert bei der Oxydation mit Chromsäure hauptsächlich Citral, so daß die physikalischen Daten des Licarhodals jenen des Citrals sehr ähnlich sind, da aber diesem Citral gleichzeitig Ketone usw. beigemengt sind, so ändern sich diese Daten etwas. —

Über die Molekularrefraktion finden wir bei Tiemann und Semmler (B. **26**, 2710), daß sie zu 49,24 und 49,32 erhalten wurde, während sich für $C_{10}H_{16}O|''$ 47,53 berechnet. Schon früher hatte Semmler (B. **24**, 201) 48,56 gefunden, während er für $C_{10}H_{16}O|''$ 47,65 berechnete. In beiden Fällen sehen wir demnach, daß die gefundene Molekularrefraktion der berechneten gegenüber ein bedeutendes Plus aufweist. Diese Erscheinung erklärt sich aus dem sehr hohen Dispersionsvermögen des Citrals. Die von Brühl berechneten Atomrefraktionszahlen sind aus Molekülen hergeleitet, welche nur geringes Dispersionsvermögen besitzen. Wir müßten demnach eigentlich für die Atomrefraktionen derartiger Verbindungen andere Werte einsetzen; jedoch kann ein Fehlschluß in bezug auf Konstitutionsfragen nicht erfolgen, wenn wir bei diesen Verbindungen beachten, daß ihre berechnete Molekularrefraktion stets eine kleinere sein muß, als

die gefundene, und daß z. B. in einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ niemals mehr wie zwei doppelte Bindungen vorkommen können (vgl. allgemeinen Teil unter Molekularrefraktion S. 64).

Für das Citral aus dem Verbenaöl erhält KERSCHBAUM (B. **33**, 886) $Sdp._{15} = 111—113^0$, $d_{20} = 0{,}888$, $n_D = 1{,}48809$, $\alpha_D = \pm 0^0$.

Über die physikalischen Daten der von STIEHL, sowie von BARBIER und BOUVEAULT angenommenen isomeren Aldehyde, welche sie durch verschiedene Reaktionen abgeschieden zu haben glaubten, s. oben unter Isolierung und Abscheidung des Citrals.

Für Citral a fand TIEMANN (B. **32**, 117) $Sdp._{20} = 118—119^0$, $d_{20} = 0{,}8898$, $n_D = 1{,}4891$; dagegen für Citral b: $Sdp._{20} = 117—118^0$, $d_{20} = 0{,}8888$, $n_D = 1{,}4895$. In einer zweiten Abhandlung (B. **33**, 880) werden nochmals die Konstanten bestimmt, Citral b: $Sdp._{12} = 102$ bis 104^0, $d_{19} = 0{,}888$, $n_D = 1{,}49001$, $\alpha_D = \pm 0$. Auch BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **121**, 1159) konstatieren, daß aus den niedriger siedenden Anteilen ein Citral isoliert wird, welches ein Semicarbazon vom Smp. 171^0 gibt, das also wohl aus Citral b bestanden hat. — SCH. u. Co. (SCH. **1899**, I, 72) finden für Citral aus saurem Natriumbisulfit dargestellt: $Sdp._{12} = 110—111^0$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{15}} = 1{,}49015$, $d_{15} = 0{,}8932$, für Citral aus der alkalischen Hydrosulfonsäurelösung dargestellt: $Sdp._{12} = 110—111^0$, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{15}} = 1{,}49015$, $d_{15} = 0{,}8930$.

TIEMANN (B. **31**, 3312) stellt die normale Natriumbisulfitverbindung des Citrals her und isoliert das Citral daraus; er findet $Sdp._{20} = 117$ bis 120^0, $d_{16.5} = 0{,}8917$, $d_{20} = 0{,}889$, $n_{D_{20}} = 1{,}4884$, und (B. **32**, 832) $Sdp._{12} = 110—111^0$, $d_{15} = 0{,}8930$ und $n_D = 1{,}49015$.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Citrals ist zu bemerken, daß ERDMANN (J. pr. II, **61**, 227) konstatiert, daß Citral in flüssiger Luft löslich ist.

Chem. Eig. des Citrals. Die eigentümliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül des Citrals, seine Aldehydnatur und die beiden doppelten Bindungen bewirken die vielseitigen Reaktionen dieses Moleküls. Die aldehydische Natur bedingt eine ganze Anzahl von Derivaten: es resultieren Reduktionsprodukte, Oxydationsprodukte, alsdann zahlreiche Umsetzungen mit Ammoniakabkömmlingen wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw. Schließlich verursachen die beiden doppelten Bindungen einmal sowohl die Anlagerungsfähigkeit von Elementen, wie Radikalen an dieselben, alsdann sind wir imstande mit Hilfe dieser doppelten Bindungen Ringschlüsse auszuführen, so daß wir zu einer dem olefinischen Citral vollkommen isomeren Cyklocitralreihe kommen. Die Mannigfaltigkeit der bei allen diesen Reaktionen entstehenden Derivate ist demnach eine äußerst große.

Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Reduktionsmitteln gegenüber ist das Citral, wenn in alkalischer Lösung gearbeitet wird, äußerst empfindlich, eine Erscheinung, die uns auch bei dem Aldehyd Citronellal entgegentritt; durch die anwesenden Alkalien wird die Aldehydgruppe sehr leicht polymerisiert, so daß hochmolekulare Verbindungen entstehen, teilweise Verharzung eintritt.

Um diesem Übelstande vorzubeugen, verfährt TIEMANN (B. **31**, 828) ähnlich wie beim Citronellal, indem er das Citral in Alkohol löst und die Lösung durch Eisessig stets schwach sauer hält, als Reduktionsmittel wendet er Natriumamalgam an. Würde die Reaktion alkalisch bleiben, so tritt außer Verharzung auch Spaltung des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd ein. Aus diesem Grunde wird die Abtrennung etwa unveränderten Citrals von dem gebildeten Geraniol bewirkt, indem man mit Alkalilauge erhitzt. Am besten destilliert man mit Wasserdampf ab, verwirft die zuerst übergehenden Anteile und äthert später aus. Die Reindarstellung des Geraniols erfolgt alsdann am besten durch die Chlorcalciumverbindung hindurch oder aber auch, indem man die Geranylphtalestersäure darstellt (vgl. Geraniol).

Betrachten wir die Formel des Geraniols, so läßt sie analog derjenigen des Citrals zwei physikalische Isomere voraussehen Es ist jedoch bisher nicht festgestellt, ob bei der Reduktion des Rohcitrals die eine oder andere Form besonders entsteht; es liegen ferner keine exakteren Versuche vor über die Reduktion des Citrals a oder Citrals b, ob hierbei isomere Geraniole a und b entstehen. Genau so, wie sich Semicarbazone und Cyanessigsäurederivate von Citral a und Citral b durch ihre Schmelzpunkte usw. unterscheiden, so sollten auch die verschiedenen Geraniole in ihren Derivaten ähnliche Unterschiede zeigen. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen scheint es allerdings, als ob der Siedepunkt des Geraniols konstanter ist als jener des Citrals, so daß wir es bei ersterem wohl hauptsächlich nur mit einer Form zu tun haben.

VERLEY (Bl. III, **21**, 412) studiert im Jahre 1899 die Einwirkung reduzierender Agentien auf Citral, um ev. isomere Geraniole, wie oben angedeutet, zu erhalten. Er findet, daß die Reduktion zum Geraniol sich durch kein Reduktionsmittel glatt ausführen läßt. Das entstehende Geraniol gab stets bei der Oxydation dasselbe Citral wie jenes des Lemongrasöls. Bei der Reduktion von Citral in Eisessig, Alkohol und Wasser durch Zinkstaub gelang es VERLEY ein

Pinakon des Citrals $C_{20}H_{34}O_2 =$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Sdp.$_{15}$ = 203—205° zu erhalten.

Die weitere Reduktion des Citrals einerseits zum Dihydrocitral = Citronellal, anderseits zum Tetrahydrogeranial = Dihydrocitronellal oder aber auch zu den zugehörigen Alkoholen, zum Dihydrogeraniol = Citronellol bzw. zum Tetrahydrogeraniol = Dihydrocitronellol ist bisher weniger durch Reduktion des Citrals bzw. Geraniols bewirkt worden, sondern alle diese Reduktionsprodukte erhält man auf Umwegen. So ist das Dihydrogeranial = Citronellal aus dem Citral zu gewinnen, indem man dieses zunächst zur zugehörigen Säure, der Geraniumsäure, oxydiert, alsdann aus letzterer durch Reduktion die Dihydrogeraniumsäure = Citronellsäure herstellt und deren Barytsalz mit ameisensaurem Baryum destilliert, wobei

sich Citronellal bildet. Das Dihydrogeraniol = Citronellol kann man ebenfalls aus der Geraniumsäure gewinnen, indem man letztere verestert und den Ester nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc reduziert. Das Tetrahydrogeraniol $C_{10}H_{22}O$ ist aus dem Citral direkt bisher nicht gewonnen worden, sondern mußte auf synthetischem Wege von Bouveault und Blanc (Bl. III, **31** [1904], 1208) durch Reduktion aus dem β-Isohexylcrotonsäureester synthetisch hergestellt werden. Haller und Martini (C. r. **140** [1905], 1298) reduzierten Citronellol zu Dihydrocitronellol (Sdp.$_{15}$ = 109—111°).

Die vollständige Reduktion des Citrals $C_{10}H_{16}O$ zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ läßt sich durch alkalische Reduktionsmittel nicht ausführen, sondern man muß, um diese Körper zu gewinnen, schon sehr stark saure Reduktionsmittel anwenden, am besten dürfte sich noch Jodwasserstoffsäure und Phosphor eignen; aber die Ausbeute ist an diesem Kohlenwasserstoff eine sehr schlechte, da Jodwasserstoff eine Nebenreaktion bewirkt, die darin besteht, daß Ringschluß zum Cymol eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, um obigen Kohlenwasserstoff zu erhalten, nicht vom Citral, sondern vom Geraniol bzw. Citronellol auszugehen.

Tetrabromcitral $C_{10}H_{16}OBr_4$. Semmler (B. **24**, 202) stellt 1891 dieses Tetrabromid dar, indem er das Citral in Eisessig löst, alsdann die für 4 Atome berechnete Menge Brom hinzusetzt. Gießt man alsdann in Wasser, so scheidet sich zunächst ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes Öl ab, welches sich jedoch sehr bald dunkler färbt, indem unter Entwicklung von großen Mengen Bromwasserstoff Zersetzung eintritt. In kristallinischem Zustande konnte es nicht erhalten werden.

Chlor wirkt ähnlich, nur noch heftiger als Brom, auf das Citral ein; es gelang nicht, auch nur einigermaßen einheitliche Produkte zu erhalten.

Jod wird von Citral absorbiert, und zwar die den beiden doppelten Bindungen ungefähr entsprechenden Mengen.

Die Halogenwasserstoffsäuren wirken verschieden, je nachdem man sie trocken und in einem indifferenten Lösungsmittel zur Reaktion gelangen läßt, oder indem man wäßrige Lösungen anwendet. In trocknem Zustande wird Halogenwasserstoff vom Citral entsprechend den beiden doppelten Bindungen absorbiert; aber auch die Aldehydgruppe wird angegriffen. Die Umsetzungen mit den Halogenwasserstoffsäuren gestalten sich demnach sehr kompliziert; waren schon die Einwirkungsprodukte derselben auf Geraniol recht zusammengesetzter Art, so ist dies beim Citral noch viel mehr der Fall, so daß es nicht gelingt, wohl charakterisierte Anlagerungsprodukte zu isolieren. Die Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren ist im wesentlichen analog jener anderer Säuren, wie der Schwefel-, Phosphorsäure und starker organischer Säuren, indem einmal Wasser abgespalten wird und Ringschluß zum Cymol eintritt, anderseits ebenfalls Ringschluß erfolgt, aber zwischen zwei andern Kohlenstoffatomen, so daß die Aldehydgruppe intakt bleibt. Aus diesem Grunde werden alle diese Umsetzungen, also auch die Wasseranlagerung usw., bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Citral Berücksichtigung finden.

Die Oxydationen des Citrals gestalten sich, wie beim Citronellal, je nach dem Oxydationsmittel verschieden. Freier atmosphärischer Sauerstoff wirkt wie auf alle Aldehyde oxydierend ein, so daß Säuren entstehen, außerdem aber auch Verharzungen statthaben. Energischer oxydiert Ozon; HARRIES (B. **36**, 1933) läßt Ozon auf Citral reagieren, um ev. die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob sich im Citral analog dem Citronellal eine limonenartige doppelte Bindung befindet, oder ob die von TIEMANN und SEMMLER angenommene Terpinolenformel die richtige ist; bei der Oxydation mit Ozon sollte sich im letzteren Falle Pentanonal, der Aldehyd der Lävulinsäure bilden; HARRIES erhielt diesen Ketoaldehyd, wenn auch nur in geringer Ausbeute, daneben scheinen noch ein anderer Ketoaldehyd oder Dialdehyd zu entstehen.

Lassen wir die Oxydation mit naszierenden Hydroxylgruppen vor sich gehen, mit Salpetersäure, Silberoxyd, Chromsäure oder Kaliumpermanganat, so tritt sehr schnell Reduktion des Oxydationsmittels ein, indem das Citral zum Teil weitgehend oxydiert wird. Salpetersäure hat man als Oxydationsmittel alsbald ausgeschaltet, da die Einwirkung eine zu heftige ist, da man ferner erkannte, daß wegen der invertierenden Eigenschaften der Salpetersäure die erhaltenen Oxydationsprodukte nicht dem Citral direkt zukommen, sondern den Invertierungsprodukten desselben.

Die Oxydation mit Silberoxyd, Chromsäure und Kaliumpermanganat verläuft ganz verschieden; es treten auch hier dieselben Erscheinungen ein wie beim Citronellal. Um die Natur des Geraniols bzw. des durch Oxydation desselben erhaltenen Geranials festzustellen, mußte von SEMMLER (B. **23**, 3556) im Jahre 1890 ein Oxydationsmittel gesucht werden, welches einmal die doppelten Bindungen des Citrals intakt ließ, anderseits aber auch jede invertierende Nebenwirkung ausschloß. Salpetersäure erwies sich als ganz ungeeignet, ebenso Kaliumpermanganat; auch die Chromsäure konnte kein eindeutiges Resultat geben. SEMMLER griff deshalb zum ammoniakalischen Silberoxyd. Das letztere greift nur die Aldehydgruppe an und läßt die doppelten Bindungen intakt, Invertierungen sind dabei ebenfalls nicht zu befürchten. Es gelang die

Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{:}CH\cdot COOH$

auf diese Weise darzustellen: 6 g Aldehyd werden mit 500 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, 13,5 g Silbernitrat durch Barytwasser gefällt usw. Das Silberoxyd wird in Ammoniak gelöst und diese Lösung zur Ölemulsion unter gutem Umschütteln hinzugesetzt. Es wird mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Soda ausgezogen, um die Säure in wäßrige Lösung zu bringen. Aus letzterer wird sie abermals durch eine anorganische Säure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, der Äther abgesiedet und die Säure im Vakuum destilliert. Das Silbersalz ist ein ziemlich lichtbeständiges weißes Pulver. Durch diese Säure $C_{10}H_{16}O_2$ war die Aldehydnatur des Citrals, sowie die primäre Alkoholnatur des Geraniols außer Zweifel gesetzt. Die weiteren Eigenschaften der Geraniumsäure

werden an der durch Verseifung des Nitrils erhaltenen Säure festgestellt, da das letztere Verfahren die Geraniumsäure leichter gewinnen läßt. Die von anderen Forschern mit Silberoxyd usw. aus dem Citral erhaltenen Säuren von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$ haben sich als identisch mit der von SEMMLER erhaltenen erwiesen, so diejenige von ECKART (B. **24**, 4209) aus dem Rosenöl, sowie diejenige von BARBIER (C. r. **116**, 1460).

TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2717) gewannen die Geraniumsäure, indem sie zuerst aus dem Aldehyd das Oxim, alsdann das Nitril, aus letzterem durch Verseifen die Säure darstellten. Bei dieser Verseifung tritt nun keineswegs quantitativ die Säure allein auf, sondern es findet nebenher eine Spaltung unter Bildung von Methylheptenol (vgl. dasselbe) statt. Man verseift am besten mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, destilliert mit Wasserdämpfen ab, säuert die alkalische Lösung an und äthert aus. Der Äther hinterläßt beim Abdestillieren ein Öl, welches man unter Umständen zur weiteren Reinigung nochmals in Äther löst, den Äther alsdann mit Soda auszieht usw. Die Geraniumsäure läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren; farbloses Öl, besitzt den Geruch der höheren Fettsäuren, ll. in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Sdp.$_{13}$ = 153°, d_{20} = 0,964, n_D = 1,4797, M.R. = 49,47, ber. $C_{10}H_{16}O_2$ = 49,35. Wir erkennen, wie sich die gefundene Molekularrefraktion mit der berechneten deckt, so daß wir hier nicht mehr die Differenzen haben wie beim Citral; der Einfluß der Carboxylgruppe neben einer doppelten Bindung ist demnach bei weitem nicht von so großem Einfluß auf die Dispersion, wie der einer der doppelten Bindung benachbart stehenden Keto-, besonders aber Aldehydgruppe, da ja die Anomalie in den Molekularrefraktionen nur durch die starke Dispersion in den betreffenden Verbindungen hervorgerufen war.

Sucht man die Geraniumsäure bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, so findet Kohlensäureabspaltung statt, und es wird Geraniolen (Dimethyl-2,6-Heptadiën-1,3) C_9H_{16} gebildet.

BARBIER (Bl. III, **9**, 802) beschäftigt sich mit dem Licareol (Linalool); er unterwirft es der Oxydation, erhält den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Citral) und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Geraniumsäure); von letzterer stellt er das Silber- und Baryumsalz dar. Die Bildung der Geraniumsäure aus dem Linalool erklärt sich aus der vorhergehenden Invertierung des Linalools zum Geraniol. Die partielle Synthese der Geraniumsäure gelang BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 393) im Jahre 1896. Sie gingen von dem natürlichen Methylheptenon aus und kondensierten es mit dem Jodessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}O + Zn + JCH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OZn\cdot J}{|}}{C}}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung in den Oxydihydrogeraniumsäureäthylester. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet derselbe Wasser ab, und es entsteht die Geraniumsäure. TIEMANN (B. **31**, 825) gibt 1898 eine analoge Herstellung: 55,7 Teile Bromessigester, 42 Teile Methylheptenon und 1 Teil geraspeltes Zink werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, hierauf 21,8 Teile Zink in Form von Zinkfeile eingetragen usw. Das Reaktionsprodukt wird in verdünnte Schwefelsäure gegossen und 12 Stunden geschüttelt, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet usw.

Oxydihydrogeraniumsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C(OH)}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

BARBIER (a. a. O.) findet: Sdp.$_7$ = 140°, Sdp. bei gew. Druck = 250°; TIEMANN gibt an Sdp.$_{25}$ = 150°; $d_{17,5}$ = 0,9621, n_D = 1,45759, M.R. = 60,65, ber. $C_{12}H_{22}O_3$ = 60,33. Durch Behandlung dieses Esters mit Zinkchlorid in Eisessig entsteht der

Geraniumsäureäthylester = $C_{12}H_{20}O_2$, Sdp.$_7$ = 110—120°.

Oxydihydrogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C(OH)}\cdot CH_2\cdot COOH$$

erhalten B. u. B. durch Verseifen des Esters als zähe Flüssigkeit, Sdp.$_7$ = 170°. TIEMANN beschreibt sie als zähflüssiges, hellgelbes Öl, schwerl. in Wasser, ll. in Alkohol und Äther; Sdp.$_8$ = 168°, d_{16} = 1,020, n_D = 1,46998, M.R. = 50,87, ber. für $C_{10}H_{18}O_3$ = 50,96. Aus dieser Oxysäure erhalten B. und B. die Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Sdp.$_{10}$ = 150°; sie identifizieren sie dadurch, daß sie dieselbe durch 80%ige Schwefelsäure nach TIEMANN und SEMMLER in Isogeraniumsäure vom Smp. 103—104° überführen. Auch TIEMANN wandelt a. a. O. S. 827 die Oxysäure in Geraniumsäure um, Sdp.$_{18}$ = 157,5—159°, d_{19} = 0,964, n_D = 1,48362, M.R. = 49,82, während sich für $C_{10}H_{16}O_2$ = 49,35 berechnet; durch Destillation des Kalksalzes dieser synthetischen Geraniumsäure mit ameisensaurem Kalk erhält er alsdann Citral.

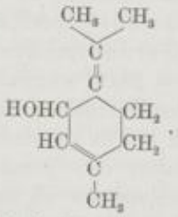
Wie vorhin erwähnt, spaltet die Geraniumsäure beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Kohlensäure ab und geht über in das

Geraniolen C_9H_{16} = $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH_2$. Durch wiederholte Destillation über Natrium erhält man das Geraniolen nach TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2724) als wasserhelles Öl, Sdp. 142—143°, d_{20} = 0,757, n_D = 1,4368, M.R. = 42,90, während sich für C_9H_{16} = 43,04 berechnet. Die Anwesenheit der beiden doppelten Bindungen wird auch bestätigt durch das Verhalten des Geraniolens gegen Brom; es entsteht das Geraniolentetrabromid $C_9H_{16}Br_4$ als zähflüssiges Öl. Durch hochprozentige Schwefelsäure lagert sich das Geraniolen in Cyklogeraniolen um.

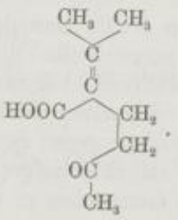
Die Konstitution der Geraniumsäure sowie des Geraniolens leiten TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2134) aus der Konstitution des Citrals ab, welches, wie das Geraniol und auch die Geraniumsäure selbst, wie wir sogleich sehen werden, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Aceton, Lävulin- und Oxalsäure liefern; auch das Geraniolen liefert diese Oxydationsprodukte zum Teil.

Bei der Oxydation des Citrals $C_{10}H_{16}O$ mit Silberoxyd entsteht Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$, wobei das Kohlenstoffskelett in beiden Molekülen dasselbe bleibt; dieser Verlauf der Oxydation mit Silberoxyd ist für uns von großer Wichtigkeit geworden insofern, als wir bei der Oxydation mit Chromsäure nicht von vornherein die Gewißheit hatten, daß keine Umlagerung stattfindet. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch bei der Oxydation mit Chromsäure neben anderen Oxydationsprodukten, welche von Invertierungen herrühren, die Geraniumsäure gebildet wird. Deshalb tritt diese Säure auch auf, wenn wir Geraniol, oder aber Linalool, welches zunächst zum Geraniol invertiert wird, mit Chromsäuregemisch oxydieren. Bei allen diesen Oxydationen entsteht außer der Geraniumsäure die

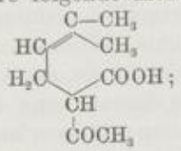
Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_3$. Diese Säure erhielten BARBIER und BOUVEAULT, als sie Citral (C. r. **118**, 1050) und Licareol (Linalool C. r. **118**, 1208) oxydierten. Außer der Geraniumsäure und der Methylheptenoncarbonsäure entsteht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch auch Aceton. Durch diese Oxydationsergebnisse fühlten sich B. und B. veranlaßt, ihre Formel für das Citral, Licareol usw. aufzustellen (vgl. Konstitution des Citrals), indem sie annahmen, daß alle diese Produkte direkte Abbauprodukte des Citrals sind. Nun ist aber die Methylheptenoncarbonsäure sicher ein Oxydationsprodukt eines intermediär gebildeten Moleküls. TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2135) sind der Ansicht, daß das intermediäre Produkt vielleicht folgende Konstitution hat:



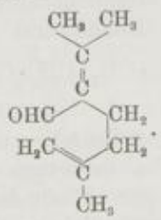
Durch Oxydation dieses Moleküls ließe sich alsdann eine Methylheptenoncarbonsäure folgender Konstitution ableiten:



Diese Art der Invertierung gewinnt für uns heute an Wahrscheinlichkeit, da wir jetzt wissen, daß sich das Dihydrocitral = Citronellal analog in das Isopulegol invertieren läßt, so daß wir in der obigen cyklischen Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ein Dehydroisopulegol hätten. — Wir haben in den Oxydationsprodukten des Citrals mit Chromsäure wiederum ein klassisches Beispiel dafür, daß die Oxydationsprodukte, in saurer Lösung erhalten, nicht immer in zuverlässiger Weise auf die Konstitution des Ausgangsmaterials schließen lassen, daß man sich erst vergewissern muß, ob nicht eine Invertierung stattgefunden hat. B. und B. (C. r. **118**, 1208) geben für die Methylheptenoncarbonsäure folgende Konstitution an:



sie beschreiben sie als eine schwach gelblich gefärbte, klebrige Flüssigkeit. Barbier und Léser (Bl. III, **17** [1897], 590) erhalten durch Oxydation des d-Licarhodols Methylheptenon, Citral und Methylheptenoncarbonsäure, indem sie die soeben angegebene Formel aufrecht erhalten $Sdp._7 = 170—180°$. Früher hatten Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 1052), als sie die Methylheptenoncarbonsäure aus dem Citral darstellten, die von Tiemann und Semmler in Betracht gezogene Formel bereits besprochen, indem sie jedoch dem Citral folgende Konstitution zuschrieben:



Durch Oxydation des Citrals sowohl, als auch des Linalools, demnach des durch Invertierung entstandenen Geraniols, erhielten B. und B. (C. r. **118**, 1050 usw.)

Methylheptenon $C_8H_{14}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO}$, aus welchem

sie durch weitere Oxydation Aceton gewannen. Demnach haben wir bei der Oxydation des Citrals mit Chromsäure zunächst die Geraniumsäure, alsdann das Methylheptenon, schließlich das Aceton zu konstatieren, außerdem entsteht aus dem invertierten Citral Methylheptenoncarbonsäure. Über die Konstitutionsaufklärung, sowie weitere Derivate und Herstellungsweisen des Methylheptenons wird auf letzteres selbst verwiesen. Hier sei nur erwähnt, daß Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 983) das Methylheptenon aus dem Lemongrasöl bereits im Jahre 1894 isolierten und für dasselbe, obwohl sie es nicht als identisch mit dem von Wallach aus

der Cineolsäure erhaltenen Methylheptenon ansahen, eine Formel aufstellten, die TIEMANN und SEMMLER auf Grund ihrer Oxydationsergebnisse mit Kaliumpermanganat (B. **28**, 2126) (Aceton und Lävulinsäure) im Jahre 1895 als richtig erhärteten.

Dihydroxygeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)\cdot CH(OH)\cdot COOH.$$

Die Darstellung dieser Säure hat sich nach TIEMANN und SEMMLER (B. **26** [1893], 2718) folgendermaßen ausführen lassen: Citral wird in Eiswasser verteilt, dazu verdünnte Chromsäurelösung hinzugesetzt; nach vollendeter Oxydation wird ausgeäthert, der Äther mit Soda ausgezogen usw. Aus der alkalischen Lösung konnte eine ölige Säure erhalten werden, welche der trocknen Destillation unterworfen Methylheptenon lieferte; aus diesem Grunde dürfte die für diese Säure angegebene Konstitution gerechtfertigt erscheinen.

Ganz anders verläuft die Oxydation des Citrals mit Kaliumpermanganat. Wie wir beim Citronellal bereits feststellen konnten, werden bei dieser Oxydation zuerst doppelte Bindungen angegriffen. Selbstverständlich ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Aldehydgruppe in geringer Menge bei einem derartigen Prozeß zunächst in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, wie denn auch in der Tat BARBIER bei diesem Oxydationsverfahren geringe Mengen von Geraniumsäure konstatieren konnte. Hauptsächlich entsteht primär das Kohlehydrat $C_{10}H_{20}O_5$ von folgender Konstitution: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$, welches natürlich durch weitere Sauerstoffzufuhr äußerst leicht in die zugehörige Säure umgewandelt wird. Ein derartiges Kohlehydrat resultiert auch, wenn das Tetrabromcitral mit Bleihydroxyd behandelt wird; aber seine außerordentliche Unbeständigkeit hat bisher eine Isolierung verhindert. Um nun diese intermediären Produkte weiter zu oxydieren, kann man entweder durch Kaliumpermanganat weiter Sauerstoff zuführen, oder aber man verfährt nach TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2129) derart, daß man zu der von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrierten Flüssigkeit Chromsäure hinzusetzt. In beiden Fällen ergeben sich als Oxydationsprodukte

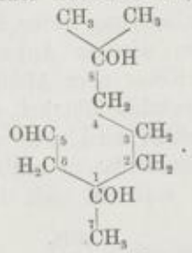
Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ und

Aceton $C_3H_6O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3$. Letzteres wurde durch das bei 94—95° schmelzende p-Bromphenylhydrazon identifiziert, während die Lävulinsäure an ihrem bei 32—33° liegenden Schmelzpunkt erkannt wurde; ferner siedet sie bei 18 mm Druck bei 146°, auch konnte ihr Phenylhydrazon vom Smp. 108° erhalten werden.

Während demnach die Oxydation des Citrals mit Silberoxyd bei der Geraniumsäure stehen bleibt, während Chromsäure hauptsächlich zur

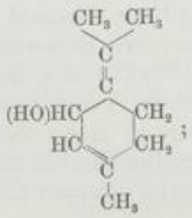
Geraniumsäure, zum Methylheptenon und Aceton oxydiert, entstehen bei der Behandlung des Citrals mit Kaliumpermanganat Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure. Aceton und Lävulinsäure lernten wir auch als Oxydationsprodukte des Methylheptenons kennen. Demnach ist der Zusammenhang aller dieser Oxydationsprodukte nunmehr klargestellt. —

Wasser läßt sich an das Citral mit Hilfe von sauren Agentien anlagern, so daß wir a priori zwei Aldehydglykole und ein Aldehydglycerin, letzteres von folgender Konstitution, erwarten können:



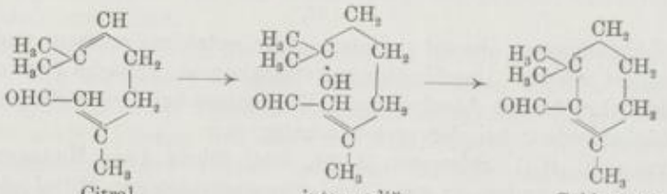
Diese Verbindungen, obwohl sie intermediär entstehen müssen, sind bisher nicht isoliert worden. Ihre Umlagerungsfähigkeit in cyklische Verbindungen verhindert ihre leichte Abscheidung. Wir haben bei diesen Ringschlüssen zwei Möglichkeiten; bei der ersten erhalten wir

Cymol $C_{10}H_{14}$. Semmler (B. **24**, 204) führte diese Umlagerung im Jahre 1891 aus, indem er auf Citral wasserabspaltende Mittel einwirken ließ; besonders Kaliumbisulfat führte diesen Ringschluß herbei, so daß wir aus einer olefinischen Verbindung $C_{10}H_{16}O$ mit zwei doppelten Bindungen unter Wasserabspaltung in glatter Weise zu einem Benzolderivat mit drei doppelten Bindungen gelangen. Gleichzeitig führte Dodge (a. a. O.) mit dem Aldehyd des Lemongrasöls die gleiche Reaktion aus. Gelegentlich der Invertierung anderer olefinischer Citralabkömmlinge in cyklische Verbindungen stellte es sich heraus, daß sich die Umwandlung des Citrals in Cymol noch glatter mittels Jodwasserstoff ausführen läßt. Bei diesem Ringschluß findet demnach eine Verkuppelung des Kohlenstoffatoms 4 mit dem Kohlenstoffatom 5 statt; wahrscheinlich bildet sich zuerst aus der Aldehyd- die $C\begin{smallmatrix}OH\\H\\OH\end{smallmatrix}$-Gruppe, alsdann findet Wasserabspaltung statt, wobei das Wasserstoffatom von dem Kohlenstoffatom 4 hergenommen wird, so daß primär das Dehydropulegol oder Dehydroisopulegol entstehen muß, je nachdem wir für Citral den Limonen- oder Terpinolentypus annehmen, im letzteren Falle also:



aus diesem Molekül entsteht sehr leicht der Benzoltypus, da eine doppelte Bindung direkt an den Kern gebunden ist. Aus diesem Grunde hat dies Zwischenprodukt bisher nicht gefaßt werden können, ebensowenig die oben erwähnten Glykol- und Glycerinaldehyde.

Der Ringschluß kann auch, wie oben angedeutet wurde, in anderer Weise erfolgen. Die neben der Aldehydgruppe stehende doppelte Bindung ist imstande Wasser oder Säure anzulagern, ebenso die zweite in dem Molekül vorhandene doppelte Bindung. Ist letzteres der Fall, so kann in statu nascendi dieser Anlagerung unter Ringschluß wiederum Wasser oder Säure austreten, wenn wir im Auge behalten, daß Wasserstoffatome, welche neben einer Keto- oder Aldehydgruppe stehen, besonders reaktionsfähig sind. Die Reaktionsfähigkeit des einer Aldehydgruppe benachbart stehenden Wasserstoffs wird aber wahrscheinlich dadurch noch erhöht, daß es an ein Kohlenstoffatom mit doppelter Bindung gebunden ist; der chemische Vorgang vollzieht sich demnach in folgender Weise:

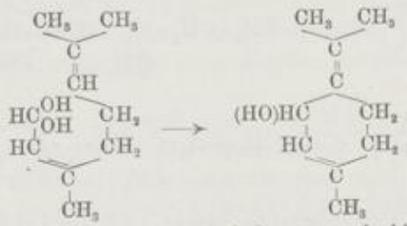


Wir haben es demnach auch hier mit einer Wasseranlagerung und -abspaltung zu tun; sie werden bewirkt durch Säure bzw. saure Salze, überhaupt durch alle diejenigen Einwirkungsmittel, welche imstande sind Wasser oder sich selbst anzulagern, aber auch gleichzeitig abzuspalten. Es ist nun sehr schwer die Frage zu entscheiden, wann der Ringschluß zwischen Kohlenstoffatom C_4 und C_5, wann zwischen C_8 und C_9 statthat, wann also ein p-Methylisopropylbenzol, oder wann ein hydrierter Trimethylbenzaldehyd entsteht. Zweifellos spielt hierbei die Aldehydgruppe selbst eine große Rolle, vor allen Dingen ihre Fähigkeit Wasser abzuspalten. Schalten wir demnach die Aldehydgruppe aus, d. h. wandeln wir den Aldehyd in ein Derivat um, welches selbst weniger zur Wasserabspaltung neigt, wandeln wir also die Aldehyd- in die Oxim-, Nitril-, Carboxylgruppe um, oder kondensieren wir das CHO mit Aceton, Cyanessigsäure, Acetessigester usw., und lassen wir nun wasseranlagernde und wasserentziehende Mittel einwirken, so findet die zweite Art der Ringschließung in überwiegendem Maße statt, so daß wir demnach bei allen diesen Derivaten zur Cyklocitralreihe gelangen; ihre Besprechung erfolgt unten im Zusammenhange. — Über den Einfluß der Säuren auf Citral hat auch Tiemann (B. **32**, 112) ausführliche Versuche angestellt.

Wie sich die Schwefelsäure in dieser Weise invertierend dem Citral gegenüber verhält, so tritt dieselbe Erscheinung auch bei der schwefligen Säure, beim Bisulfat usw. hervor. Verley (Bl. III, **21**, 408) beschäftigte

sich im Jahre 1899 mit der Einwirkung verschiedener Säuren auf das Citral. Er will durch den Einblick in den Verlauf der Bildung des Cymols aus dem Citral festzustellen suchen, ob während dieser Umlagerung noch andere Produkte entstehen. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citral in Gegenwart von Essigäther ist er imstande das Citral zu invertieren in das

Methylisopropenylcyklohexenol $C_{10}H_{16}O$ nach folgender Umsetzung:



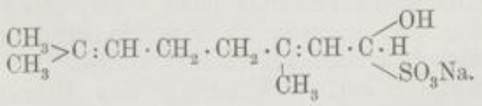
Citral Methylisopropenylcyklohexenol.

Eig. Sdp.$_{12}$ = 96—97°, d = 0,94612, n_D = 1,397 (?).

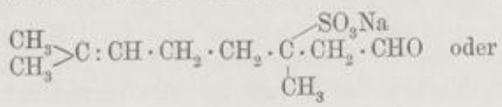
In dieser Isomerisierung des Citrals haben wir demnach einen analogen Vorgang, wie in der Umwandlung des Citronellals in das Isopulegol, so daß wir es in dem VERLEYschen Alkohol ev. mit dem Dehydropulegol bzw. Dehydroisopulegol (vgl. oben) zu tun haben. Diese Verbindung ist sehr empfindlich gegen wasserabspaltende Mittel, so daß es VERLEY gelang diesen Alkohol mit Chlorzink, Jodwasserstoff usw. glatt in Cymol überzuführen. —

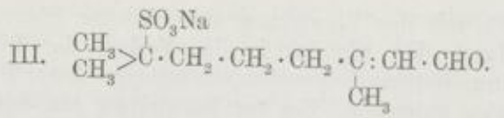
Wie erwähnt, verhalten sich die sauren Salze der Schwefelsäure und schwefligen Säure bei diesen Wasseranlagerungen und -abspaltungen dem Citral gegenüber oft genau so wie die Säuren selbst. Beim Natriumbisulfit haben wir außerdem einmal die Reaktionsfähigkeit des Citrals als Aldehyd in Betracht zu ziehen, sodann aber verhalten sich die doppelten Bindungen verschieden, indem die Wasser- bzw. Bisulfitabspaltung nicht so glatt vor sich geht, wie bei den Säuren selbst: es entstehen sulfonsaure Salze.

Reagiert das Citral mit seiner Aldehydgruppe, so erhalten wir folgende Normale Bisulfitverbindung des Citrals $C_{10}H_{16}OHNaSO_3$ =



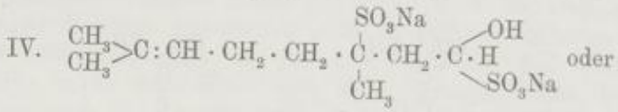
Reagiert dagegen das Bisulfit mit einer der beiden doppelten Bindungen, so können wir entweder erhalten



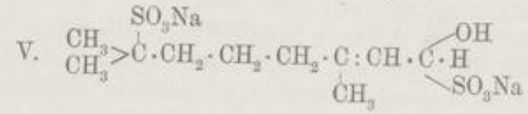


III.

Treten 2 Moleküle Bisulfit gleichzeitig in Reaktion, so kann an ihr die Aldehydgruppe und eine der beiden doppelten Bindungen teilnehmen, so daß zwei Möglichkeiten vorliegen, es entstehen

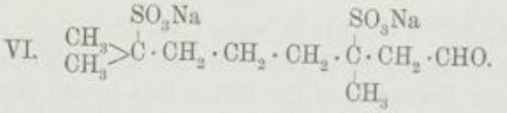


IV. oder



V. ,

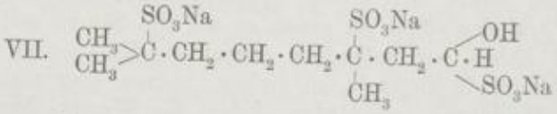
oder es bleibt die Aldehydgruppe intakt und die beiden doppelten Bindungen reagieren, so daß die Verbindung



VI. entsteht

Diese Verbindungen sind nicht sämtlich bekannt, die Möglichkeit ihrer Bildung liegt außerordentlich nahe beisammen, so daß die geringste Abänderuug in den Reaktionsbedingungen bald die eine, bald die andere Form hervorbringt.

Schließlich können 3 Moleküle Bisulfit gleichzeitig einwirken, so daß dann folgendes Endprodukt entsteht:



VII. .

Tiemann (B. **31**, 3297) hat im Jahre 1898 die Einwirkung des Natriumbisulfits auf das Citronellal und Citral eingehend studiert. Schon früher hatte man die Beobachtung gemacht, daß ungesättigte Aldehyde, auch Alkohole, mit Bisulfit reagieren, daß sie beim Kochen mit Alkalien teilweise das Sulfit wieder abspalten (labile Form), teilweise nicht (stabile Form). Von den oben erwähnten Citralverbindungen mit Bisulfit sind folgende dargestellt und besonders studiert worden.

Die normale Bisulfitverbindung des Citrals erhält man quantitativ, wenn die angewandte Natriumbisulfitlösung eine ausreichende, aber nie beträchtliche Menge freier Säure enthält. Dies kann erreicht werden, wenn man etwas Essigsäure hinzufügt, oder indem man kristallisiertes Natriumsulfit anwendet, welches man auf 1 Molekül dieses Salzes mit mehr als 1 Molekül Eisessig versetzt hat. Diese normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals ist leicht zersetzlich; versucht man

sie in Wasser zu lösen, so tritt alsbald Abspaltung von Citral ein. Dagegen läßt sie sich aus ihrer Mutterlauge, welche überschüssiges Natriumbisulfit enthält, umkristallisieren; sie bildet Nadeln. In reinem Zustande erhält man sie beim Umkristallisieren aus Methylalkohol, dem man etwas Eisessig zusetzt. Obwohl man also das Citral quantitativ in diese Bisulfitverbindung überführen kann, gelingt es doch nicht aus ihr das Citral quantitativ wiederzugewinnen; man arbeitet mit einem Verlust von 10—15 %. Der Grund, warum sich das Citral nicht wiederum quantitativ abscheiden läßt, liegt darin, daß sich die Doppelverbindung schon unter Zersetzung in Wasser löst und hierbei teilweise eine Verbindung des Citrals entsteht, aus der es nicht mehr, auch nicht durch Kochen mit Alkalien abgeschieden werden kann.

Bei der Aufstellung obiger Formeln ist angenommen worden, daß der SO_3Na-Rest sich immer an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom anlagert; es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Anlagerung dieses Restes auch an das andere Kohlenstoffatom erfolgen kann, so daß sich die Möglichkeit obiger Formeln noch bedeutend vermehrt. Wir müssen außerdem in Betracht ziehen, daß auch noch Ringschlüsse statthaben, daß auf diese Weise sulfonsaure Salze entstehen können, die nun nicht mehr imstande sind Bisulfit abzuspalten. Daß die eine oder andere Möglichkeit vorliegen muß, erkennen wir an der Existenz zweier Doppelverbindungen des Citrals, bei denen zwei Moleküle Bisulfit mit den beiden doppelten Bindungen reagiert haben, dagegen die Aldehydgruppe intakt geblieben ist.

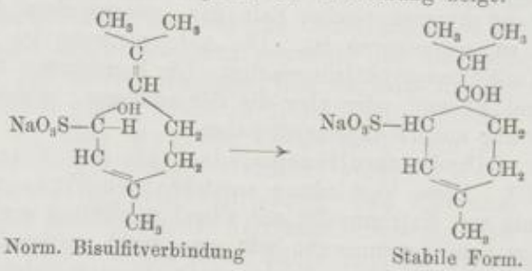
Stabiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals = $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO$. Man gewinnt diese Verbindung quantitativ nach Tiemann und Semmler (B. **26**, 2710), wenn man die normale Bisulfitverbindung des Citrals mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung, welche andauernd eine saure Reaktion behalten muß, mehrere Stunden in Berührung läßt. Oder man verteilt nach Tiemann (B. **31**, 3314) die normale kristallisierte Verbindung in Wasser und destilliert sie im Dampfstrom, bis alles in Lösung gegangen ist, oder kocht sie unter Zusatz von Chloroform am Rückflußkühler. Die so erhaltene Doppelverbindung des Citrals stellt ein äußerst hygroskopisches Salz dar, aus welchem das Citral in keiner Weise zu regenerieren ist. Die Aldehydgruppe ist in ihm noch intakt, da es mit Phenylhydrazin reagiert. Die Konstitution muß demnach die von Formel VI sein, oder aber die der analogen, in der die SO_3Na-Gruppen sich nur anders angelagert haben.

Labiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals = $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO$. Diese Verbindung entsteht nach Tiemann, wenn eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral geschüttelt wird. Die alkalische Reaktion vom Natriumsulfit hebt man durch wenige Tropfen einer verdünnten Säure auf. Eine durch wenig Phenolphtaleïn rotgefärbte Lösung von 350 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in 1 l Wasser wird mit 100 g Citral geschüttelt, indem man allmählich titrierte 20 %ige Schwefelsäure dermaßen zusetzt, daß die Lösung immer hellrot bleibt. Das Reak-

tionsprodukt ist aus Methylalkohol in Kristallen zu erhalten. Daß die Aldehydgruppe intakt ist, geht aus der Reaktionsfähigkeit mit Semicarbazid hervor, womit ein weißes Pulver erhalten wird, das das Semicarbazon $C_9H_{17}\cdot(SO_3Na)_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ darstellt. Diese Natriumbisulfitverbindung regeneriert Citral mit Alkalien. Läßt man dagegen längere Zeit Säuren einwirken, so bildet sich das stabile Dihydrodisulfonsäurederivat.

Das citralhydrosulfonsaure Natrium $C_9H_{16}(SO_3Na)CHO$. Das labile Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals zersetzt sich, wenn man es in wäßriger Lösung mit Citral schüttelt; es ist leichter löslich in Methylalkohol als die dihydrodisulfonsauren Natriumsalze, deshalb kann es durch fraktionierte Destillation des Abdampfrückstandes mit Methylalkohol (B. **31**, 3322) gewonnen werden. Die wäßrige Lösung scheidet sofort auf Alkalizusatz Citral ab. Diese monohydrosulfonsaure Verbindung enthält jedenfalls den Aldehydrest noch unverändert, so daß das Bisulfitmolekül sich an eine der beiden doppelten Bindungen angelagert haben muß, daß also Formel II oder III in Betracht kommen können, oder aber auch die beiden andern möglichen Formeln, wenn die SO_3Na-Gruppe sich an das andere Kohlenstoffatom der doppelten Bindung anlagert.

Bei sämtlichen labilen Hydrosulfonsäureabkömmlingen des Citrals bzw. Citronellals haben wir zweifellos noch die olefinische Kohlenstoffkette, da aus ihnen Citronellal bzw. Citral zurückerhalten werden kann. In den erwähnten stabilen Verbindungen, die also die Aldehyde nicht mehr regenerieren, können wir annehmen, daß entweder die Orientierung der SO_3Na-Gruppe bei der Anlagerung an die doppelte Bindung eine andere ist als in den labilen, oder daß wir es nicht mehr mit olefinischen sondern mit cyklischen Verbindungen zu tun haben. Behalten wir im Auge, daß sich die stabilen Formen sehr leicht aus den normalen Bisulfitverbindungen bilden, namentlich bei Anwesenheit anorganischer Säuren, so ist nicht von der Hand zu weisen, daß der zweite Fall vorliegt, d. h. daß wir analogen Ringschluß haben wie bei der Invertierung des Citronellals zum Isopulegol bzw. des Citrals zum Dehydropulegol. In der Tat haben die Ausgangsmaterialien die größte Ähnlichkeit, wie folgende ev. Umsetzung zeigt:



Norm. Bisulfitverbindung — Stabile Form.

Für das Citronellal würden sich analoge Verhältnisse ergeben. —

Auch Stiehl (J. pr. II, **58**, 78 und **59**, 498) hat die Reaktionen des Citrals mit Bisulfit ausführlich behandelt; die Abscheidungen seiner drei

Aldehyde des Lemongrasöls gehen teilweise durch die Bisulfitverbindungen hindurch.

Dodge (Am. **12**, 553) hat die löslichen Verbindungen des Citrals mit Natriumbisulfit beobachtet und das Citral aus ihnen ebenfalls regeneriert. Vgl. ferner Hefelmann (C. **1894**, I, 45).

Citralbaryumbisulfitverbindungen. Flatau und Labbé (Bl. III, **19**, 1012) geben eine Methode an, um das Citral von dem Citronellal zu trennen. Sie stellen die normalen Bisulfitverbindungen beider Aldehyde her, lösen sie in Wasser auf und fällen alsdann mit Baryumchlorid. Hierbei soll nur das Citronellalbaryumbisulfit gefällt werden. Nach Tiemann (B. **32**, 812) liegt aber der Sachverhalt derartig, daß, wenn die normale Citralbisulfitverbindung als solche in Lösung geht, alsdann ebenfalls ein Niederschlag mit Baryumchlorid entsteht. In Wirklichkeit geht nun auch ein Teil der normalen Bisulfitverbindung als solche in Lösung, während allerdings der größere Teil sich in die stabile Verbindung umlagert, welche nicht gefällt wird. Deshalb ist die Trennung keine quantitative. —

Von den Wasserstoffverbindungen der dreiwertigen Metalloide reagiert jene des Stickstoffs, das Ammoniak, mit dem Citral, wenn man letzteres in absolutem Äther löst und trocknes Ammoniakgas einleitet. Ein großer Teil des Citrals verharzt jedoch hierbei, so daß sich bisher keine einheitliche Verbindung hat isolieren lassen (B. **26**, 2717).

Citraloxim $C_{10}H_{17}ON = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH:NOH.$

Diese Verbindung wurde von Tiemann und Semmler (B. **26**, 2716) glatt erhalten, als sie Citral mit alkoholischer Hydroxylaminlösung versetzten. Öl, Sdp.$_{12}$ = 143—145°, d_{20} = 0,9386, n_D = 1,51433, M. R. = 53,59, während sich für das Oxim $C_{10}H_{16}NOH$ ∓ 51,77 berechnet. Diese größere Differenz ist analog wie beim Citral aus dem starken Dispersionsvermögen des Oxims zu erklären. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Luftdruck spaltet das Oxim Wasser ab, indem einerseits das Nitril, anderseits eine Base gebildet wird. Kerschbaum (B. **33**, 887) gibt für das Citraloxim aus Verbenaöl an: Sdp.$_{14}$ = 147—149°.

Das Nitril der Geraniumsäure $C_{10}H_{15}N$ bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn ein Gemenge von 1 Teil Citraloxim und 2,5 Teilen Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht wird. Farblose, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliche Flüssigkeit, Sdp.$_{10}$ = 110°, d_{20} = 0,8709, n_D = 1,4759, M.R. = 48,2, während sich für $C_{10}H_{15}N$ ∓ = 47,5 berechnet. Wir haben hier ziemliche Übereinstimmung, da die Dispersion des Nitrils geringer ist. — Vgl. Tiemann und Schmidt (B. **31**, 888), wonach diese Verbindung leicht nur 2 Atome Brom aufnimmt. Bouveault (Bl. III, **29** [1903], 1046) reduziert das Geraniumsäurenitril mit Natrium und Alkohol, er erhält eine Base, welche er

Rhodinamin $C_{10}H_{19}NH_2$ nennt, Sdp.$_{15}$ = 105°, $d_{4/0}$ = 0,839,

Oxamid $(COC_{10}H_{20}N)_2$, Smp. = 96° (vgl. Citronellol). Beim Trocknen einer ätherischen Lösung des Amins mit Ätzkali ging das Rhodinamin über in

$$C_{10}H_{23}ON = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2NH_2, \text{Sdp.}_{15} = 140^0,$$

$d_{4/0} = 0{,}910$.

Citralamidoxim $C_{10}H_{18}ON_2$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot C<\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindung bildet sich, wenn man das Nitril mit alkoholischer Hydroxylaminlösung digeriert; Öl. —

Durch Verseifen des Nitrils wird die Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ gebildet. Die Ausbeute ist jedoch keine quantitative, sondern es findet eine Nebenreaktion statt, welche führt zum

Methyl-2-hepten-4-ol-6 $C_8H_{16}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}OH.$

Verseift man das Nitril der Geraniumsäure mit alkoholischer Kalilauge, destilliert alsdann mit Wasserdämpfen ab, äthert das wäßrige Destillat aus, so hinterläßt der abdestillierte Äther ein Öl, welches, wenn man mit konz. alkoholischem Kali verseift hat, ziemlich einheitlich ist (T. u. S., B. **26**, 2720), Sdp. 175°, $d_{20} = 0{,}8545$, $n_D = 1{,}4505$, M.R. = 40,40, während sich für den Alkohol $C_8H_{16}O$ 40,05 berechnet, riecht nach Linalool. Der Alkohol ist identisch mit dem Alkohol, welcher von Wallach (A. **275**, 171) durch Reduktion des durch trockne Destillation der Cineolsäure erhaltenen Ketons hergestellt worden war. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde daraus von T. und S. das

Methylheptenon $C_8H_{14}O$ hergestellt. Eig. und Derivate vgl. den Bestandteil „Methylheptenon", welcher sich ebenfalls in ätherischen Ölen findet.

Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot COOH.$

Diese Säure entsteht, wie erwähnt, beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils. Farbloses, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliches Öl, Sdp.$_{13}$ = 153°, $d_{20} = 0{,}964$, $n_D = 1{,}4797$, M.R. = 49,47, während sich für $C_{10}H_{16}O_2$ = 49,35 berechnet (vgl. oben S. 654). — Über die Verseifung des Nitrils zur Säure s. die Methode von Wallach (A. **324**, 101); er erhält Geraniumsäure vom Sdp.$_{11}$ = 153°.

Sowohl das Citraloxim, als auch das Nitril und die Geraniumsäure lassen sich durch Behandlung mit hochprozentiger Schwefelsäure in die Cykloverbindungen überführen, welche sich von einem trimethylierten Tetrahydrobenzol ableiten; s. unten Cyklocitral-Reihe.

Das Phenylhydrazon des Citrals $C_{16}H_{22}N_2 = C_{10}H_{16}:NNHC_6H_5$ wird erhalten (B. **26**, 2716) beim Zusammenbringen von Citral und Phenyl-

hydrazin. Rotes Öl, welches sich auch bei der Destillation im Vakuum unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Das Anilid des Citrals $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_{16}:N\cdot C_6H_5$ bildet sich beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Citral und Anilin im Ölbade auf ca. 150°; gelbes Öl, Sdp.$_{20}$ ca. 200°. —

Citralsemicarbazone $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$. Wallach und Naschold (B. **28**, 1957) stellen im Jahre 1895 aus dem Citral das Semicarbazon her, sie erhalten zwei durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende isomere Semicarbazone, von denen das eine in Nädelchen kristallisiert, die nicht ganz scharf bei 150° schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160° schmelzender Schüppchen auftritt, und zwar erhält man beide Modifikationen, mag man vom Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgehen. Die Forscher sprechen sich für eine physikalische Isomerie aus. Tiemann und Semmler (B. **28**, 2133) geben an, daß das Semicarbazon des Citrals sich nicht zur Charakterisierung des letzteren eignet, da die Schmelzpunkte in sehr weiten Grenzen liegen, indem sogar Schmelzpunkte von 130—135° erhalten werden.

Aus demselben Jahre 1895 liegt eine Abhandlung von Barbier und Bouveault (C. r. **121**, 1159) vor „sur l'essence de Lémon gras". Sie erhalten zwei Fraktionen, von denen die eine Sdp.$_{10}$ = 107—110°, die andere Sdp.$_{10}$ = 110—112° hat. Sie stellen aus beiden Semicarbazone dar und unterscheiden deren drei vom Smp. 171°, 135° und 160°; vgl. auch B. und B. (C. r. **122**, 84). Das bei 160° schmelzende kristallisiert in Nadeln, während das vom Smp. 171° Blättchen darstellt. Barbier und Bouveault zerlegen das bei 171° schmelzende Semicarbazon mittels 15 %iger Schwefelsäure in der Siedehitze und erhalten neben viel Cymol ein Citral, welches ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon liefern soll. Dieses letztere entsteht nach B. und B. immer als Hauptprodukt, wenn man die Hauptfraktion des aus Lemongrasöl abgeschiedenen Citrals mit Semicarbazid reagieren läßt. Sie verneinen die Strukturisomerie dieser Aldehyde und nehmen chemisch verschiedene Formen an. Sie geben diese Ansicht im Jahre 1896 (C. r. **122**, 844) auf, indem sie die beiden Semicarbazone vom Smp. 135° und 171° von malenoiden und fumaroiden Konfigurationen des Citrals ableiten, wobei sie wörtlich sagen: „la transformation de l'une d'elles en lémonal, dont la constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO$$

est actuellement certaine, s'expliquera tout naturellement par une isomérie stéréochimique maléo-fumarique."

Im Jahre 1898 (B. **31**, 821) kommen Tiemann und Krüger auf die Reaktion des Citrals mit Semicarbazid zurück. Sie erhalten aus allen Citralen Semicarbazone vom Smp. 130—171°, aus welchen konstant schmelzende Fraktionen zu erhalten sind, die auch verschiedene Kristallformen zeigen.

In demselben Jahre 1898 (B. **31**, 2313) betont TIEMANN nochmals, daß gerade für das auf verschiedenem Wege dargestellte Citral ein Semicarbazon vom Smp. 130—171° charakteristisch ist.

Vgl. ebenfalls STIEHL (J. pr. II, **58**, 51 und II, **59**, 498).

B. **31**, 3330 bringt TIEMANN 1898 weitere Beobachtungen, indem er aus Citral, auf fünf verschiedenen Wegen dargestellt, stets ein bei 164° schmelzendes Citralsemicarbazon erhält, wenn man 5 Teile Citral in 30 Teilen Eisessig auflöst und mit 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt. Es fallen 60—70 % eines in Nadeln kristallisierenden, bei 164° schmelzenden Semicarbazons aus. Aus der essigsauren Mutterlauge wird alsdann ein in Blättchen kristallisierendes bei 171° schmelzendes Semicarbazon erhalten. Dieses Semicarbazon ist identisch mit dem schwerlöslichen Semicarbazon, welches aus dem um 135° schmelzenden Semicarbazongemisch durch häufig wiederholtes Umkristallisieren gewonnen werden kann. Hieraus ist zu folgern, daß stets aus allen Citralen hauptsächlich das bei 164° schmelzende, dagegen nur zu 6—10 % das bei 171° schmelzende zu erhalten ist. Wird das bei 164° schmelzende Semicarbazon mit nur wenig vom Smp. 171° vermischt, so bekommt man Depressionen von 130—171°.

BOUVEAULT (Bl. III, **21**, 419) gibt ebenfalls an, daß man aus Citral verschiedenster Herkunft stets die beiden Semicarbazone vom Smp. 164° und 171° in verschiedenen Mengenverhältnissen erhält. Er modifiziert seine früher mit BARBIER (C. r. **121**, 1160 und **122**, 844) ausgesprochene Ansicht über das „Lémonal stable" und „Lémonal instable" dahin, daß dem ersteren das Semicarbazon vom Smp. 164°, dem letzteren das Semicarbazon mit dem Smp. 171° entspreche. In der zweiten Abhandlung (Bl. III, **21**, 423) streicht er die Bezeichnung „Lémonal stable" und „instable", weil die Beständigkeit von dem Lösungsmittel abhängt; er spricht sie nunmehr nicht als stereoisomer, sondern als stellungsisomer an, indem er ev. für Citral a

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO$$

und für Citral b die Konfiguration

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CHO \text{ annimmt.}$$

Kurz vorher hatte TIEMANN (B. **32**, 115) über das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid berichtet. In dieser Abhandlung gibt TIEMANN an, daß es ihm gelungen sei das Citral in zwei Fraktionen zu zerlegen, von denen die eine vorwiegend das bei 164° schmelzende Semicarbazon, die zweite vorwiegend das Semicarbazon vom Smp. 171° liefert. Aus den Semicarbazonen lassen sich diese Citrale nicht abscheiden. Dagegen gelang es TIEMANN aus der normalen Natriumbisulfitverbindung durch Soda und durch Zusatz von Äther ein Citral zu erhalten, welches in nahezu quantitativer Ausbeute das bei 164° schmelzende Citralsemicarbazon liefert; er bezeichnet diesen Aldehyd als Citral a. Das

Citral b erhielt er aus der ausgeätherten wäßrigen Lösung, indem er das Citral freimachte und in die normale Natriumbisulfitverbindung umwandelte; indem er nun obige Operation mit Soda und Äther wiederholte, konnte er schließlich eine Citralfraktion isolieren, die das bei 171° schmelzende Semicarbazon liefert; er nennt das diesem Semicarbazon zugrunde liegende Citral das Citral b, welches sowohl im natürlich vorkommenden, als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen, zu 5—10 %, vorkommt. TIEMANN sieht in seinen Citralen a und b Raumisomere.

Es liegt sodann aus dem Jahre 1900 (B. **33**, 877) die nächste Abhandlung von TIEMANN über die beiden raumisomeren Formen des Citrals vor. BARBIER hatte inzwischen (Bl. III, **19**, 423) 1899 die Beweisführung TIEMANNS als richtig anerkannt. Die Arbeit TIEMANNS füllt nun die Lücke aus, daß das Citral b immerhin noch nicht ganz rein gewesen war; es wird nunmehr eine quantitative Trennung des Citrals in seine beiden stereoisomeren Formen a und b ausgeführt und damit der Einwurf STIEHLS (J. pr. II, **59**, 497) widerlegt. A. a. O. S. 880 wird die Darstellung des Citral b beschrieben, indem seine Eigenschaft, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu kondensieren als die Modifikation a, benutzt wird.

KERSCHBAUM (B. **33**, 885) isoliert aus dem Citral des Verbenaöls ebenfalls ein Citral a und ein Citral b, von welchen das erstere das Semicarbazon vom Smp. 164°, das zweite das vom Smp. 171° liefert.

Fassen wir die Resultate, welche bei der Einwirkung des Semicarbazids auf Citral erhalten wurden, zusammen, so ergibt sich, daß das Rohcitral, von welcher Darstellung es auch immer sei, stets ein Gemisch von Semicarbazonen liefert, welches naturgemäß einen niedrigen Schmelzpunkt, bis zu 130° herunter, besitzt; durch sehr oft ausgeführte fraktionierte Kristallisation gelingt es, einigermaßen konstante Schmelzpunkte von 171 und 164° zu erhalten. Diese Trennung wird jedoch leichter herbeigeführt, wenn man, wie oben erwähnt, nach TIEMANN in Eisessig gelöstes Citral mit Semicarbazidchlorhydrat behandelt. Auch kann man zuerst die Trennung von Citral a und Citral b nach der Cyanessigsäuremethode vornehmen. Dem Citral a entspricht das Semicarbazon vom Smp. 164°, dem Citral b jenes vom Smp. 171°. Das Rohcitral besteht hauptsächlich aus Citral a und enthält höchstens bis zu 10 % des Citrals b (vgl. Citral a und b).

Citralthiosemicarbazon $C_{11}H_{19}N_3S = C_9H_{15} \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. FREUND und SCHANDER (B. **35**, 2602) stellen diese Verbindung dar, indem sie 1 g Thiosemicarbazid in Essigsäure lösen und 1,75 g Citral hinzusetzen. Nach dem Durchschütteln erhält man Kristalle vom Smp. 107—108°, unl. in kaltem Wasser, Benzol, Toluol, Ligroin.

Semioxamazon des Citrals $C_{12}H_{19}N_3O_2 = C_9H_{15} \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Bereitung des Semioxamazons verfahren KERP und UNGER (B. **30**, 590) so, daß sie die Semioxamazidlösung mit äquivalenten Mengen Citral reagieren lassen. Das Kondensationsprodukt bildet eine weiße schwammige Masse, unlöslich in Wasser und Äther, ll. in Alkohol. Smp. 190—191° ohne Zersetzung.

Citral a und Citral b und ihre Derivate. Schon seit dem Beginn der Arbeiten über das Citral hatte man beobachtet, daß sich dieser Aldehyd bei gewöhnlichem Druck nicht mit konstantem Siedepunkt destillieren läßt, daß er vielfach nur innerhalb mehrerer Grade übergeht; selbst im Vakuum ist der Siedepunkt nicht konstant, sondern auch in diesem Fall ist ein Sieden innerhalb von 4—6 Graden festgestellt worden. Dieselben Beobachtungen sind am Citral verschiedenster Herkunft gemacht worden, sei es, daß man es aus einem ätherischen Öl isolierte oder auf synthetischem Wege aus Geraniol, Linalool oder aus der Geraniumsäure gewann. Es konnte nun dieses nicht konstante Sieden, abgesehen von Beimengungen, von mehreren chemisch verschiedenen Citralen herrühren, oder aber von physikalischen Isomeren. Man versuchte zunächst eine Trennung durch fraktionierte Destillation herbeizuführen, besonders die französischen Forscher betraten diesen Weg; aber so sorgfältig man auch fraktionierte, es gelang nicht, zu Citralen zu kommen, die einheitlich waren bzw. einheitliche Derivate lieferten. Es hatte dies eben darin seinen Grund, daß in der Tat nicht chemisch verschiedene Citrale vorliegen, sondern nur physikalische Isomere, die sehr leicht ineinander übergehen. Daß verschiedene Citrale existieren, war aber nicht nur an dem ungleichen Sieden, sondern auch an der Verschiedenheit einiger Derivate alsbald auf chemischem Wege nahe gelegt worden. Namentlich waren es die Semicarbazone mit ihren verschiedenen Schmelzpunkten gewesen, welche immer wieder zu dem Versuch anregten das Rohcitral in seine Komponenten zu zerlegen. Man gelangte früher zu der Überzeugung, daß den beiden Semicarbazonen vom Smp. 164 und 171° zwei physikalische Isomere zugrunde liegen, als man diese Citrale isolieren konnte. Bis zum Jahre 1899 hatte man nun aus jedem Citral immer ein Gemisch von Semicarbazonen erhalten, es war nicht gelungen ein Citral herzustellen, welches nur das bei 164 oder nur das bei 171° schmelzende Semicarbazon ergab. Erst Tiemann (B. **32**, 117) isolierte das Citral a in nahezu reinem Zustande aus der normalen Natriumbisulfitverbindung (vgl. Semicarbazon des Citrals); dieses lieferte fast nur das Semicarbazon Smp. 164°. Es gelang ihm noch nicht, das Citral b in ganz reinem Zustande abzuscheiden. Für Citral a fand er: Sdp.$_{20}$ = 118—119°, d_{20} = 0,8898, n_D = 1,4891. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte dieses Citral wie gewöhnliches Citral: Aceton und Lävulinsäure; bei der alkalischen Kondensation wurde ein Pseudojonon erhalten, welches ebenfalls dem aus gewöhnlichen Citral erhaltenen glich, auch wurde bei seiner Invertierung sowohl α- wie β-Jonon gewonnen. Für Citral b (70 % b, 30 % a) fand Tiemann: Sdp.$_{20}$ = 117—118°, d_{20} = 0,8888, n_D = 1,4895. Auch dieses Citral liefert bei der Oxydation: Aceton und Lävulinsäure; hieraus folgt, daß die chemische Konstitution beider Citrale dieselbe sein muß. Auch die Kondensation zu Pseudojonon und die Invertierung des letzteren zu Jonon verläuft ganz analog wie jene aus gewöhnlichem Citral und Citral a.

In dem nächsten Jahre 1900 erschien alsdann die Abhandlung Tiemanns (B. **33**, 877), in welcher er auch die Reindarstellung von Citral b

beschreibt. Es wird zunächst festgestellt, daß sowohl Citral a, als auch b mit Bisulfit die normale kristallisierte Doppelverbindung liefern, aus welcher wiederum Citral a und Citral b als solche abgeschieden werden können; dagegen geben sie zwar auch mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat die labilen Sulfonsäuren, aber bei der Abscheidung aus denselben entstehen wiederum Gemische von Citral a und b, indem immer vorwiegend das erstere gebildet wird, dagegen nur bis zu ca. 10 % Citral b. Auch bei der Spaltung der einheitlichen Semicarbazone findet eine Isomerisierung und keine Reinabscheidung der beiden Isomeren statt, auch wenn man die Semicarbazonspaltung durch Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrome ausführt, wobei nur wenig Cymol gebildet wird. Es konnte jedoch nunmehr festgestellt werden, daß Citral a und Citral b mit Aceton kondensiert Pseudojonone liefern, welche verschieden schmelzende Semicarbazone ergeben. Citral a gab ein Pseudojonon, dessen Semicarbazon bei 142° schmolz, während das Semicarbazon des Pseudojonons aus Citral b einen Smp. 143—144° aufwies, dagegen schmolz das Gemenge beider von 110—115°; durch Umkristallisieren wurde aus dem Gemisch das Semicarbazon vom Smp. 142° erhalten, während jenes vom Smp. 143—144° in der Mutterlauge blieb. Citral b wurde gewonnen, indem seine Fähigkeit, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu kondensieren als Citral a, benutzt wurde; der Schmelzpunkt der Cyanessigsäureverbindung a liegt bei 122°, während b bei 94° schmilzt; Citral b Sdp. $_{12}$ = 102—104°, d_{19} = 0,888, n_D = 1,49001, $\alpha_D = \pm 0$. Im Lemongrasöl wurden 73 % Citral a, 8 % Citral b und 19 % Terpene festgestellt, im Verbenaöl ein Citral, welches aus 80 % Citral a und 17—20 % Citral b besteht.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß einmal beide Citrale oxydiert Lävulinsäure und Aceton liefern, daß sie sich ferner nach der Verleyschen Methode gleichmäßig in Methylheptenon und Acetaldehyd spalten. Hieraus müssen wir folgern, daß die chemische Konstitution dieselbe ist, daß demnach nur physikalische Isomerie im Sinne der Fumar- und Maleïnsäure vorliegen kann. Die Derivate müssen verschieden sein, sobald diese Isomerie erhalten bleibt, deshalb schmelzen die Semicarbazone und Cyanessigsäuren verschieden, auch bei den Pseudojononen bleibt die Strukturisomerie bestehen; sie muß jedoch in der Cyklocitralreihe verschwinden, was auch in der Tat der Fall ist, da immer dieselben Jonone erhalten werden. Aber zweifellos muß es demnach auch verschiedene Geraniole geben, die sich ebenfalls durch die abweichenden Schmelzpunkte der Derivate werden konstatieren lassen.

Der Unterschied in den Eigenschaften der Derivate der beiden Citrale tritt auch bei den Oximen noch hervor: das Oxim des Citrals b siedet unter 11 mm Druck bei 136—138°, während das aus Citral a unter 12 mm bei 143—145° destilliert. Dagegen konnte in den Naphtocinchoninsäuren kein Unterschied mehr konstatiert werden; die aus Citral b dargestellte schmolz bei ca. 200°, ein hergestelltes Gemisch der Naphtocinchoninsäuren aus a und b ließ kaum eine Depression des Schmelzpunktes erkennen. —

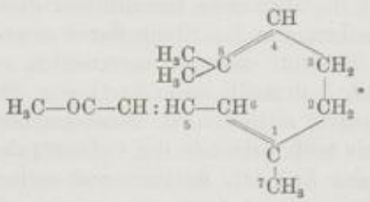
Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure usw. wirken auf Citral ebenfalls wasseranlagernd bzw. abspaltend, so daß auch hier Cymolbildung sowie Invertierung zu konstatieren ist; Salpetersäure wirkt alsbald stark oxydierend. Auch P_2O_5 wandelt das Citral leicht in Cymol um. —

Analog verläuft auch die Einwirkung der organischen Säuren, ihrer Anhydride bzw. Chloride; alle wirken wasserentziehend unter Cymolbildung, daneben findet aber auch Invertierung zur Dehydro-Pulegolreihe bzw. zur Cyklocitralreihe statt. —

Die wichtigsten Reaktionen des Citrals mit organischen Verbindungen sind die Kondensationen, wobei also das Sauerstoffatom der CHO-Gruppe mit 2 Wasserstoffatomen einer organischen Verbindung austritt. Besonders sind zu derartigen Kondensationen einmal Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester geeignet, welche neben der CO-Gruppe eine CH_2-Gruppe mit zwei leicht austretenden Wasserstoffatomen enthalten, oder aber Amine oder Imine. Letztere Kondensationen sind zum größten Teil bereits beschrieben worden, es erübrigen noch jene, bei denen gleichzeitig ein anderes Molekül unter Ringschluß beteiligt ist. Alle diese Kondensationsreaktionen sind ausführlicher als beim Citronellal studiert worden, besonders ihre Umwandlungsprodukte, soweit sie der Cyklocitralreihe angehören.

Die Kondensationen lassen sich ausführen, wenn man in alkalischer oder saurer Lösung arbeitet; um jedoch die Invertierungen zu vermeiden, verfährt man am besten so, daß man Alkalien oder alkalische Erden in wäßriger Lösung zu diesem Zweck anwendet; auch Alkoholate sind vielfach mit Erfolg in vorliegendem Falle zur Anwendung gekommen; selbstverständlich wirkt in allen diesen Fällen das Alkali kondensierend.

Citryliden-Aceton = Pseudojonon = $C_{13}H_{20}O$



Gelegentlich der Untersuchung des Aromas der Iriswurzel gelangten Tiemann und Krüger zu dem Keton Iron $C_{13}H_{20}O$, welches der Träger des Veilchengeruchs ist. Um das Iron ev. zu synthetisieren, ließen sie Citral und Aceton mit wäßrigen Alkalien unter Schütteln in Berührung (B. **26**, 1893, 2692). Es hatte sich Citryliden-Aceton nach folgender Umsetzung gebildet: $C_9H_{15}CHO + CH_3COCH_3 = C_9H_{15} \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$. Sdp.$_{12}$ = 143—145°, wasserhelles Öl, $d = 0{,}9044$, $n_D = 1{,}5275$, verbindet sich nicht zu einer kristallinischen Bisulfitverbindung, gibt mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin usw. Kondensationsprodukte, M. R. = 65,3 ber. für $C_{13}H_{20}O|^{\alpha}$ = 60,94; diese Differenz ist wie beim Citral und Citraloxim durch die

hohe Dispersion zu erklären. Das Phenylhydrazon und Oxim sind ölige Flüssigkeiten. Wie das Citral, so neigen auch das Pseudojonon und seine Derivate zu Ringschlüssen; wir haben nun wieder zwei Möglichkeiten, daß hierbei entweder der Cymoltypus entsteht, wenn Kohlenstoffatom 4 und 5 sich verbinden, oder aber der Cyklocitraltypus, wenn Kohlenstoffatom 8 und 6 miteinander verkuppelt werden. Der erstere Fall scheint nur in ganz untergeordneter Weise einzutreten, hauptsächlich haben wir den zweiten Ringschluß; wahrscheinlich ist es das an C_6 gebundene Wasserstoffatom, welches wegen der beiden benachbarten doppelten Bindungen als besonders beweglich abgespalten wird; die Bedingungen dieses Ringschlusses werden später erörtert.

Über die Darstellung des Pseudojonons vgl. auch D. R. P. 73 089, Frdl. III, 889.

In der nächsten ausführlichen Abhandlung über das Veilchenketon (B. **31**, 808) bespricht Tiemann im Jahre 1898 zunächst die Kondensationsbedingungen zwischen Citral und Aceton; er betont, daß die Alkalien, wie früher schon Claisen usw. gefunden haben, in starker Verdünnung kondensierend zwischen Aldehyd und Keton wirken, auch Cyankalium, Borax usw. bewirken diese Reaktion. — Pseudojonon neigt stark zu Verharzungen, ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig.

Pseudojononbisulfitverbindung. Wenn Pseudojonon mit der anderthalbfachen oder doppelten Menge konzentrierter käuflicher Natriumbisulfitlösung, verdünnt mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wird, so entsteht eine klare wäßrige Lösung der Doppelverbindung, welche durch Ausäthern von Beimengungen befreit werden kann. Diese wäßrige Lösung scheidet mit Natronlauge in der Kälte Pseudojonon ab.

Pseudojononsemicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{NNHCONH_2}{\|}}{C}\cdot CH_3$$

bildet sich, wenn man einigermaßen durch Aussieden gereinigtes Pseudojonon anwendet. Der Schmelzpunkt liegt unregelmäßig von 110—142°. Durch fraktionierte Kristallisation läßt sich ein Semicarbazon vom Smp. 142° erhalten; alle Semicarbazone haben dieselbe Zusammensetzung. Die Semicarbazone lassen sich spalten, indem man die alkoholische Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt.

			d_{20}	n_D
1. Pseudojonon, durch Fraktionierung gereinigt		Sdp. 12 mm 143—145°	0,9044	1,5275
2. Pseudojonon, aus Natriumbisulfitverbindung gereinigt	a)	10,5 mm = 141—142,5°	0,8980	1,53155
	b)	11,5 mm = 141—143°	0,8980	1,52868
	c)	12 mm = 143—145°	0,8984	1,53346
3. Pseudojonon, aus Semicarbazon gereinigt		aus Semicarbazon Smp. 123°		
	a)	13 mm = 147—150°	0,9025	1,5318
		aus Semicarbazon Smp. 137°		
	b)	12 mm = 146—148°	0,898	1,5274

Der verschiedene Schmelzpunkt der Semicarbazone ist analog der Unregelmäßigkeit in den Schmelzpunkten der Citralsemicarbazone und auf physikalische Isomerien des Pseudojonons zurückzuführen.

Lävulinsäure und Aceton entstehen durch Oxydation des Pseudojonons mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung unter guter Eiskühlung (a. a. O. S. 845).

p-Bromphenylhydrazon des Pseudojonons $C_{19}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20}:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (a. a. O. S. 846.) Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa 10 %igen Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt; man gießt in Wasser, es scheidet sich ein Öl ab, welches allmählich erstarrt. Smp. 102—104°, außerordentlich zersetzlich.

Doebner (B. **31**, 1888) untersucht ebenfalls die Kondensationsreaktion zwischen Citral und Aceton. Er erhält Rohöl Sdp.$_{25}$ = 160—175°, gereinigt durch die Bisulfitverbindung hindurch Sdp.$_{22}$ = 158—164°, d_{18} = 0,900, Semicarbazon Smp. 142°. Für ein nach dem Chlorkalkverfahren (vgl. unten) hergestelltes Pseudojonon wird ein Rohprodukt erhalten Sdp.$_{20}$ = 140—170°, gereinigt Sdp.$_{22}$ = 157—163°, d_{18} = 0,901, Semicarbazon Smp. 139—140°.

Stiehl (J. pr. II, **58**, 51) hatte das Lemongrasöl untersucht und unterschied in ihm drei Aldehyde: Citriodoraldehyd, Citral = Geranial und Allolemonal (vgl. oben); diese drei Aldehyde kondensierte er mit Aceton. A. a. O. S. 79 gilt er für Citriodoryliden-Aceton Sdp.$_{12}$ = 149—152°, d_{20} = 0,8980, n_{D20} = 1,52903, M. R. = 65,94, ber. für $C_{13}H_{20}O$ = 60,94, Semicarbazon Smp. 105—140°, rein = 134—135°. A. a. O. S. 84 für Geranyliden-Aceton: Sdp.$_{12}$ = 143—145°, d_{20} = 0,9037, n_D = 1,52736, Semicarbazon Smp. 110—112°. A. a. O. S. 89 für Allolemonyliden-Aceton: Sdp.$_{12}$ = 157—159°, d_{20} = 0,900, n_D = 1,53150, Semicarbazon Smp. 142—143°.

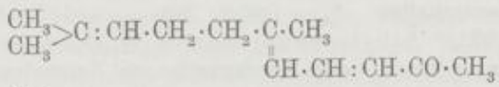
Außerdem liegen Darstellungsversuche über Pseudojonon von Ziegler (J. pr. II, **57**, 493) und von Fritzsche u. Co., engl. Pat. 26 350, amerik. Pat. 601 193 und franz. Pat. 260 319 vor (Ch. Z. **1898**, 339). Es wird zur Kondensation Chlorkalk usw. verwendet.

Tiemann (B. **31**, 2318 und **32**, 827) wendet sich 1899 ausführlich gegen Ziegler, Stiehl und Fritzsche & Co. und gibt nochmals Daten über das Pseudojonon, die sich mit den früher von ihm erhaltenen decken; die drei Kondensationsprodukte Stiehls enthalten wesentlich Pseudojonon, vermengt mit anderen Bestandteilen. Es wird gezeigt, daß die Kondensation mit Chlorkalk nur deshalb vor sich gehen kann, weil freies Calciumhydroxyd zugegen ist.

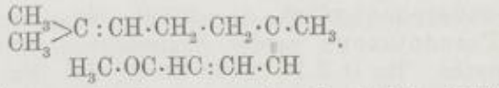
Der Schmelzpunkt der Semicarbazone des Pseudojonons, welcher innerhalb weiter Grenzen liegt, ließ jedoch noch eine Lücke bestehen, welche erst durch die Arbeiten über das Citral ausgefüllt wurde. Wie oben auseinandergesetzt wurde, besteht jedes Rohcitral, also auch die Rohöle, welche dieses Citral liefern, aus zwei strukturisomeren Verbindungen. Es gelang Tiemann diese beiden Citrale a und b zu isolieren. Auch stellte

er alsbald (B. **32**, 118) aus Citral a das Pseudojonon her, welches folgende Eigenschaften besaß (B. **32**, 829): Sdp.$_{20}$ = 159—163°, d_{20} = 0,8954, n_D = 1,5317; dieses Pseudojonon gibt alsbald ein Semicarbazon vom Smp. 142°, während das Rohcitral ein Pseudojonon liefert, dessen Semicarbazon in sehr weiten Grenzen schmilzt. Das Citral b (B. **33**, 882) gibt ein Pseudojonon: Sdp.$_{15}$ = 146—150°, d_{18} = 0,898, n_D = 1,53446, Semicarbazon Smp. 143—144°. Mischt man dieses Semicarbazon mit dem Semicarbazon vom Smp. 142°, so erhält man starke Depression auf 115—120°. Durch dieses Verhalten ist auch die eigentümliche Erscheinung des wechselnden Schmelzpunkts aller früheren Semicarbazone des Pseudojonons erklärt, da man zu der Herstellung des letzteren stets nur Rohcitral (a und b) verwendet hatte.

Es liegen demnach im Pseudojonon wahrscheinlich folgende beide stereoisomeren Formen vor:

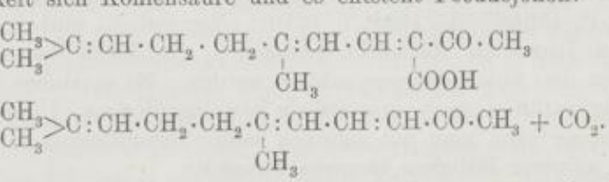


und



Die Pseudojononsemicarbazone werden durch Schwefelsäure schon in der Kälte aufgespalten. —

Verley (Bl. III, **21**, 417) kondensiert Citral mit Acetessigester bei Gegenwart von Pyridin; bei dem Erwärmen der Einwirkungsprodukte auf 90° entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht Pseudojonon:



Haarmann und Reimer (C. **1901**, II, 380, D. R. P. 122466) stellen Pseudojonon her, indem sie die schwach alkalisch reagierende Lösung von labilen citraldihydrosulfonsauren Alkalisalzen mit Aceton versetzen und das Gemisch 4—8 Stunden erhitzen. Das Pseudojonon wird durch überschüssiges Alkalihydrat aus den gebildeten pseudojononhydrosulfonsauren Alkalisalzen in Freiheit gesetzt.

Kayser (C. **1902**, I, 337, D. R. P. 127661) gewinnt Pseudojonon aus Citral und Aceton, indem er Wasser ausschließt; er kondensiert mit Superoxyden der Alkalimetalle oder mit den Oxyden und Superoxyden der Erdalkalimetalle. Beim Natriumsuperoxyd verläuft die Reaktion in der Kälte, während bei schwächer wirkenden Agentien erwärmt werden muß.

Haarmann und Reimer (C. **1902**, I, 1137, D. R. P. 130457) verwenden als Kondensationsprodukt Lanthanoxyd, Bleioxyd bzw. basische Salze; eine wesentliche Verharzung des Pseudojonons findet hierbei nicht statt.

Pseudojononhydrat $C_{13}H_{22}O_2$ wird nach Coulin (C. **1903**, II, 473, D. R. P. 143724) gewonnen, indem man konzentrierte Schwefel- oder

Phosphorsäure bei niedriger Temperatur in geringerer Menge, als zur Herstellung von Jonon erforderlich ist, einwirken läßt. Dicke, gelbe, beinahe geruchlose Flüssigkeit, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, Sdp.$_9$ = 176—178°, d_{15} = 0,960 und d_{20} = 0,957, Semicarbazon Smp. 144°. Es bleibt unentschieden, an welche doppelte Bindung sich das Wasser angelagert hat.

Homologe des Pseudojononhydrats stellt ebenfalls COULIN (D.R.P. 150771, C. **1904**, I, 1307) her, indem er analog die angegebenen hochprozentigen Säuren auf homologe Pseudojonone einwirken läßt. Methylpseudojonon $C_{14}H_{22}O$, gewonnen durch Kondensation des Citrals mit Methyläthylketon hat d_{20} = 0,896, gibt Methylpseudojononhydrat $C_{14}H_{24}O_2$, d_{20} = 0,950, Sdp.$_{12,5}$ = 186—192°, liefert öliges Semicarbazon. Ein Gemisch aus mehreren Methylpseudojononen (d_{20} = 0,912) gibt Hydrat von folgenden Eigenschaften: d_{20} = 0,956, Sdp.$_{13,5}$ = 185—195°, Semicarbazon Smp. 193°. Äthylpseudojonon $C_{15}H_{24}O$, d_{20} = 0,913, aus Citral und Methylpropylketon durch Kondensation mit Natronlauge erhalten, gibt ein Äthylpseudojononhydrat, d_{20} = 0,950, Sdp.$_{17,5}$ = 198—205°.

Homologe Pseudojonone wurden hauptsächlich von HAARMANN und REIMER gewonnen. Im D.R.P. 75128 (B. **27**, Ref. 768) finden wir, daß Citral auch mit den Homologen des Acetons kondensiert werden kann, wie z. B. mit Methyläthylketon usw.

Methylpseudojonon $C_{14}H_{22}O$ siedet bei 21,5 mm = 160—175°; dieses Homologe läßt sich ebenfalls zum homologen Jonon invertieren (C. **1902**, I, 235 und II, 613). Weiter wird diese Reaktion ausgeführt im D.R.P. 150827 (C. **1904**, I, 1379). Namentlich wird hier auf die vielfachen Isomerien Rücksicht genommen, die durch das verschiedene Eingreifen der Aldehydgruppe erklärt werden. Es entstehen bei der Invertierung natürlich auch verschiedene homologe Jonone. Diese homologen Pseudojonone kann man mit schwach saurer Bisulfitlösung in ein leichter und ein schwerer lösliches Isomeres zerlegen.

Citrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$. Citral und Acetessigester (HAARMANN und REIMER, D.R.P. 124227 und C. **1901**, II, 902 und 1102) lassen sich kondensieren, wenn man auf das Gemisch der Komponenten Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig bei nicht zu hoher Temperatur einwirken läßt. Dieser Ester, ein farbloses Öl, lagert sich selbst beim Sieden unter vermindertem Druck in einen isomeren Körper um (vgl. C. **1898**, I, 228). Die durch Verseifen des destillierten Esters erhaltene Säure $C_{14}H_{20}O_3$ schmilzt bei 138°. Dagegen läßt sich der Citrylidenacetessigester durch starke Säuren in einen cyklischen Ester umwandeln, welcher β-Jonon liefert; vgl. SEELER (Diss. Heidelberg 1897) und TIEMANN (B. **31**, 866).

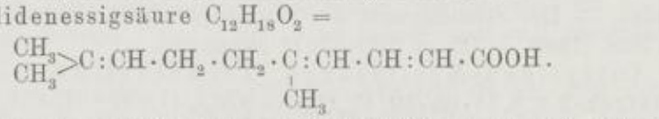
Acetylpseudojonon (HAARMANN und REIMER, D.R.P. 126960; C. **1902**, I, 77) kann durch Kondensation von Citral mit Acetylaceton erhalten werden. Dabei entsteht zunächst das Citrylidenbisacetylaceton vom Smp. 46—48°; durch Erhitzen geht dieser Körper in ein Isomeres vom Smp. 121—122° über. Durch Einwirkung konzentrierter Säuren

wird Acetyljonon erhalten, welches seinerseits β-Jonon liefert. Vgl. WEDEMEYER (Diss. Heidelberg 1897, 24).

Zur Kondensation von Citral und Aceton wird von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co. (D. R. P. 147839; C. **1904**, I, 128) Alkaliamid verwendet.

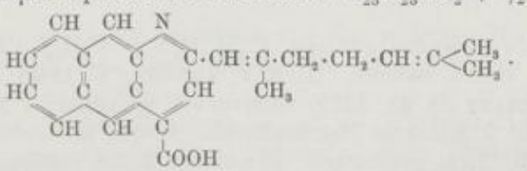
Das Pseudojonon ist nach allen diesen Mitteilungen ein leicht zersetzliches, dreifach ungesättigtes Keton, welches namentlich gegen Alkalien sehr empfindlich ist; Säuren invertieren es in das Jonon, ebenso gehen die homologen Pseudojonone in homologe Jonone über. Das Pseudojonon reagiert vermöge der Ketongruppe mit Semicarbazid, auch mit andern substituierten Ammoniaken. Die beiden benachbart stehenden doppelten Bindungen scheinen ein sterisches Hindernis dafür zu sein, daß sich bei dem Semicarbazon kein zweites Molekül Semicarbazid anlagert (vgl. RUPE und SCHLOCHOFF, B. **36**, 4382), während das Citronellylidenaceton mit zwei Molekülen Semicarbazid reagiert. Reduktionsprodukte des Pseudojonons sind nicht dargestellt worden, ebensowenig Derivate, die durch Anlagerung an die doppelten Bindungen entstehen.

Citrylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_2$ =



Der Äthylester dieser Säure wird nach VERLEY (Bl. III, **21**, 416) gewonnen, wenn man Citral mit Malonsäuremonoäthylester und Pyridin auf 95—100° erhitzt. Pseudojononartig riechendes Öl, Sdp.$_{24}$ = 160—162°. TÉTRY (Bl. III [1902], **27**, 601) kondensiert Citral mit Jodessigester bei Gegenwart von Zink; das Reaktionsprodukt ist kein einheitliches, da es innerhalb weiter Grenzen siedet. Hauptfraktion Sdp.$_9$ = 129° ist der Äthylester $C_{14}H_{22}O_2$. Außerdem entsteht ein Lakton von der Formel $C_{14}H_{20}O_3$, welches bei 10 mm Druck gegen 160° siedet. Die Citrylidenessigsäure erhält TÉTRY, indem er den Äthylester mit alkoholischem Kali verseift; farblose Flüssigkeit, Sdp.$_{18}$ = 175°, welche ein kristallinisches Kupfersalz gibt.

α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{23}NO_2 + {}^1/_2 H_2O$ =



DOEBNER (B. **27**, 352) stellte im Jahre 1894 diese und analoge Naphtocinchoninsäuren her; sie haben sich für Identifizierungen sehr brauchbar erwiesen, auch für einigermaßen quantitative Abscheidung der betreffenden Aldehyde eignen sich diese Derivate. Brenztraubensäure und Citral (je 1 Mol.) mit einem geringen Überschuß des letzteren, bzw. des auf einen Aldehyd zu prüfenden Öles, werden in absolutem Alkohol gelöst, hierzu wird β-Naphtylamin (1 Mol.) ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung ungefähr 3 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt.

Man beachte indessen, daß die Brenztraubensäure allein mit β-Naphtylamin reagiert unter Bildung der α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 310°, so daß man immer etwas Überschuß von Aldehyd anwenden muß. Den Schmelzpunkt der α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure gibt DOEBNER zunächst zu 197° an. 1898 kommt er (B. **31**, 3195) auf diese Reaktion zurück; es wird hinzugefügt, daß erwähnte α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure noch weiter reagiert und einen neutralen Körper vom Smp. 232° gibt (vgl. TIEMANN, B. **31**, 3324). Man muß deshalb diese Verhältnisse bei der Identifizierung des Citrals im Auge behalten. Der angegebene Smp. von 197° ist später etwas höher gefunden worden und liegt je nach dem Erhitzen bei 198—200°. Bei der Trennung des Citrals vom Citronellal kann man ebenfalls diese Methode benutzen (vgl. B. **27**, 2026 und **31**, 3328). Zum Zweck der Reinigung des Gemisches der beiden Naphtocinchoninsäuren wird das Gemisch in Ammoniak gelöst und durch Essigsäure wieder gefällt. Bei dem Umkristallisieren aus Alkohol scheidet sich zuerst die Citrylverbindung ab; aus der Mutterlauge kann durch Umkristallisieren reine bei 225° schmelzende Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure isoliert werden. — Der Schmelzpunkt der Citrylnaphtocinchoninsäure findet sich bei SCH. (**1899**, I, 72) zu 200—201° angegeben.

Citryliden-Mesityloxyd, Trimethyl-2,6,12-triskaidekatetren-2,6,8,11-on-10, $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$. BARBIER (D. R. P. 118288; C. **1901**, I, 711) gewinnt diesen Körper, indem er Citral mit Mesityloxyd kondensiert, $Sdp._{10} = 185°$, $d_{20} = 0{,}9156$. Schon hier mag erwähnt werden, daß sich dieses Kondensationsprodukt mit sauren Kondensationsmitteln in ein Derivat der Cyklocitralreihe, in das Janthon $C_{16}H_{24}O$, invertieren läßt, $Sdp._{10} = 162°$, $d_{20} = 0{,}9452$.

Citralamidophenylguanidin $C_{17}H_{24}N_4 = C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N : CH \cdot CH : C(CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2]$. Das Nitrat dieser Verbindung wird von PELLIZZARI und RICKARDS (G. **31**, I (1901), 526) gewonnen, von 110° an erweichend und bei 120° etwas schmelzend; auch stellen sie das Pikrat $C_{16}H_{24}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ vom Smp. 166—170° dar.

Citrylidencyanessigsäure $C_{13}H_{17}O_2N = C_9H_{15} \cdot CH : \overset{\overset{CN}{|}}{C} \cdot COOH$. Diese Säure stellte STREBEL (D. R. P. 108335; C. **1900**, I, 1177) zuerst her, TIEMANN (B. **31**, 3329) untersuchte sie näher; 1 Molekül Cyanessigsäure und 2 Moleküle Natriumhydrat werden in verdünnter Lösung mit 1 Molekül Citral geschüttelt; allmählich findet vollkommene Lösung des letzteren statt. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure ab. Durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin werden ca. 73—75 % der theoretischen Ausbeute an reiner, bei 122° schmelzender Säure erhalten. Man kann das Citral als Rohcitrylidencyanessigsäure nahezu quantitativ abscheiden. Es wurde diese Cyanessigsäure aus den verschiedensten Citralen erhalten, immer bildete sich hauptsächlich eine hochschmelzende, daneben eine niedrig schmelzende, welche jedoch in geringerer Menge auftritt. Es liegen demnach hier dieselben Verhältnisse

vor wie beim Semicarbazon des Citrals, auch hier trat neben dem bei 164° schmelzenden Semicarbazon in geringerer Menge ein solches vom Smp. 171° auf. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß jedes Rohcitral hauptsächlich aus Citral a und bis zu ca. 10 % aus Citral b besteht. Die Trennung der beiden kann nach dem Bisulfitverfahren oder durch die Citrylidenessigsäuren bewirkt werden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß sich Citral b weniger schnell mit Cyanessigsäure kondensiert als Citral a. 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser werden nach TIEMANN (B. **33**, 880) mit Rohcitral bis zur Lösung geschüttelt. Nach ca. 3 Minuten wird sofort schnell zweimal ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der Äther nimmt Citral b auf, welches mit Cyanessigsäure nicht reagiert hat. Aus der alkalischen Lösung wird Citrylidencyanessigsäure a vom Smp. 122° ausgefällt. Die Citrylidencyanessigsäure b erhält man alsdann, wenn Citral b mit Cyanessigsäure kondensiert wird, vom Smp. 94°; sie ist in Benzol bedeutend leichter löslich als die Citrylidencyanessigsäure a. Wir haben demnach in diesem Kondensationsprodukt ein Mittel an der Hand, nicht nur das Citral quantitativ abzuscheiden, sondern auch die beiden stereoisomeren Formen Citral a und b zu regenerieren und voneinander zu trennen.

Citrylidenbisacetessigester. KNOEVENAGEL (B. **35**, 392) untersucht verschiedene Ester in bezug auf ihre Spaltung durch Alkalien. Es hat sich herausgestellt, daß Citryliden- und Citronellylidenacetessigester durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden und selbst mit den konzentriertesten fast ausschließlich Ketonspaltung erleiden.

Citrylhydroxamsäure (VELARDI, G. **34** [1904], II, 66; C. **1904**, II, 734).

$$C_{10}H_{17}O_2N = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot C\!<\!\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}.$$

Das Cu-Salz der Säure wird erhalten, wenn man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 6 g Citral 7 g der Säure $C_6H_5S\!<\!\begin{matrix}OH\\NOH\\O\end{matrix}$ setzt, den Alkohol verjagt, mit Äther extrahiert und den wäßrigen Teil mit Kupferacetat fällt; dunkelgrünes Kristallpulver. Die aus diesem Salz freigemachte Säure bildet ein dickes Öl. —

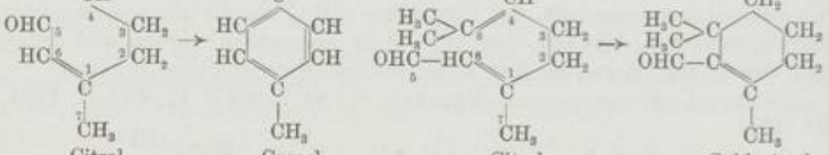
Die Hydroxyde der Alkalimetalle und die alkalischen Erden wirken in wäßriger Lösung auf das Citral namentlich beim Erwärmen energisch ein, so daß allmählich Verharzung eintritt. LABBÉ (Bl. III [1899], **21**, 407) ließ einprozentige alkoholische Kalilauge auf Citral einwirken. Er erhielt ein Polymerisationsprodukt, welches ein weißes geruchloses Pulver vom Smp. 81—82° darstellt und ll. in Benzol, unl. in Ligroin ist; es hat dieselbe Zusammensetzung wie Citral; er nennt es Polycitral $(C_{10}H_{16}O)_n$.

Methylheptenon und Acetaldehyd erhält VERLEY 1897 (Bl. III [1897] **7**, 175), als er 500 g Citral und 500 g K_2CO_3 in 5 l Wasser 12 Stunden lang kochte. Es stellte sich heraus, daß das Methylheptenon mit dem durch

Oxydation des Methylheptenols von TIEMANN und SEMMLER erhaltenen Keton identisch war. Auch TIEMANN (B. **32**, 107) konstatiert, daß das Citral bei einer derartigen Einwirkung alkalischer Agentien Acetaldehyd und Methylheptenon bildet. Er hat ferner ausführliche Versuche darüber angestellt, ob die doppelte Bindung durch Alkalien verlegt wird und kam dabei zu dem Resultat, daß dies nicht der Fall ist; nach wie vor wurde dieselbe α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198—200° erhalten.

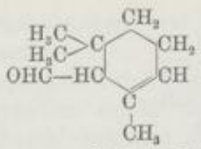
Cyklocitralreihe.

Geraniol, Citral, Citraloxim, Geraniumsäurenitril, Geraniumsäure, Pseudojonon, Geraniolen, sowie viele Derivate dieser Verbindungen sind befähigt, durch Ringschluß in zum Teil isomere Verbindungen überzugehen. Dieser Ringschluß kann, wie oben auseinandergesetzt wurde, in zwiefacher Weise vor sich gehen, entweder kommen wir zu einem p-Methylisopropyl —, also Cymolderivat, oder aber es resultiert ein hydrierter trimethylierter Benzolabkömmling, so daß am Citral selbst diese Umwandlung folgendermaßen vor sich geht:

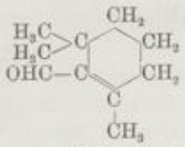


Citral Cymol Citral Cyklocitral.

Die Bedingungen, unter denen der eine oder andere Ringschluß statthat, sind nicht ganz klar gestellt. Das Citral selbst neigt dazu, Cymol zu bilden; dies hängt wohl damit zusammen, daß das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe sehr leicht mit 2 Wasserstoffatomen austreten kann. Ist dies Sauerstoffatom substituiert oder liegt die Aldehydgruppe nicht direkt vor, so scheint der Übergang in die Cyklocitralreihe bevorzugt zu sein. Die Umlagerung selbst wird durch saure Agentien bewirkt, namentlich ist hochprozentige Schwefelsäure in dieser Beziehung ausführlich studiert worden. Da wir jedoch in saurer Lösung arbeiten, so ist noch folgendem Umstande besonders Rechnung zu tragen. Trotzdem der Ringschluß stattgefunden hat, bleibt für diese Cyklocitralreihe noch eine doppelte Bindung im Kern übrig; diese doppelte Bindung kann nun durch Einwirkung der angewandten Säure umgelagert werden, so daß wir in dieser ganzen Cyklocitralreihe noch Isomerien haben können. Allerdings hat sich herausgestellt, daß es besonders zwei Möglichkeiten sind, die hierbei hauptsächlich in Frage kommen, das sind für das Cyklocitral selbst folgende beiden Konfigurationen:



α-Cyklocitral

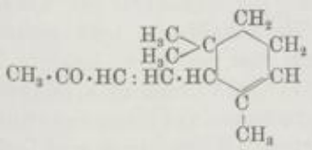


β-Cyklocitral.

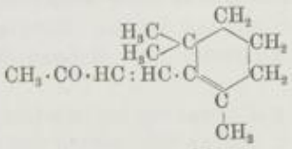
Die Entstehung dieser beiden isomeren Formen geht nebeneinander vor sich; je nach der zu invertierenden olefinischen Verbindung herrscht in dem invertierten Produkt bald die eine, bald die andere Form vor; ausführlich wird diesen Verhältnissen bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen Rechnung getragen werden.

Wir müssen demnach streng auseinanderhalten einmal die physikalische Isomerie des Citrals a und Citrals b — ebenso natürlich einiger seiner olefinischen Derivate —, sowie die Isomerie der Cyklocitralreihe; diese ist jedoch eine chemische Isomerie. Die Abbauprodukte, namentlich die Oxydationsderivate sind in diesem Falle von beiden cyklischen Reihen verschieden, während sie in der olefinischen Citral a- und b-Reihe gleich sind. Die Umlagerung der Citral a- und b-Reihe in die Cykloreihe liefert nun stets dieselben Derivate, so daß wir immer bei dieser Invertierung in gleicher Weise ein Gemenge von α- und β-Isomeren erhalten. — Da es eine der aliphatischen vollkommen korrespondierende cyklische Reihe gibt, so wird die Besprechung der letzteren wie die jener erfolgen; da jedoch diese ganze Reihe besonders wichtig in bezug auf das Jonon ist, so soll die Besprechung dieses Moleküls zuerst erfolgen.

α- und β-Jonon $C_{13}H_{20}O$ =



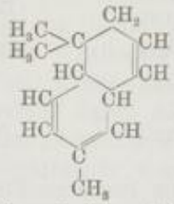
α-Jonon



β-Jonon.

Gelegentlich der Untersuchung des Aromas der Veilchenwurzel, bei welcher als riechender Bestandteil das Keton Iron $C_{13}H_{20}O$ festgestellt wurde, gelangten Tiemann und Krüger (B. **26**, 2693) im Jahre 1893 zu einem isomeren Keton $C_{13}H_{20}O$, als sie Citral und Aceton kondensierten: es entstand das Pseudojonon. Diese Verbindung war olefinisch und konnte analog der Überführung der Geraniumsäure usw. in cyklische Verbindungen ebenfalls in ein cyklisches Isomeres, das Jonon, umgewandelt werden. 20 Teile Pseudojonon, 100 Teile Wasser, 2,5 Teile Schwefelsäure und 100 Teile Glycerin werden im Ölbade mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Durch fraktionierte Destillation wird ein Jonon erhalten vom $Sdp._{12}$ = 126—128°, d_{20} = 0,9351, n_D = 1,507, ll. in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; M. R. = 61,1, ber. für das Keton $C_{13}H_{20}O$ = 59,54.

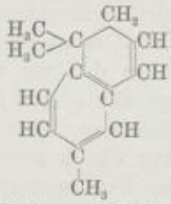
Jonen $C_{13}H_{18}$ =



Dieser Kohlenwasserstoff wird nach T. und Kr. (a. a. O. S. 2693), analog dem Iren aus dem Iron, durch Erhitzen des Jonons mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Farbloses, in Wasser unl. Öl, Sdp.$_{10}$ = 106—107°, d_{20} = 0,9338, n_D = 1,5244, M.R. = 57,00, während sich für $C_{13}H_{18}$ 56,56 berechnet.

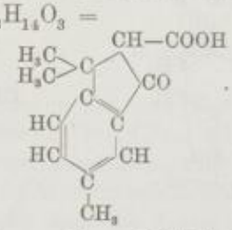
Oxydationsprodukte des Jonens. Wird das Jonen mit Chromsäure oxydiert, so treten ähnliche Erscheinungen auf wie beim Iren, es werden 2 Wasserstoffatome aboxydiert und es entsteht beim Jonen zuerst der hypothetische Kohlenwasserstoff

Dehydrojonen $C_{13}H_{16}$ =



Dieser Kohlenwasserstoff ist bisher nicht isoliert worden, aber bei allen Oxydationen des Jonens ergeben sich seine Abbauprodukte.

Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ =

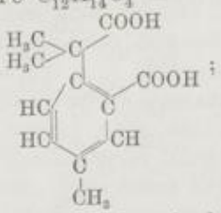


(A. a. O. S. 2694). T. und Kr. oxydieren 25 Teile Jonen, in 25 Teilen Eisessig gelöst, unter sorgfältiger Eiskühlung mit 50 Teilen CrO_3 in 150 Teilen Wasser usw. Die Oxydation wird mit dem zurückbleibenden Kohlenwasserstoff wiederholt. Um das entstandene Säuregemisch zu trennen, werden mittels Calciumcarbonat die Calciumsalze dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert zuerst das Calciumsalz der Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ aus, während die Calciumsalze der Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ und der Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ in der Mutterlauge zurückbleiben. Diese wird angesäuert und mit Äther extrahiert; den Ätherrückstand nimmt man mit wenig Alkohol auf, versetzt die Lösung mit viel heißem Wasser und kocht bis zur Entfernung des Alkohols. Beim Erkalten scheidet sich Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$ aus,

während die Tricarbonsäure erst bei weiterem Eindampfen der Flüssigkeit herauskristallisiert.

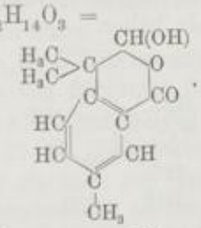
Die Jongenogonsäure bildet bei 237° schmelzende Nadeln. Bei energischer Oxydation ergibt sie nur Joniregentricarbonsäure, während sie mit verd. Chamäleonlösung usw. neben dieser Tricarbonsäure die

Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ =



Smp. 130—131° liefert, die beim Schmelzen in das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_3$ vom Smp. 105° übergeht. Destilliert man die Dicarbonsäure über Natronkalk, so entsteht Cymol. Durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie glatt in die Jonerigentricarbonsäure über.

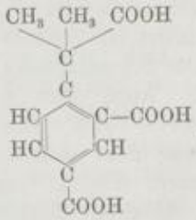
Das Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3$ =



Diese Verbindung von weniger sauren Eigenschaften wird erhalten, wenn man nach der Oxydation mit Chromsäure in Wasser gießt und ausäthert. Der Äther wird mit Bicarbonatlösung geschüttelt, an welches die Säure geht; alsdann wird er mit Natronlauge behandelt, die ihrerseits das Jonegenalid aufnimmt; Smp. 175°.

Jonegenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$. Diese Säure gewannen T. u. Kr., als sie Jonen direkt mit Kaliumpermanganat oxydierten. Sie enthält 2 Mol. Kristallwasser, schmilzt bei 140—145°, wird um 150° wieder fest, sintert zwischen 199—201°, um gegen 207—208° abermals zu schmelzen; es ist dies der ungefähre Smp. des Anhydrids der Joniregentricarbonsäure.

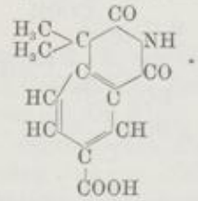
Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ =



Wie der Name andeutet, ist diese Säure sowohl ein Oxydationsprodukt des Irens, als auch des Jonens und wird bei direkter Oxydation erhalten,

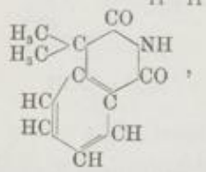
wenn man das Iren und Jonen zuerst mit schwachen, alsdann mit starken Oxydationsmitteln behandelt; weiße Nadeln, verliert gegen 150° 1 Mol. Wasser und geht in das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_5$ vom Smp. 214° über. Der Trimethylester dieser Tricarbonsäure $C_9H_9(CO_2CH_3)_3 = C_{15}H_{18}O_6$ kristallisiert in bei 93° schmelzenden Nadeln.

Imidsäure aus Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{11}O_4N$ =



(S. 2686). Das Ammoniumsalz der Joniregentricarbonsäure wird erhalten, wenn man die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft. Durch trockne Destillation desselben im Kohlensäurestrom entsteht das entsprechende Imid, weißes Pulver, Smp. über 300°, Sdp. wenige Grade höher.

Dimethylhomophtalsäureimid $C_{11}H_{11}O_2N$ =



gewinnt man bei der trocknen Destillation des Silbersalzes der vorigen Säure im Kohlensäurestrom; Smp. 118°, identisch mit dem anderweitig durch Synthese erhaltenen Imid.

Alle diese letzteren Oxydationsprodukte und Derivate sind gleichmäßig aus dem Iren und Jonen gewonnen worden. —

v. Baeyer (B. **32**, [1899] 2438) behandelt das Jonen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure. Das hierbei entstehende gelbe Öl wird im Kältegemisch mit der zehnfachen Menge trocknen Broms versetzt, alsdann wird Jod usw. hinzugefügt; es entsteht hierbei das Tetrabromid $C_{13}H_{10}Br_4$; das Rohprodukt schmilzt bei 217—220°. Es leitet sich von einem 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin ab, welches in der 1-Methylgruppe einmal und im Naphtalinkern dreimal bromiert ist. Dieses Rohprodukt wird in Eisessig mit Silberacetat gekocht. Der Schmelzpunkt des Rohacetats = $C_{15}H_{13}Br_3O_2$ liegt bei 181 bis 183°. Auch der Äthyläther = $C_{13}H_{10}BrOC_2H_5$ wurde dargestellt; Smp. 141—142°. Der Alkohol $C_{13}H_{10}Br_3OH$ vom Smp. 230—231° wurde aus dem Acetat mit Chinolin und methylalkoholischem Kali gewonnen. Durch Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure entsteht der Aldehyd $C_{13}H_9Br_3O$ vom Smp. 200—204°. Dieser Aldehyd wird von verd. Salpetersäure zur Tribromdimethyl-α-Naphtoësäure $C_{13}H_9Br_3O_2$ vom Smp. 244—245,5° oxydiert, deren

Athyläther ebenfalls dargestellt wurde; Smp. 138—142°. Alsdann wurde die Säure entbromt, aus der entbromten Säure durch Oxydation die Dimethyl-α-Naphtoësäure $C_{13}H_{12}O_2$ vom Smp. 168—171° erhalten. Aus dieser Säure entsteht durch Destillation mit Kalk 2, 6-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ vom Smp. 110—111°, das schwach nach Orangenblüten riecht.

Außerdem stellte v. Baeyer noch her das 2, 6-Dimethyl-α-Naphtochinon, die Trimellithsäure, den Alkohol des Trimethylnaphtalins, das Bromid des Alkohols und das 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin. —

In einer zweiten Abhandlung bringt Tiemann (B. **31**, 814ff.) im Jahre 1898 weitere Mitteilungen sowohl über das Jonon, als auch dessen Derivate. Zum Nachweis des Pseudojonons führte er es mit Jodwasserstoffsäure durch das Jonon hindurch, ohne dieses Keton zu isolieren, in Jonen über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält er alsdann die Joniregentricarbonsäure vom Smp. 150°, wobei sie unter Wasserverlust in das Anhydrid vom Smp. 214° übergeht.

Über die Darstellung des Jonons und über seine Reinigung gibt er an, daß man diese durch die mit substituierten Ammoniaken erhaltenen Derivate hindurch vornehmen kann.

Das Phenylhydrazon des Jonons bildet ein Öl und kann durch Destillation im Dampfstrom von flüchtigen Beimengungen befreit werden.

Das Oxim des Rohjonons (vgl. auch D. R. P. 73089) wird zunächst immer als Öl erhalten; es ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Sowohl aus dem Oxim, als auch aus dem Phenylhydrazon und Semicarbazon kann das Jonon regeneriert werden.

Die Natriumbisulfitverbindung des Jonons wird wie jene des Pseudojonons erhalten, indem man das Rohjonon mit der doppelten Menge käufliche Natriumbisulfitlösung, verdünnt mit Wasser, am Rückflußkühler 6—8 Stunden erwärmt. Auch aus dieser Lösung läßt sich das Jonon durch Alkalihydrat regenerieren.

Das Jononsemicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NHCONH_2$ wird erhalten (B. **28**, 1754), wenn man in Eisessiglösung arbeitet; in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol lösliche, in Ligroin fast unlösliche Nadeln, Smp. 109—110° (vgl. weiter unten).

Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20}:N\cdot \overset{(1)}{N}HC_6H_4\overset{(4)}{Br}$ scheidet sich nach wenigen Minuten als kristallinischer weißer Niederschlag ab, wenn zu einer kalt bereiteten Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in Eisessig Jonon hinzugesetzt wird, Smp. bei 140—145°, gegen Säuren ziemlich beständig; (B. **31**, 852) wird der Smp. 140—143° angegeben, wahrscheinlich monoklin (vgl. ebenfalls unten). —

Über die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon, berichtet Tiemann (B. **31**, 897) im Jahre 1898. Nach einer Beobachtung von de Laire (Am. Pat. Nr. 600429) wird bei der Invertierung des Pseudojonons mit konz. Schwefelsäure ein Jonon erhalten, dessen p-Bromphenylhydrazon und Semicarbazon sich etwas anders verhalten als die

bekannten Verbindungen des Jonons. Diese Art der Invertierung ist im Wesen dieselbe wie die früher angegebene, nur entstehen trotzdem dabei die beiden Jonone in etwas anderem Mengenverhältnis. —

β-Jonon wird erhalten, wenn man 1 Teil Pseudojonon oder Jonon tropfenweise in 3—4 Teile gut gekühlte, konz. Schwefelsäure fließen läßt (a. a. O. S. 870); man gießt in Wasser, äthert aus usw., Sdp. des Rohöls bei 18 mm = 135—145°. Zur Abtrennung des α-Jonons wird diese Fraktion in Alkohol gelöst und eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wäßrige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat im Überschuß hinzugefügt; es kristallisiert aus das

Semicarbazon des β-Jonons, Smp. 148—149°. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung dieses Semicarbazons mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure wird es bereits bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt; es entsteht das β-Jonon vom $Sdp._{18}$ 140°, $d_{17} = 0{,}946$, $n_D = 1{,}521$, M. R. = 61,70, ber. für Keton $C_{13}H_{20}O$ = 59,24.

Das p-Bromphenylhydrazon des β-Jonons, Smp. 115—116°, bildet rechteckige Tafeln.

Das Oxim des β-Jonons ist ein Öl.

β-Jononoximessigsäure $C_{15}H_{23}O_3N = C_{13}H_{20}:NOCH_2COOH$ bildet sich, wenn man die alkoholische Auflösung von 1 Mol. β-Jononoxim, 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. Kaliumhydrat mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; Smp. 103°.

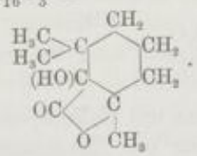
Ketazin des β-Jonons $C_{26}H_{40}N_2 = C_{13}H_{20}:N\cdot N:C_{13}H_{20}$ entsteht, wenn man in verdünnt alkoholischer Lösung Jonon mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Essigsäure zusammenbringt, Smp. 104—105°.

Das β-Jonon wird auch erhalten (B. **33**, 3722), indem man β-Cyklocitral mit 3 Teilen Aceton mischt und mit der Lösung von etwa 0,05 Teilen Natrium in absolutem Alkohol versetzt; es liefert das bei 148° schmelzende Semicarbazon und das bei 116—118° schmelzende p-Bromphenylhydrazon. Das β-Jonon entsteht ferner (D. R. P. 124228 (C. **1901**, II, 1102), wenn man die Jononcarbonsäure $C_{14}H_{20}O_3$ vom Smp. 208° über ihren Schmelzpunkt erhitzt; letztere Säure wird dargestellt durch Verseifen des Jononcarbonsäureäthylesters: $Sdp._{11}$ = 160°, $d_{19} = 1{,}0387$, $n_D = 1{,}5110$, Smp. 49°. Dieser Ester wird seinerseits gewonnen aus dem aliphatischen Citrylidenacetessigester durch Einwirkung von konzentrierter oder wenig verdünnter Schwefelsäure in der Kälte. — Schließlich wird das β-Jonon gewonnen aus dem Acetyljonon durch Erwärmen mit Alkalien, $Sdp._{25}$ = 170—172°, $d_{18} = 1{,}03$, $n_D = 1{,}521$ (Haarmann und Reimer, D. R. P. 126960; C. **1902**, I, 77). Das Acetyljonon erhält man aus dem Acetylpseudojonon durch Einwirkung konz. oder wenig verd. Säuren.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht aus dem β-Jonon etwas α-Jonon neben viel Harz.

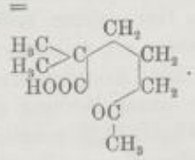
Aboxydation des β-Jonons mit Kaliumpermanganat (Tiemann, B. **31**, 857 und B. **33**, 3703):

Oxyjonolakton $C_{10}H_{16}O_3$ =



Tiemann oxydiert β-Jonon mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung. Die durch Säuren abgeschiedenen Produkte werden mit Äther ausgeschüttelt, welcher ein Öl hinterläßt, das nur teilweise an Natriumbicarbonat geht. Der nicht mit diesem Reagens sich verbindende Anteil wird ausgeäthert; es hinterläßt der Äther nach dem Absieden bei 130° schmelzende Kristalle, welche sich als ein Lakton erweisen. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht ein Bromlakton von der Formel $C_{10}H_{15}BrO_2$, welches beim Kochen mit Alkalilauge in eine bei 177,5° schmelzende Dioxydihydrocyklogeraniumsäure übergeht. Diese Säure ist verschieden von der von Tiemann und Semmler erhaltenen (B. **26**, 2726) Dioxydihydrocyklogeraniumsäure aus der Isogeraniumsäure.

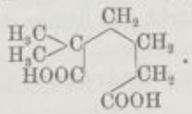
Geronsäure $C_9H_{16}O_3$ =



Die bei der eben erwähnten Oxydation des β-Jonons an Bicarbonat gehenden Säuren werden aus der alkalischen Lösung durch Ansäuernwiedergewonnen; das Säuregemisch wird mit Kupferacetatlösung $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein unlösliches Kupfersalz, ferner bleibt eine freie Säure gelöst in der wäßrigen Kupferacetatlösung, welche mit letzterem keinen Niederschlag gibt. Um diese Säure zu gewinnen, äthert man wiederholt aus; der Äther hinterläßt ein essigsäurehaltiges, farbloses Öl, welches in wäßriger Lösung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat versetzt das

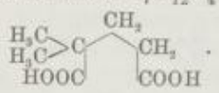
Semicarbazon der Geronsäure $C_{10}H_{19}O_3N_3 = C_9H_{16}O_2 : N \cdot NH \cdot CONH_2$, Smp. 164°, abscheidet; aus diesem Semicarbazon kann die freie Geronsäure als farbloses, dickflüssiges Öl abgeschieden werden.

as-α, α-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$ =



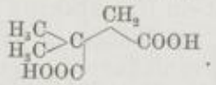
Diese Säure wird gewonnen, indem man eine alkalische Lösung der Geronsäure mit alkalischer Bromlösung versetzt usw.; sie gibt ein schwerlösl. Kupfersalz, ferner geht sie mit Acetylchlorid erhitzt nicht, wenigstens nicht erheblich, in ein Anhydrid über, wie es ihrer Natur als Adipinsäure entspricht.

as-α, α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$ =



Bei der Oxydation des β-Jonons mit Kaliumpermanganat wurde vorhin ein Säuregemisch erwähnt, welches mit Kupferacetat teilweise einen Niederschlag gibt. Diese Säure ist hauptsächlich as-α, α-Dimethylglutarsäure, vermengt mit etwas der soeben erwähnten as-α, α-Dimethyladipinsäure; sie schmilzt bei 85° und läßt sich mit Acetylchlorid in das Anhydrid $C_7H_{10}O_3$ überführen, welches mit Anilin die as-α, α-Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N$ vom Smp. 143° liefert.

as-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ =



Diese Säure befindet sich unter denjenigen Oxydationsprodukten des β-Jonons, welche, wie die Geronsäure, kein unl. Salz mit Kupferacetat liefern. Hat man mittels Semicarbazid die Geronsäure entfernt, und dampft man die vorhandene Essigsäure mit Wasser ab, so erstarrt die Lösung allmählich zu Kristallen vom Smp. 142°. Mit Acetylchlorid liefert diese Säure das Anhydrid, welches mit Anilin unter Bildung der bei 189° schmelzenden Dimethylsuccinanilsäure $C_{12}H_{15}O_3N$ reagiert. —

α-Jonon. Das gewöhnliche Jonon (B. **31**, 874), wie es durch Invertierung des Pseudojonons erhalten wird, besteht aus den beiden chemischen Isomeren α- und β-Jonon; das letztere läßt sich darin nachweisen durch das bei 148—149° schmelzende β-Jononsemicarbazon, welches durch Abscheidung aus letzterem regeneriert werden, alsdann durch das bei 115—116° schmelzende β-Jonon-p-Bromphenylhydrazon weiterhin identifiziert werden kann. Dieses Semicarbazon ist weniger löslich in Alkohol als jenes des α-Jonons. Das Oxim des β-Jonons wird als Öl erhalten, wogegen das

Oxim des α-Jonons $C_{13}H_{20}:NOH$ bei 89—90° schmilzt. Aus diesem Oxim läßt sich folgendes α-Jonon regenerieren: $Sdp._{11}$ = 123—124°, $Sdp._{17}$ = 134—136°, d_{20} = 0,932, n_D = 1,4980, M.R. gef. 60,38, ber. für $C_{13}H_{20}O|^{F}$ = 59,24.

Semicarbazon des α-Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Smp. 107—108°; demnach besteht das früher dargestellte Semicarbazon aus Rohjonon hauptsächlich aus α-Jonon.

α-Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}BrN_2 = C_{13}H_{20}N:NH\cdot C_6H_4Br$, Smp. 142—143°.

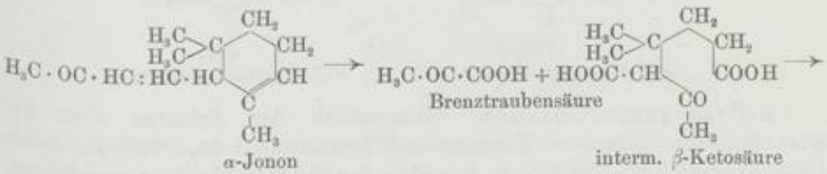
α-Jononoximessigsäure $C_{15}H_{23}NO = C_{13}H_{20}:NO\cdot CH_2COOH$, Smp. 98—99°.

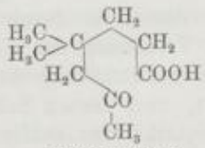
Ketazin des α-Jonons $C_{26}H_{40}N_2 = C_{13}H_{20}:N\cdot N:C_{13}H_{20}$, Smp. 99°. — Zur Darstellung von reinem α-Jonon empfehlen Tiemann und Lemme (D. R. P. 106512; C. **1900**, I, 576) folgendes Verfahren: Man reinigt das

Jonon durch Auflösen in Natriumbisulfit und Regeneration des Jonons. Aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung des Jonons in Bisulfit bzw. Sulfit kristallisieren beim Eindampfen zuerst die Alkalisalze der Hydrosulfonsäurederivate des α-Jonons aus. Bei der Destillation der Lösung in einem starken Dampfstrom wird im wesentlichen nur β-Jonon in Freiheit gesetzt, worauf aus der restierenden Lösung α-Jonon durch Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge abgeschieden wird. Bei einem an β-Verbindung armen Jonon empfiehlt es sich beide Trennungsmethoden nacheinander auszuführen. α-Jonon kann, wenn erforderlich, durch das bei 87° schmelzende Oxim, β-Jonon durch das bei 148° schmelzende Semicarbazon weiter gereinigt werden.

Aboxydation des α-Jonons. Um sicher zu sein, daß nur die α-Modifikation des Jonons vorlag, oxydierte TIEMANN (B. **33**, 3726) das kristallisierte Oxim mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung. Mit Hilfe von Kupferacetat wurde alsdann die Trennung vorgenommen (vgl. Cyklogeraniumsäure). Es wurde nun nicht die Geron-, sondern die Isogeronsäure gewonnen.

Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$. Wir haben folgende Übergänge vom α-Jonon zur Isogeronsäure





Isogeronsäure.

Die intermediär entstehende β-Ketosäure spaltet bei ihrer Abscheidung Kohlensäure ab und geht in die Isogeronsäure über. Letztere liefert ein Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ vom Smp. 198°. Über die weiteren Abbauprodukte der Isogeronsäure vgl. Cyklogeraniumsäure. —

Bei sämtlichen Darstellungsweisen des Rohjonons geht man entweder vom Pseudojonon bzw. dessen Derivaten aus und invertiert diese Verbindungen mit Säure, oder aber man geht vom Cyklocitral aus und kondensiert mit Aceton. Da es α- und β-Cyklocitral gibt, so kommt man natürlich auf diese Weise auch zu einem α- und β-Jonon. (STREBEL, D. R. P. 108335 und HAARMANN und REIMER, D. R. P. 116637).

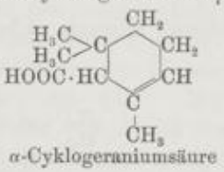
Über die Darstellung von Jonon vgl. auch ferner BARBIER und BOUVEAULT (Bl. III, **15**, 1003), welche Pseudojonon zu einer im Kältegemisch sich befindenden Schwefelsäure von 65—70 % hinzutropfen lassen, nach

erfolgter Lösung kurze Zeit auf 100° erwärmen und alsdann in kaltes Wasser gießen.

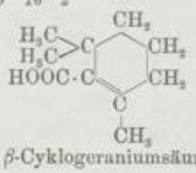
Jonon ist in flüssiger Luft deutlich löslich (ERDMANN, J. pr. II, **61**, 225).

Die Darstellungsweisen von α- und β-Jonon haben wir ausführlich erörtert; es ist noch zu erwähnen, daß sich das α-Jonon durch Schwefelsäure in β-Jonon überführen läßt. Hiernach scheint es fast so, als ob bei der Invertierung des Pseudojonons zum Jonon zuerst das α-Jonon, alsdann das β-Jonon entsteht. Ist diese Auffassung richtig, so haben wir einen wichtigen Fingerzeig für die Wasseranlagerung und -abspaltung, indem daraus hervorgeht, daß die beiden doppelten Bindungen des Citrals sofort durch Wasseranlagerung gelöst, alsdann zwei Moleküle Wasser abgespalten werden, indem Ringschluß zur Cyklocitralreihe statthat und die doppelte Bindung im Kern des α-Jonons entsteht. Durch stärkere Säuren wird alsdann wiederum Wasser angelagert, die darauffolgende Wasserabspaltung findet aber im anderen Sinne, und zwar zum β-Jonon, statt. Beide Jonone geben, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, dasselbe Jonen $C_{13}H_{18}$. —

α- und β-Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ =



α-Cyklogeraniumsäure



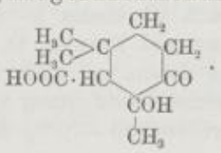
β-Cyklogeraniumsäure.

α-Cyklogeraniumsäure. Gelegentlich der Arbeiten über die Geraniumsäure gelang es TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2725) im Jahre 1893 Abkömmlinge des Citrals in solche der Cyklocitralreihe überzuführen. Die Geraniumsäure, welche einerseits durch Oxydation des Citrals mit Silberoxyd, anderseits durch Verseifung des Nitrils $C_{10}H_{15}N$ erhalten war, wurde durch hochprozentige Schwefelsäure in ein Isomeres übergeführt, dessen Sdp.$_{11}$ bei 138° liegt, und dessen Schmelzpunkt bei 103,5° angegeben wurde. Der Siedepunkt der cyklischen Säure liegt demnach niedriger wie jener der aliphatischen.

Das Dibromid der α-Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2Br_2$ wird erhalten durch Bromierung der Säure in Chloroformlösung; Smp. 121°.

Dihydroxy-α-Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Oxydiert man Isogeraniumsäure unter guter Eiskühlung mit 1 Atom O mittelst Kaliumpermanganatlösung, so erhält man eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_4$ und vom Smp. 195—196° bzw. 198—200° (B. **33**, 3716), welche nur durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung entstanden sein kann.

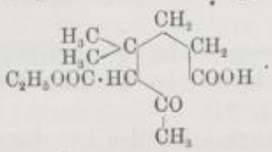
Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_4$ =



Aus der Dihydroxysäure entsteht durch weitere Oxydation die zugehörige Ketosäure; man erhält sie auch neben der Dihydroxysäure gelegentlich der Oxydation der α-Cyklogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat; Smp. 145°. Sie bildet ein Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_4N_3$ vom Smp. 216°.

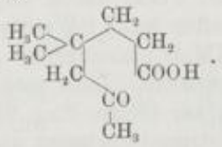
Dioxydihydrocyklogeraniumsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_4$. Der Ester wird gewonnen, indem man zum Natriumsalz der Dihydroxysäure Jodäthyl hinzusetzt und mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht; Smp. 92°.

Dimethylacetyladipinestersäure $C_{12}H_{20}O_5$ =



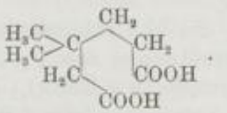
Wird der eben erwähnte Äthylester in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, so läßt sich mit Semicarbazid das Semicarbazon der Ketosäure = $C_{13}H_{23}N_3O_5$ gewinnen; Smp. 157°.

Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$ =



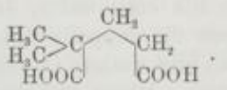
Durch Verseifen des Natriumsalzes dieser Ketosäure tritt Ketonspaltung ein und es resultiert die Isogeronsäure, welche ein Semicarbazon vom Smp. 198° liefert. Die Isogeronsäure entsteht auch durch Oxydation der α-Cyklogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat neben der Dioxydihydrocyklogeraniumsäure und neben der Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure (B. **31**, 883).

as-β, β-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$ =



Wird die Isogeronsäure mit alkalischer Bromlösung behandelt, so scheidet sich Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff ab und es entsteht eine Säure vom Smp. 87°; sie gibt kein Anhydrid.

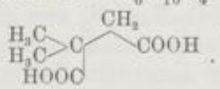
as-α, α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$ =



Durch Kochen der bei der Oxydation entstandenen Säuren mit Kupferacetat entsteht ein Kupfersalz der as-α, α-Dimethylglutarsäure, Smp. 85°;

sie läßt sich in die bei 143° schmelzende α-Dimethylglutaranilsäure $C_{13}H_{17}O_3N$ überführen.

as-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ =

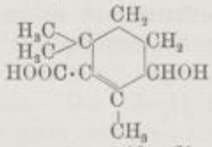


Bei der Oxydation der α-Cyklogeraniumsäure entsteht ein Säuregemisch, welches mit Kupferacetat gekocht einen Niederschlag gibt, während neben wenig Isogeronsäure die as-Dimethylbernsteinsäure in Lösung bleibt; Smp. 141—142°.

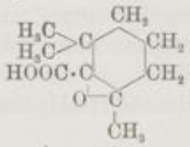
Durch diese Oxydationsprodukte der α-Cyklogeraniumsäure, welche sich stufenweise verfolgen lassen, ist die Konstitution dieser Säure aufgeklärt worden. —

β-Cyklogeraniumsäure. Bei der Invertierung der Geraniumsäure in die Cyklogeraniumsäure entsteht zweifellos neben der α- stets auch die β-Modifikation. Konzentration der invertierenden Säure, sowie Dauer der Einwirkung scheinen von wesentlichem Einfluß auf die Bildung der einen oder anderen Modifikation zu sein. In reinem Zustande wurde die Säure von Tiemann (B. **33**, 3722) durch Oxydation des β-Cyklocitrals erhalten. 17 g Aldehyd werden mit 1 l Wasser geschüttelt und allmählich 3 Atome Sauerstoff (34 g $KMnO_4$) hinzugefügt. Hierbei entsteht neben der Geronsäure β-Cyklogeraniumsäure. Läßt man β-Cyklocitral an der Luft stehen, so oxydiert es sich zur Säure, Smp. 93—94°; diese ist eine sehr schwache Säure, zersetzt Natriumbicarbonat nicht, wird anderseits jedoch nicht durch Kohlensäure aus ihren Salzen abgeschieden und entfärbt Brom sehr langsam.

Oxydationsprodukte der β-Cyklogeraniumsäure. $C_{10}H_{16}O_3$ =



oder

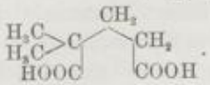


Kaliumpermanganat greift die β-Cyklogeraniumsäure nur langsam an. 10 g Säure werden mit einer Lösung von 1 g Ätznatron in 1 l Eiswasser gelöst, dazu 2 Atome Sauerstoff (15 g $KMnO_4$) gegeben. Das entstandene Säuregemisch enthielt noch 5 g unveränderte β-Cyklogeraniumsäure; außerdem konnte durch Semicarbazid eine Säure abgetrennt werden. Es schied sich ein Semicarbazon vom Smp. 240° ab. Die nicht reagierende Säure zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und Smp. 186°. Tiemann sieht diese Säure als ungesättigte Oxysäure an; Br- und $KMnO_4$-Lösung werden nur sehr langsam entfärbt. Ich halte dafür, daß eine Oxydsäure vorliegt, da Kaliumpermanganat zuerst die doppelte Bindung angreifen sollte. Mit dieser Auffassung steht auch die weitere Oxydation dieser Säure im Einklang, indem mit Chromsäure α-Dimethylglutarsäure entsteht.

Ketosäure $C_9H_{12}O_3$. Wie oben angegeben, scheidet Semicarbazid aus den bei der Oxydation entstandenen Säuren ein Semicarbazon vom

Smp. 240° ab. Zersetzt man das letztere mit Schwefelsäure, so resultiert eine Säure vom Smp. 189° und der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_3$; die Säure entsteht nur in geringer Menge.

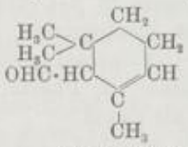
as-α,α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$ =



Die Bildung dieser Säure wurde bereits erwähnt, die Oxydation geht gewöhnlich bis zu ihr weiter, Anilsäure Smp. 143,5°. Es ist auffallend, daß die Oxydation der β-Cyklogeraniumsäure bis zu dieser Säure verläuft, daß hingegen nicht Geronsäure gebildet wird, während aus dem β-Cyklocitral gerade diese Säure erhalten wird. Die Carboxylgruppe muß demnach die Oxydbildung begünstigen, so daß die weitere Oxydation nicht mehr zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an welche das Sauerstoffatom gebunden ist, statthaben kann, sondern an benachbarter Stelle einsetzt.

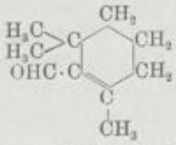
Es liegen in der α- und β-Cyklogeraniumsäure dem α- und β-Jonon ganz analoge Verbindungen vor, welche mut. mut. dieselben Oxydationsprodukte liefern. —

α- und β-Cyklocitral $C_{10}H_{16}O$ =



α-Cyklocitral

und



β-Cyklocitral.

Das olefinische Citral geht durch wasserabspaltende Mittel in Cymol über, wobei der Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 stattfindet; es entsteht demnach p-Methylisopropylbenzol. Geringe Mengen dürften aber auch einer anderen Art der Ringschließung unterliegen. Es findet nämlich auch die Verkuppelung zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 6 statt, so daß sich Cyklocitral bildet. Die Bildung dieses Aldehyds läßt sich jedoch auf andere Weise besser durchführen. Strebel (D. R. P. 108335; C. **1900**, I, 1177) geht von der Citrylidencyanessigsäure aus und invertiert diese mit Schwefelsäure (nach D. R. P. 75062), die Cyklocitrylidencyanessigsäure verseift er alsdann mit Alkalilauge. Das entstehende Cyklocitral rötet fuchsinschweflige Säure, reduziert ammoniakalische Silberlösung und bildet ein kristallisiertes Semicarbazon. Mit Aceton kondensiert bildet es β-Jonon, so daß hauptsächlich β-Cyklocitral vorliegen muß (vgl. auch D. R. P. 116637; C. **1901**, I, 148); das durch Kondensation erhaltene Jonon hat d_{21} = 0,9435. — Ferner werden Cyklocitralverbindungen erhalten (Haarmann und Reimer, D. R. P. 123747; C. **1901**, II, 716), wenn man Citral mit primären Aminen oder solchen Substanzen kondensiert, welche eine freie Amidogruppe enthalten, und diese Derivate mit konz. Säuren behandelt. Das Citrylidenanilin z. B. läßt man in konz.

Schwefelsäure eintropfen, gießt auf Eis und destilliert mit Wasserdämpfen das Cyklocitral über; auch das Citrylidenäthylamin, ein dickflüssiges Öl, läßt sich analog verwenden. Ebenso nach D. R. P. 138141 (C. **1903**, I, 266) läßt sich Cyklocitral aus dem Cyklogeraniol erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert letzteres Cyklocitral. War das Cyklogeraniol durch Invertierung mit Phosphorsäure dargestellt, so erhält man fast reines α-Cyklocitral, während sich bei Verwendung von Schwefelsäure neben α-Cyklocitral auch mehr oder weniger β-Cyklocitral bildet. —

β-Cyklocitral. TIEMANN (B. **33**, 3719) geht zur Herstellung des Cyklocitrals sowohl von der Citrylidencyanessigsäure vom Smp. 122°, als auch von der physikalisch isomeren Citrylidencyanessigsäure b aus. Beide Säuren liefern im wesentlichen ein Gemenge von α- und β-Cyklocitral. Diese werden durch die Semicarbazone getrennt.

β-Cyklocitralsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$. 50 g rohes Cyklocitral ($Sdp._{12} = 80—110°$) werden in 300 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat in 200 g Wasser versetzt; Smp. 166—167°. Läßt sich mit Säuren, so auch mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrome quantitativ spalten, das entstehende β-Cyklocitral ist ein fast farbloses Öl, dessen Geruch an den des Carvons erinnert, $Sdp._{10} = 88—91°$, $d_{20} = 0{,}957$, $n_{D_{18}} = 1{,}49715$, M.R. = 46,39, für den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ berechnet sich 45,82. Der Aldehyd geht an der Luft bereits in β-Cyklogeraniumsäure über. Mit Aceton läßt er sich zu β-Jonon kondensieren. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht aus ihm β-Cyklogeraniumsäure, außerdem Geronsäure. HILDEBRANDT (Arch. exp. Pathol. u. Pharm. **46**, 266) gibt an, daß das Cyklocitral weniger giftig sei als Citral.

α-Cyklocitral läßt sich, wie vorhin erwähnt, bei der Oxydation eines Cyklogeraniols erhalten, welches durch Invertierung der Geraniolester mit konz. Phosphorsäure entstanden war. Smp. des Semicarbazons 204°. —

Über ein Geranial ($Sdp._{6-7} = 110—117$) (Cyklogeranial?), erhalten durch Behandlung von Gummigutt mit konz. NaOH (vgl. TASSINARI G. **26** [1896] II, 248); mit Silberoxyd entstand Säure $C_{10}H_{16}O_2$ Smp. 103—104°.

α- und β-Cyklogeraniol. Genau so wie das Citral neigt auch das Geraniol bei der Invertierung dazu, in cyklische Verbindungen des Methylisopropylbenzols, in Terpene, Terpineol usw. überzugehen, während die Invertierung in die Cyklocitralreihe fast vollständig zurücktritt. Man kann jedoch auch diese Umlagerung bewirken, wenn man die Alkoholgruppe festlegt und z. B. von den Estern ausgeht. Man erhält hierbei die Cyklogeraniolester.

Cyklogeranylformiat, $C_{11}H_{18}O_2$, $Sdp._{20} = 102—108°$, $d_{18} = 0{,}967$.

Cyklogeranylacetat $C_{12}H_{20}O_2$, $Sdp._{30} = 130—132°$, $d_{18} = 0{,}96$, $n_D = 1{,}46—1{,}47$.

Cyklogeranylvalerianat $C_{15}H_{26}O_2$, $Sdp._{20} = 145—155°$. Diese Angaben unterliegen geringen Schwankungen, je nachdem das Cyklogeraniol mehr von der α-Verbindung oder von der β-Verbindung enthält.

Cyklogeraniol zeigt $Sdp._{12} = 95—100°$, $d_{20} = 0{,}935—0{,}995$, $n_D = 1{,}48$, es enthält α- und β-Cyklogeraniol, indem sich bei der Invertierung durch

Phosphorsäure hauptsächlich α-Cyklogeraniol bildet, während bei der Invertierung mit Schwefelsäure in größerer Menge β-Cyklogeraniol entsteht.

HILDEBRANDT (Z. f. d. ges. Biochemie **4** [1903], 251) untersucht die biologische Wirkung von Nerol, Geraniol und Cyklogeraniol. Das letztere verhält sich anders als die olefinischen Alkohole, indem es erst in der vierfachen Dosis einen tiefen Betäubungszustand hervorruft. Cyklogeraniol und Cyklocitral liefern auch nicht die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. 192—194°, sondern erscheinen im Harn als gepaarte Glukuronsäuren wieder. —

Cyklocitrylidenessigsäure, -ester, -nitril. Die olefinische Citrylidenessigsäure usw. läßt sich invertieren, wenn man sie nach VERLEY (D. R. P. 153575; C. **1904**, II, 677) mit sirupöser Phosphorsäure, welche 6—8 % Schwefelsäure von etwa 60° Bé. enthält, versetzt. Die Cyklocitrylidenessigsäure kristallisiert nach langer Zeit. Der Methylester der olefinischen Citrylidenessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$, erhalten durch Einwirkung von Malonsäuremethylester und Pyridin auf Citral bei 100°, siedet unter 16 mm Druck bei 133°. Der Methylester der Cyklocitrylidenessigsäure ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Resedageruch, $Sdp._{17} = 138°$. Der Äthylester der Cyklocitrylidenessigsäure $C_{14}H_{22}O_2$ siedet unter 17 mm Druck bei 141° und besitzt Veilchengeruch. Das Nitril der Cyklocitrylidenessigsäure, $Sdp._{17} = 141°$, erinnert im Geruch etwas an Jonon.

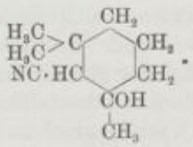
Cyklocitrylidenessigsäuren bilden sich analog den übrigen Cykloverbindungen des Citrals (vgl. STREBEL, C. **1900**, I, 1177). —

Nitril der Cyklogeraniumsäure $C_{10}H_{15}N$. TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2727) lassen auf das Nitril der Geraniumsäure 70 %ige Schwefelsäure einwirken, dabei bildet sich ein isomeres Nitril cyklischer Konstitution, $Sdp._{11} = 87—88°$, $d_{20} = 0{,}9208$, $n_D = 1{,}4734$, M.R. = 45,43, während sich für $C_{10}H_{15}N$ = 45,53 berechnet. Durch Verseifen, welches außerordentlich schwer erfolgt, entsteht die Cyklogeraniumsäure, außerdem das

Amidoxim der Cyklogeraniumsäure, Smp. 165°.

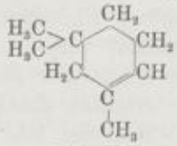
BARBIER und BOUVEAULT (Bl. III, **15**, 1002) beschäftigen sich 1896 ebenfalls mit der Invertierung des Geraniumsäurenitrils, sie geben für letzteres an: $Sdp._{10} = 87—88°$. Indem sie Cyklogeraniumsäurenitril bei 170° unter Druck verseifen, erhalten sie zwei Amide. Das eine Amid siedet bei 10 mm Druck bei 208° und schmilzt bei 121°, während das zweite schwerer in Äther und Benzol löslich ist, bei 202° schmilzt und bei einem Druck von 10 mm bei 165° leicht sublimiert. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese beiden Amide den beiden chemisch isomeren α- und β-Cyklonitrilen entsprechen.

Hydrat des Cyklogeraniumsäurenitrils $C_{10}H_{17}ON$ =



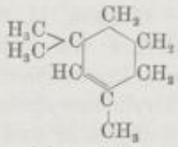
Bei der Invertierung des Geraniumsäurenitrils müssen sich primär 2 Mol. Wasser anlagern, alsdann spaltet sich unter Ringschluß 1 Mol. Wasser ab, während das andere sich schwerer abtrennen läßt. Äthert man deshalb die Inversionsflüssigkeit aus, so hinterläßt der Äther ein Öl, welches bei 10 mm Druck bei 95—130° übergeht (B. **31**, 887); es erstarrt teilweise. Der Schmelzpunkt der festen Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ liegt bei 118°, Sdp.$_{10}$ = 135°. — Durch Oxydation des Cyklonitrils mit Chromsäure erhielten Barbier und Bouveault as-Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure, sowie Aceton, Blausäure und die Verbindung $C_{10}H_{17}ON$.

Cyklogeraniolen C_9H_{16} =



α-Cyklogeraniolen

und



β-Cyklogeraniolen.

Tiemann und Semmler gewannen das olefinische Geraniolen, indem sie Geraniumsäure am Rückflußkühler kochten; diese zersetzt sich dabei nach folgender Gleichung: $C_9H_{15}COOH = C_9H_{16} + CO_2$. Bei der Behandlung mit Säuren war nach der Konstitution des Geraniolens eine Invertierung in die Cymolreihe ausgeschlossen; wenn also überhaupt eine Umlagerung statthatte, so konnte nur jene in die Cyklocitralreihe vor sich gehen. In der Tat erhielten T. und S. (B. **26**, 2727) bei der Behandlung des Geraniolens mit konz. Säuren einen isomeren Kohlenwasserstoff, den sie Isogeraniolen nannten: Sdp. 138—140°, d_{22} = 0,7978, n_D = 1,4434, M.R. = 41,2, ber. für C_9H_{16} = 41,18. Auch hier fällt der Siedepunkt gegenüber demjenigen der olefinischen Verbindung, während das Volumgewicht zunimmt.

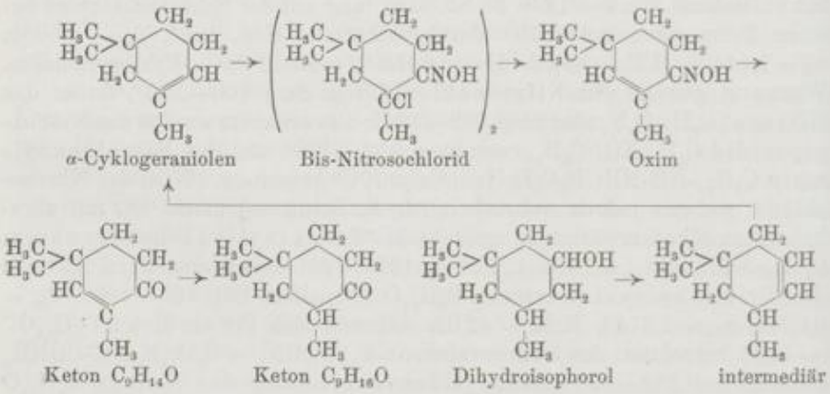
v. Baeyer (B. **32**, 2435) führte das Isogeraniolen im Jahre 1899 in Trimethylbenzolderivate über. Durch die Behandlung des Isogeraniolens mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure, alsdann des hierbei entstehenden Produkts mit Brom und Jod wurde ein Gemenge von Tetrabromiden zweier Trimethylbenzole erhalten, von denen das eine von 137 bis 139° schmolz. Durch Behandlung des kristallisierten Bromierungsproduktes mit Silberacetat in Eisessiglösung schied sich ein Gemenge von Nadeln und Blättern der Acetate ab, welche verseift wurden. Das Gemenge der Alkohole hatte den Smp. 227—228,5° und die Zusammensetzung $C_9H_9Br_3O$. Zunächst wurde mit Natriumamalgam entbromt; es entstand ein Öl, welches mittels Chromsäuremischung in den Aldehyd, dieser hinwiederum mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Säuren übergeführt wurde. Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf abgetrieben, die nichtflüchtigen Säuren erwiesen sich als ein Gemenge von p-Xylylsäure, α-Hemellithylsäure und Hemimellithsäure. Hieraus ist zu folgern, daß das eine Methyl der gem.-Dimethylgruppe im Isogeraniolen in eine der beiden möglichen Orthostellungen wandert, um einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol zu bilden.

Diese Umwandlungsprodukte des Isogeraniolens durch Säuren usw. in Benzolderivate zeigen so recht die Umlagerungsfähigkeit der cyklisch-hydrierten Reihe; wir können aus den Endprodukten dieser Reaktion keinen Schluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials ziehen; ebensogut, wie wir diese Umlagerung eines gem.-Dimethylabkömmlings annehmen, könnte sich das Endprodukt auch aus einer anderen Konfiguration bilden.

Tiemann (B. **33**, 3711) berichtet über weitere Untersuchung des Cyklogeraniolens. Es war inzwischen konstatiert worden, daß sich die α-Cyklocitralreihe durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat in die Isogeron- und β,β-Dimethyladipinsäure überführen läßt, während die β-Reihe Geron- und α,α-Dimethyladipinsäure liefert. Auch für das Cyklogeraniolen müssen wir zwei chemisch Isomere annehmen, der Sdp. des Cyklogeraniolens liegt zwischen 130—140°, hauptsächlich um 138°. Dieses Rohcyklogeraniolen wird mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die entstandenen Säuren werden durch die Semicarbazone getrennt, sie lassen sich in das in Essigester unlösliche Semicarbazon der Isogeronsäure Smp. 198° und das in Essigester lösliche Semicarbazon der Geronsäure Smp. 164° zerlegen; ungefähr 75% Isogeronsäure und 25% Geronsäure waren entstanden, also bildet sich auch hier hauptsächlich bei der Invertierung das α-Cyklogeraniolen.

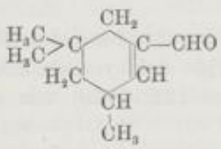
Bestätigt werden diese Versuche und Konstitutionsauffassungen von Wallach (A. **324**, 97 und 112). Wallach hatte aus der Pulegensäure ebenfalls einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} erhalten; es stellte sich heraus, daß der letzere mit dem Cyklogeraniolen nicht identisch ist. Zur Invertierung des Geraniolens wurden 100—150 g Geraniolen mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (von $d = 1{,}56$) 36 Stunden lang auf der Schüttelmaschine bei einer Temperatur unter 15° durchgeschüttelt; Sdp. 139°, $d_{20} = 0{,}8030$, $n_D = 1{,}44406$, M.R. = 41,02. Hauptsächlich entsteht das α-Cyklogeraniolen. Wallach gewann das Nitrosochlorid vom Smp. 100—120°, ferner das Nitrosat $C_9H_{16}O_4N_2$ vom Smp. 102—104°; aus ersterem wurden das Nitrolpiperidid $C_9H_{16}NONC_5H_{10}$ vom Smp. 136—138° und das Nitrolbenzylamin $C_9H_{16}\cdot NO\cdot NHCH_2C_6H_5$ vom Smp. 106° gewonnen. Wird das Nitrosochlorid, welches jedoch wahrscheinlich ein Bisnitrosochlorid ist, mit alkoholischem Alkali erwärmt, so entsteht das Trimethylcyklohexenonoxim $C_9H_{14}:NOH$, Sdp.$_{15}$ = 131—132°, Smp. 128—129°. Aus diesem Oxim läßt sich das Trimethylcyklohexenon $C_9H_{14}O$ abspalten, Sdp. 195—196°, $d_{25} = 0{,}9245$, $n_D = 1{,}4749$, M.R. = 42,02, während sich für ein Keton $C_9H_{14}O$ = 41,22 berechnet; das Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}N\cdot NH\cdot CONH_2$ schmilzt bei 158—159°; Benzylidenverbindung des Ketons $C_9H_{12}O:CHC_6H_5$, durch Kondensation der Komponenten mittels Natriumäthylat dargestellt, Smp. 54—55°. Trimethylcyklohexanol $C_9H_{17}OH$ aus dem Keton durch Reduktion erhalten, Sdp. 192—193°; gleichzeitig entstehen Pinakone, von denen das eine bei 142—143°, das andere bei 128 bis 130° schmilzt. Trimethylcyklohexanon $C_9H_{16}O$ entsteht durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäure, Sdp. 191°, $d_{19} = 0{,}902$, $n_D = 1{,}4545$; Semicarbazon $C_9H_{16}NNHCONH_2$, Smp. 164—165°, Oxim $C_9H_{16}:NOH$,

Smp. 108—109°, Isoxim hieraus, Smp. 115—116°; aus letzterem erhält man die Amidosäure $C_8H_{16}NH_2COOH$, indem man das Isoxim mit der dreifachen Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, Smp. 160—161°. Durch Oxydation des Trimethylhexanons mit Kaliumpermanganat gelangt man zur Isogeronsäure, welche durch alkalische Bromlösung in die β, β-Dimethyladipinsäure vom Smp. 85—86° übergeht. Hieraus wird durch Destillation des Kalksalzes das β,β-Dimethylcyklopentanon $C_7H_{12}O$ vom Sdp. 154—155° erhalten, dessen Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3$ bei 174—175° schmilzt. Das Keton liefert das Monobenzyliden-β, β-Dimethylpentanon $C_{14}H_{16}O = C_7H_{10}O:CHC_6H_5$ vom Smp. 66—67° und das Dibenzyliden-β, β-Dimethylpentanon $C_{21}H_{20}O = C_7H_8O\ (CHC_6H_5)_2$, lebhaft gelb gefärbte Nadeln vom Smp. 138—139°. — Alsdann weist WALLACH nach, daß das aus Aceton dargestellte Isophoron, welches sich zum Dihydroisophorol, das sich seinerseits nach KNOEVENAGEL durch Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} verwandeln läßt, ein Stellungsisomeres obigen Ketons $C_9H_{14}O$ ist, daß das Isophoron sich aber in dieses Keton umwandeln läßt, daß ferner der Kohlenwasserstoff C_9H_{16} identisch ist mit dem Geraniolen. Deshalb muß bei der Wasserabspaltung aus dem Isophorol $C_9H_{16}O$ zuerst ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} entstehen, der sich durch die Einwirkung des sauren Reagenses unter Verschiebung der doppelten Bindung in Geraniolen umwandelt. — Diese Derivate des α-Cyklogeraniolens einerseits, welches sich vorzugsweise aus dem aliphatischen Geraniolen bildet, sowie sein Zusammenhang mit dem Isophorol ergeben folgende Formeln:

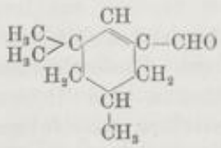


Die Farbwerke HÖCHST vorm. MEISTER LUCIUS und BRÜNING (D. R. P. 141699 und 142139) gehen vom Dihydroisophoron aus und kondensieren es mit Cyanwasserstoff zum Dihydroisophoroncyanhydrin, welches sich zu zwei Oxysäuren verseifen läßt. Aus diesen sind die Amide zu gewinnen; durch Behandlung mit geringen Mengen Säure entsteht eine Verbindung, die die Zusammensetzung einer Cyklogeraniolencarbon-

säure hat, von der es aber noch ungewiß ist, ob sie die Konstitution der letzteren besitzt. Durch Destillation des Kalksalzes dieser Säure wird ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ erhalten, $Sdp._{10} = 87—88°$, der eine der folgenden Konstitutionsformeln haben soll:



oder



Zusammenfassendes über die chemischen Reaktionen des Citrals und seine Synthese. Obwohl das Citral mit dem Citronellal (Dihydrocitral) sehr nahe verwandt ist, und obwohl sehr viele Ähnlichkeiten in den Reaktionen zwischen beiden Molekülen bestehen, so bewirkt anderseits die der Aldehydgruppe im Citral benachbart stehende doppelte Bindung durchgreifende Unterschiede vom Citronellal. In gleicher Weise lassen sie sich mit Silberoxyd zu den zugehörigen Säuren oxydieren und mit Natriumamalgam und Alkohol usw. zu den zugehörigen Alkoholen reduzieren; beide geben normale Bisulfitverbindungen, Oxime, Nitrile, Semicarbazone, auch gehen sie mit Aceton, Cyanessigsäure usw. analoge Kondensationsprodukte ein. Beide Moleküle erleiden auch einen Ringschluß, wobei p-Methylisopropylbenzol (Cymol und Dehydroisopulegol) oder Derivate desselben (Terpene und Isopulegol) gebildet werden. Abweichende Reaktionen bedingt die der CHO-Gruppe benachbarte doppelte Bindung im Citral, indem eine ganze Anzahl seiner Derivate in neuer Weise einen Ringschluß eingeht, wobei die Cyklocitralreihe gebildet wird, deren Muttersubstanz ein hydriertes Trimethylbenzol ist. Auch gegen Bisulfitlösung verhält sich das Citral wesentlich verschieden in einigen Punkten vom Citronellal. Schließlich tritt als durchgreifender Unterschied des Citrals vom Citronellal hervor, daß es in zwei physikalisch verschiedenen Isomeren existiert, in der a- und b-Form, welche die Isomerie der Maleïn- und Fumarsäure zeigen. Die Cyklocitralreihe existiert ebenfalls in zwei parallelen Reihen, in der α- und β-Reihe, welche jedoch durch chemische Isomerie untereinander verschieden sind; scharf unterscheiden sich die letzteren in ihren Derivaten chemisch voneinander. Interessant ist, daß bei der Invertierung sowohl der olefinischen Citralreihe a, als auch b die physikalische Isomerie bei dem Übergang in den Ring verschwinden muß, dafür aber gleichmäßig die neue chemische Isomerie der α- und β-Reihe auftritt. Hauptsächlich kommt in der Natur das olefinische Citral a vor; bei der Invertierung der olefinischen Citrale findet vornehmlich die Bildung der α-Cyklocitralreihe statt. — Lehrreich ist dieser Übergang der olefinischen in cyklische Verbindungen, zeigt er doch, mit welcher Leichtigkeit bald der eine, bald der andere Ringschluß zur Cymol- oder reduzierten Trimethylbenzolreihe statthat. Auch in der Pflanze müssen bei der Hervorbringung cyklischer Verbindungen genau dieselben Invertierungen vor sich gehen.

Mit den Terpenen steht das Citral durch das Geraniol (s. dasselbe)

im Zusammenhange; letzteres geht wahrscheinlich nach vorheriger Invertierung zum Linalool in Limonen, Terpinen und Terpinolen über. Auch mit den übrigen Terpenalkoholen usw. ist das Citral in Beziehungen zu bringen, so daß diese letzteren über das Citral synthetisch erhalten werden können.

Die Synthese des Citrals geht von der Synthese des Methylheptenons $C_8H_{14}O$ aus. Dieses letztere Molekül läßt sich synthetisieren, indem man nach Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 1423) von dem von Ipatieff hergestellten Amylenbromid

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$$

ausgeht und mit Natriumacetylaceton das Diketon

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{COCH_3}{|}}{CH} \cdot COCH_3$$

darstellt, welches unter der Einwirkung konz. Natronlauge Essigsäure abspaltet und kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons bildet. Verley (Bl. III, **17** [1897], 175) geht aus von dem von Lipp (B. **22**, 1196) gewonnenen Bromäthylacetessigester

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{CH_2 \cdot CH_2Br}{|}}{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 ,$$

spaltet ihn mit verd. Salzsäure in den Acetopropylalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und führt diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ über; letzteres wird mit Zink und Aceton kondensiert zu

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} \cdot (OZnJ) \cdot CH_3 ,$$

welches mit Wasser den tertiären Alkohol

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH) \cdot CH_3$$

liefert; durch trockne Destillation spaltet letzterer Wasser ab und bildet das ungesättigte Oxyd

$$CH_3 \cdot \underbrace{C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}_{O} \cdot CH_3 ,$$

welches durch Jodwasserstoff in das Jodid

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CJ} \cdot CH_3$$

übergeht, und dieses liefert mit verd. Alkalien Methylheptenon. Aus diesem aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebauten

Methylheptenon läßt sich die Geraniumsäure synthetisieren (vgl. letztere S. 653). Das Kalksalz dieser Geraniumsäure destilliert TIEMANN (B. **31**, 827) mit ameisensaurem Kalk und erhält Citral. Demnach gelingt die Synthese des Citrals zweifellos aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Vom synthetischen Citral aus kommen wir nun zu den Citronellalderivaten, indem wir aus ihm die Geraniumsäure gewinnen, diese durch Reduktion in die Citronellsäure und deren Ester überführen. Durch Reduktion der letzteren nach BOUVEAULT und BLANC wird Citronellol gebildet, aus welchem durch Oxydation der Aldehyd Citronellal darstellbar ist; mithin sind das Citronellal und Citronellol ebenfalls aus den Elementen aufzubauen. Vom Citronellal aus kommt man leicht durch Invertierung zum Isopulegol, alsdann zum Isopulegon, dieses lagert sich um in Pulegon, welches seinerseits zum Menthol reduziert, dieses zum Menthon oxydiert werden kann; vom Menthol gelangt man zum Menthen und Menthenon: also sind auch diese ganzen Verbindungen durch Synthese aus den Elementen zu gewinnen. Ferner ist aus dem synthetischen Citral durch Reduktion das Geraniol zu erhalten und dieses selbst zum Linalool zu invertieren. Das Linalool seinerseits lagert sich leicht mit Essigsäureanhydrid in Terpineol um, aus diesem ist Terpin, sowie Limonen usw., Terpinolen und Terpinen zu erhalten. Demnach ist die Totalsynthese auch aller dieser Moleküle über das Citral hinweg ausführbar; hiermit ergibt sich klar der Zusammenhang des Citrals mit den Terpenen, Terpenalkoholen, -ketonen und -aldehyden.

Physiologische Wirkungen des Citrals. Das Citral zeichnet sich durch einen intensiven Citronengeruch aus. Im Organismus wird es innerlich eingegeben in ein Stoffwechselprodukt übergeführt, welches eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. 192—194° darstellt (Arch. f. exper. Pharm. und Path. **45** [1901], 121). Dieser Säure kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{COOH}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot COOH;$$

danach scheint es so, als ob zuerst Wasseranlagerung, alsdann Oxydation der CH_3- zur Carboxylgruppe und nunmehr Wasserabspaltung, aber in anderem Sinne, stattgefunden hat. Auch das Geraniol liefert diese Säure, jedoch nicht das Linalool, Citronellol und Citronellal. Von den beiden physikalischen Isomeren wurde aus dem Citral a die Säure erhalten, jedoch nicht aus Citral b (vgl. HILDEBRANDT, Arch. f. exper. Pharm. und Path. **45** [1900], 110 und FROMM und HILDEBRANDT: HOPPE-SEYLERS Z. f. phys. Ch. **33**, 579). — Über die ev. Giftigkeit des Citrals vgl. MATZEL (Diss. Halle 1905).

Identifizierung und Abscheidung des Citrals. Die Identifizierung des Citrals erfolgt, indem man es entweder in reinem Zustande abscheidet und dann Derivate darstellt, oder aber bei Anwesenheit von nur geringen Mengen dieses Aldehyds direkt charakteristische Derivate zu gewinnen sucht. Gewöhnlich handelt es sich um Abscheidung des Roh-

citrals bzw. um Darstellung eines Derivates, welches sich in unlöslicher Form abscheidet. Da es sich sowohl bei dem natürlich vorkommenden, als auch künstlich gewonnenen Citral hauptsächlich um Citral a und weniger um Citral b handelt, so sind auch in den meisten Fällen, wenn es sich um Identifizierung des Citrals schlechthin handelt, Derivate des Citrals a heranzuziehen. Noch besser ist es allerdings, wenn man ein Derivat des Citrals wählt, bei welchem die physikalische Isomerie verschwunden ist, so daß also Produkte von verschiedenen Schmelzpunkten, welche die Identifizierung erschweren, nicht auftreten können. Dies ist der Fall bei der Herstellung der Naphtocinchoninsäure, ferner der Cykloderivate des Citrals, z. B. des Jonons, usw. Oder man wählt Derivate des Citrals, bei denen man gleichzeitig gut charakterisierte Derivate sowohl des Citrals a, als auch des Citrals b erhält; dies trifft z. B. für die Semicarbazone zu.

Die Abscheidung des Citrals geschieht entweder durch die Bisulfitverbindungen hindurch, seien dieselben kristallinischer Natur oder labile Disulfonsäurederivate, oder aber man benutzt die Semicarbazone oder Cyanessigsäurederivate zur Abtrennung.

In allen Fällen läßt sich ein Citral abscheiden, welches schon an seinen physikalischen Konstanten als solches zu erkennen ist. Ob man diese Abscheidung aus einem ätherischen Öl oder aus einem synthetischen Produkt vorgenommen hat, immer wird sich dasselbe Citral ergeben. Die genauere Identifizierung, sowohl dieses abgeschiedenen Citrals, als auch, wenn es sich in geringen Mengen in dem Rohprodukt selbst befindet, geschieht stets in gleicher Weise; man stellt entweder die α-Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198—200° her, oder aber man sucht die Semicarbazone abzuscheiden, wobei man ev. hauptsächlich das bei 164° schmelzende und in geringerer Menge jenes vom Smp. 171° erhält; auch die Citrylidencyanessigsäuren eignen sich nicht minder zur Charakterisierung des Citrals, jene des Citrals a schmilzt bei 122°, während die des Citrals b bei 94° schmilzt.

Auch das Kondensationsprodukt des Citrals mit Acetylaceton läßt sich zur Identifizierung verwerten. Es wird mut. mut. erhalten, wenn man 15,2 g Citral mit 20 g Acetylaceton bei Zimmertemperatur mit 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach mehr oder weniger langem Stehen scheiden sich Kristalle des Citrylidenbisacetylacetons ab, die man durch Umkristallisieren in hellgelben Warzen vom Smp. 46—48° erhalten kann. Auch läßt sich das Citral zum Nachweis zunächst in Pseudojonon umwandeln, dieses hinwiederum zum Jonon invertieren; von beiden Molekülen sind wohlcharakterisierte Derivate vorhanden. Hieraus ist zu erkennen, daß wir das Citral mit aller Schärfe schnell nachweisen können; nur bei Gegenwart von Citronellal, welches ähnliche Reaktionen gibt, muß auf die Reinigung aller dieser Derivate, namentlich der Naphtocinchoninsäuren, große Sorgfalt verwendet werden. — Will man die beiden Modifikationen, Citral a und b, nebeneinander nachweisen, so kann dies sowohl durch

die Semicarbazone, als auch durch die Cyanessigsäuren, wie angegeben, geschehen.

Konstitution des Citrals. Die Bruttoformel des Citrals $C_{10}H_{16}O$ konnte in allen Fällen der Abscheidung aus den verschiedensten natürlichen oder künstlichen Rohmaterialien ohne jeden Zweifel festgestellt werden, zuerst durch Sch. u. Co. im Jahre 1888. Seine Natur als Aldehyd wurde von Semmler 1891 nachgewiesen, ebenso die Zugehörigkeit des Citrals zur aliphatischen Reihe, so daß man demnach im Jahre 1891 das Citral als aliphatischen Aldehyd mit zwei doppelten Bindungen charakterisiert hatte. Ferner stand fest, daß eine verzweigte Kohlenstoffkette vorliegen mußte, da sich das Citral durch Wasserabspaltung in Cymol umwandeln ließ; demnach war nur die Lage der doppelten Bindungen strittig. Auf Grund dieser seiner Beobachtungen nahm Semmler 1891 (B. **24**, 205) folgende Formel an:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO \qquad (I)$$

vgl. ebenso Dodge (Am. **12**, 557). Diese Formel erklärte alle bis dahin bekannten Reaktionen, auch den Übergang in Cymol. Zur weiteren Aufklärung des Citrals oxydierten Tiemann und Semmler es mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung; sie erhielten Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure. Durch diese Bruchstücke veranlaßt zogen sie 1895 (B. **28**, 2132) folgende Formel in Betracht:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO \qquad (II).$$

Diese Formel erklärte ungezwungen den Abbau des Citrals zu diesen Oxydationsprodukten, ferner konnten aus ihr die beiden physikalischen Stereoisomeren, Citral a und b, erklärt werden. Gegen Formel (I) zeigt sich demnach nur die eine doppelte Bindung verschoben. Eine nochmalige Verschiebung derselben zum Limonentypus können wir für Bestandteile des Rohcitrals in Betracht ziehen; Harries wies 1900 nach, daß im Rohcitronellal derartige Konfigurationen anzunehmen sind. Demnach ist für das Citral auch die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH\cdot CHO \qquad (III)$$

in Betracht zu ziehen.

Dodge hatte (a. a. O.) den Aldehyd des Lemongrasöls Citriodoraldehyd genannt. Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 983 und 1050) akzeptierten diesen Namen für den Hauptbestandteil des Lemongrasöls und gaben ihm folgende Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:\underset{\underset{CHO}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}\cdot CH_3 \qquad (IV),$$

da diese Formel die Entstehung von Methylheptenon, Methylheptenoncarbonsäure, Terakonsäure (Terebinsäure) usw. erkläre. In der nächsten Abhandlung von BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **121**, 1159) finden wir die Ansicht ausgesprochen, daß mindestens zwei Aldehyde im Lemongrasöl vorhanden seien, welche sie „aldéhyde instable" und „aldéhyde stable" nennen. Sie stellen für den „aldéhyde instable" die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C\cdot\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_3 \qquad (V)$$

und für den „aldéhyde stable":

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:\underset{\underset{CHO}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_3 \qquad (VI)$$

auf. Wir erkennen, daß diese Formeln sich von jener von TIEMANN und SEMMLER (II) im wesentlichen durch das Kohlenstoffskelett unterscheiden; auch diese Formeln erklären den Übergang in Cymol, würden aber nicht die Entstehung der Lävulinsäure herleiten lassen. Die in diesen Formeln eigentümliche Bindung der CHO-Gruppe geben BARBIER und BOUVEAULT auf und bevorzugen dann (Bl. III, **15**, 594) für das Citral die Formel (II).

STIEHL (J. pr. II, **58**, 93) ist ebenfalls der Ansicht, daß im Lemongrasöl nicht ein, sondern mehrere Aldehyde vorkommen (vgl. oben), und zwar der Citriodoraldehyd, für den er Formel (II) vorschlägt, ferner das Geranial (Citral) von der Konfiguration:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CHO \qquad (VII)$$

und das Allolemonal:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CHO \qquad (VIII).$$

Von diesen Formeln werden alsdann die verschiedenen Pseudojonone und Jonone abgeleitet. —

Es hatte sich gezeigt, daß bei der Darstellung der Semicarbazone sich stets zwei Isomere bildeten vom Smp. 164° und 171°. Man nimmt an, daß diesen beiden Verbindungen zwei physikalische isomere Citrale zugrunde liegen, für welche TIEMANN (B. **32**, 115) folgende beide Formeln vorschlägt, die sich aus Formel (II) ergeben:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{HC\cdot CHO}{\|}}{C}\cdot CH_3 \qquad (IIa) \text{ und}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{OHC\cdot CH}{\|}}{C}\cdot CH_3 \qquad (IIb).$$

Es bleibt natürlich unentschieden, welche von beiden Formeln dem Citral a, welche dem Citral b zukommt. —

Um uns für die eine oder andere der obigen Formeln zu entscheiden, ist es nötig die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat in Betracht zu ziehen; sie bestehen aus Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure. Dieses Ergebnis fordert mit aller Bestimmtheit, daß mindestens ein Teil des Citrals nach der von Tiemann und Semmler angenommenen Formel II zusammengesetzt ist. Da nun Citral a der Hauptbestandteil jedes Rohcitrals ist, so kommt ihm jedenfalls diese Formel zu. Auch Citral b gibt mit Kaliumpermanganat oxydiert Lävulinsäure. Immerhin wäre es noch denkbar, daß ev. dem Citral a der Terpinolentypus, dem Citral b der Limonentypus entspricht; wir müßten aber alsdann annehmen, daß die Umlagerungsfähigkeit dieser beiden Citrale ineinander eine sehr große wäre, da wir bei der Abscheidung aus kristallisierten Produkten der einen oder andern Modifikation in vielen Fällen hauptsächlich immer ein Gemenge von vorherrschend Citral a und wenig Citral b bekommen, so daß die Annahme Tiemanns einer physikalischen Isomerie zwischen Citral a und b durchaus berechtigt erscheint. Entscheidend für die Konstitution des Citrals ist aber auch seine Synthese. Das natürlich vorkommende und künstlich hergestellte Methylheptenon hat zweifellos den Terpinolentypus; stellen wir nun aus diesem Keton die Geraniumsäure her, so müßte schon während ihrer Synthese eine Umlagerung in den Limonentypus stattfinden. Das gleiche gilt von dem Abbau des Citrals zum Methylheptenon, welcher sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung erfolgt; auch hier müßte eine Umlagerung der Terpinolenmodifikation in die andere vor sich gehen. Die Sachlage ist demnach die, daß für das Citral nur in Betracht kommen können Formel II und Formel III (Terpinolen- und Limonentypus). Es ist aber ebenso zweifellos, daß ein großer Teil des Citrals nach der ersteren Formel konstituiert sein muß. Daß sich Citral vom Limonentypus findet, ist ebenfalls äußerst wahrscheinlich, da auch in der Pflanze der Übergang der einen in die andere Modifikation statthaben dürfte. Es hat diese Frage auch wenig Bedeutung, da ein Zweifel über die sonstige Konstitution des Citralmoleküls nicht mehr obwalten kann; es ist jedoch Aufgabe der Zukunft auch diese Lücke auszufüllen und neue Derivate beider Modifikationen zu finden.

Geschichte des Citrals. Die Zugehörigkeit des Citrals zur aliphatischen Reihe und sein flüssiger Aggregatzustand lassen schon voraussehen, daß die Geschichte in jeder Hinsicht der allerjüngsten Zeit der Chemie angehört. In der Tat konnte sowohl die Isolierung, als auch die Aufklärung der chemischen Konstitution auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie seine Synthese erst in den letzten zwanzig Jahren durchgeführt werden. Der intensive Citronengeruch vieler Pflanzen ließ vermuten, daß in ihnen ein und derselbe Riechstoff vorhanden sei. Das Streben, diesen Riechstoff aus billigeren Ölen als Citronenöl zu isolieren, gab Ende der achtziger Jahre Veranlassung, sich auch mit gewissen Eucalyptus- und Andropogonölen näher zu beschäftigen. 1888

konnten Sch. u. Co. das Citral mit Hilfe der Bisulfitverbindung aus verschiedenen Ölen abscheiden. Schnell mehrten sich die Angaben über das Vorkommen des Citrals in anderen Ölen; die Möglichkeit, das Citral durch die Naphtocinchoninsäure, durch die Semicarbazone usw. in kurzer Zeit zu identifizieren, bewirkte, daß das Citral bis zur Gegenwart immer häufiger nachgewiesen wurde. Die anderweitige Gewinnung des Citrals durch Synthese konnte 1890 durch die Oxydation des Geraniols erfolgen; eine weitere Partial- bis zur Totalsynthese wird alsdann 1896—1898 ausgeführt.

Die Festlegung der physikalischen Eigenschaften erfolgte im wesentlichen im Jahre 1890, als auf Grund derselben die Zugehörigkeit zur aliphatischen Reihe erkannt wurde. Ebenso beginnt der weitere Ausbau der chemischen Reaktionen in diesem Jahre. Es gelingt die Oxydation zur Geraniumsäure, alsbald auch die Reduktion zum Geraniol. Die Oxydation zur Lävulinsäure, zum Aceton usw. erfolgte 1895. Kurz vorher war auch die Aboxydation zum Methylheptenon ausgeführt worden. 1893 konnten Tiemann und Semmler die Spaltung in das Methylheptenol vornehmen, so daß mit dem Jahre 1895 die Spaltungsprodukte Methylheptenon und Oxalsäure, sowie jene des ersteren, das Aceton und die Lävulinsäure, vorlagen. Auch die Herstellung der Stickstoffabkömmlinge, des Oxims, Nitrils, der Semicarbazone usw. fällt in diese Jahre. Ebenfalls 1893 gelang die Überführung der olefinischen Citralreihe in die cyklische Cyklocitralreihe und damit die Synthese des Jonons, des Veilchenaromas. Bei dieser Invertierung erhielt man zuerst ein Gemisch. Das unermüdliche Arbeiten Tiemanns auf diesem Gebiet stellte bis 1899 alsdann fest, daß diese Invertierung zwei parallele Reihen von Verbindungen schafft, die α-Cyklo- und die β-Cyklocitralverbindungen, welche beide chemisch isomer sind. Die gleiche Zeit bringt auch die Erkenntnis, daß das olefinische Citral aus zwei Isomeren, dem Citral a und dem Citral b, besteht, deren Isomerie aber eine physikalische ist, kurzum, wohin wir in der Chemie des Citrals blicken, sie drängt sich in die zehn Jahre 1890 bis 1900 zusammen. Es war die Anwendung der physikalischen Methoden, welcher wir die erste Erkenntnis der aliphatischen Natur des Citrals verdanken, es war alsdann besonders die Entwicklung der Chemie des Phenylhydrazins, des Hydroxylamins, des Semicarbazids usw., welche die Arbeiten über das Citral schnell förderten, es war die Methode, durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat einen Einblick in die Konstitution des Moleküls zu erhalten, welche auch hier reiche Früchte trug. Die Geschichte des Citrals hängt eng mit jener der übrigen olefinischen Kampferarten zusammen, die Fortschritte in der Konstitutionserkenntnis des einen Moleküls förderten auch jene der anderen.

Auch die Anwendung des Citrals in der Parfümerie als reine Verbindung fällt natürlich in die letzten 20 Jahre, wenn auch die Rohöle, in denen es vorkommt, schon lange für die Herstellung von Wohlgerüchen Verwendung fanden. Geringe Mengen des reinen Aldehyds genügen häufig, um große Mengen von Rohöl zu ersetzen, ferner ist die Anwendung

von Citral jener von Rohölen in vielen Fällen vorzuziehen, namentlich da, wo es sich um Löslichkeitsverhältnisse handelt; Citral löst sich in verdünntem Alkohol leichter als die Rohöle, indem sich besonders die Kohlenwasserstoffe durch Unlöslichkeit in diesem Lösungsmittel auszeichnen. Auch zur Herstellung seiner Derivate, welche sich vielfach durch Wohlgeruch auszeichnen, findet das Citral Anwendung. Die wichtigste von diesen Verbindungen ist das Jonon, das sich aus dem Pseudojonon, welch' letzteres durch Kondensation aus Citral mit Aceton gewonnen wird, durch Invertierung bildet. Wir sehen, daß das Citral sowohl selbst, als auch seine Derivate eine ausgedehnte Anwendung finden.

In Zukunft wird die Chemie die Frage des Terpinolen- und Limonentypus, sowie eine einfachere Synthese zu erledigen haben, welche besonders von einem leichter herzustellenden Methylheptenon ausgehen muß.

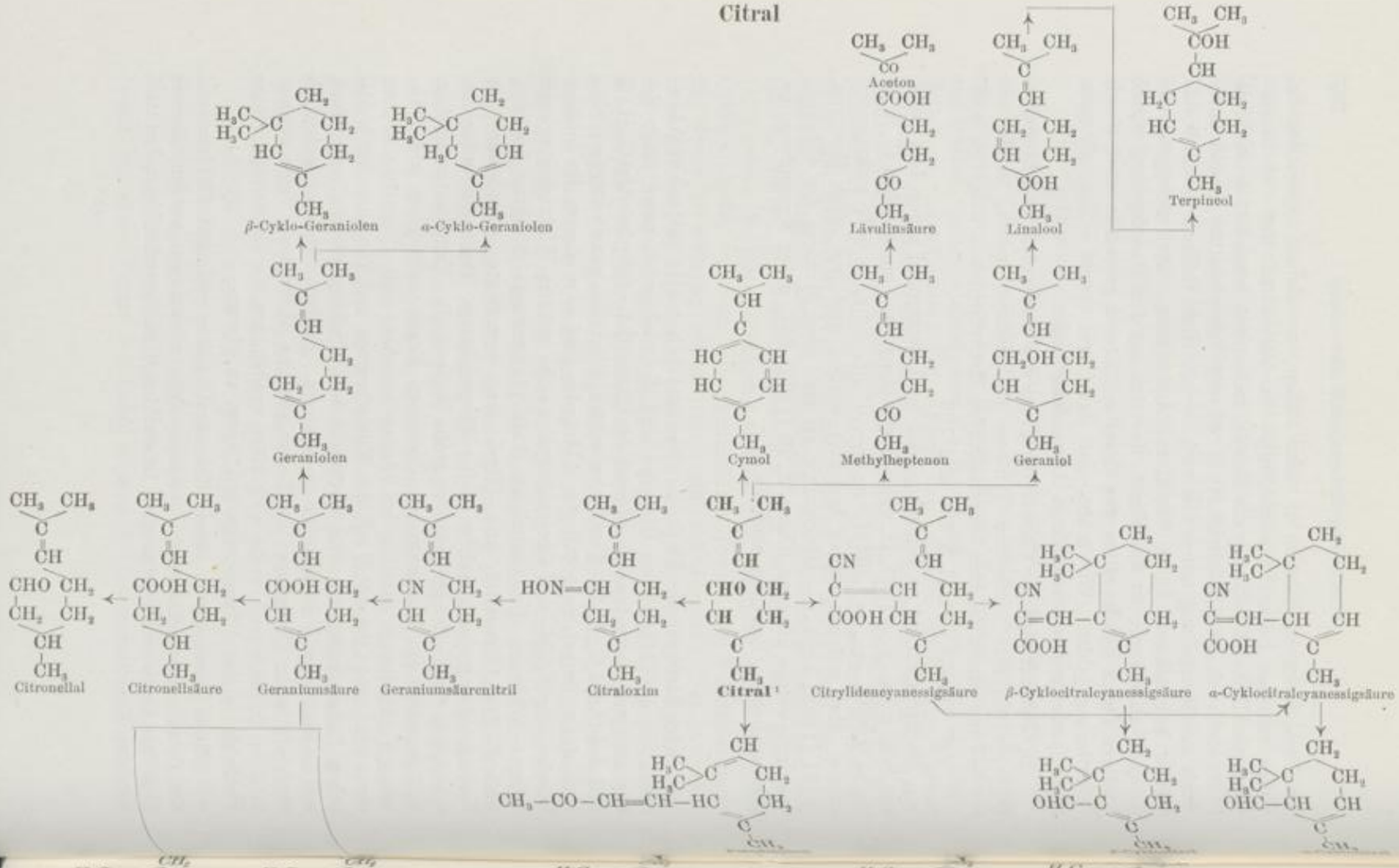
Vgl. Tabelle Citral S. 708 und 709.

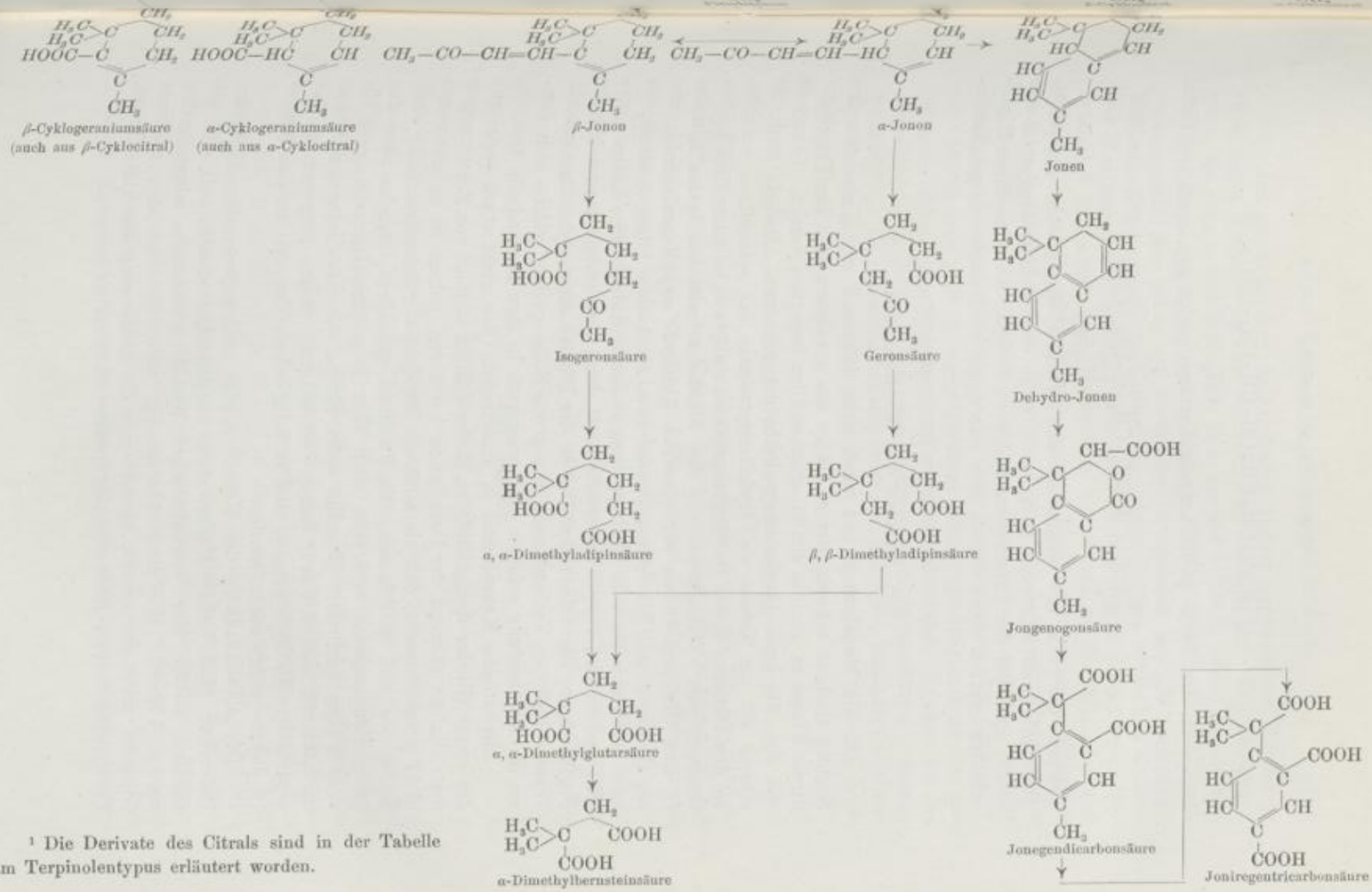
Nachträglich ist zu bemerken, daß im Lemongrasöl außer dem Citral von Sch. u. Co. (Sch. **1905**, II, 42) n-Decylaldehyd und ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ($d_{15} = 0{,}9081$, $n_{D_{20}} = 1{,}45641$, $\alpha_D = +0^0 50'$, Sdp.$_6$ = 68°) aufgefunden wurde, über welchen später berichtet werden wird (vgl. auch Doebner, B. **31** [1898], 1891). — Gleichzeitig sei eine neue Synthese der Aldehyde erwähnt, welche Houben (Chem. Z. **29** [1905], 667) unter Anwendung der Grignardschen Reaktion ausführt.

Betrachten wir das Vorkommen sämtlicher aliphatischer Aldehyde in den ätherischen Ölen, so sind die wichtigsten unter ihnen die ungesättigten, unter diesen wiederum das Citronellal = Dihydrocitral $C_{10}H_{18}O$ und das Citral $C_{10}H_{16}O$. Der Ölsäurealdehyd hat eine ganz untergeordnete Bedeutung; unter den gesättigten Aldehyden sind es wiederum die höheren Glieder, der Nonyl- und Decylaldehyd, welche größere Wichtigkeit erlangt haben. Während die gesättigten Aldehyde normale Struktur besitzen, weisen das Citronellal und Citral jene verzweigte Anordnung der Kohlenstoffatome auf, welche in der Terpenchemie, überhaupt unter den cyklischen Verbindungen, eine so große Rolle spielt. Es ist unverkennbar, daß genetisch ein Zusammenhang zwischen diesen olefinischen und cyklischen Verbindungen auch in der Pflanze bestehen muß. Sehr eng hängen das Citral und Citronellal mit den Kampferarten und Terpenen der cyklischen Reihe zusammen. Es verursacht keine Schwierigkeiten, von ihnen aus zu cyklischen Verbindungen zu gelangen. Es bestehen aber sicherlich noch viel mehr Übergänge; der Zusammenhang aller dieser Verbindungen muß in Zukunft noch mehr aufgeklärt werden, um die Entstehung dieser Produkte in der Pflanze erkennen lassen zu können.

Einen Übergang zu dieser Erkenntnis bilden vielleicht die Isomeren des Citrals, die sicher noch in einigen Ölen vorkommen werden, die wir aber bis heute nicht kennen; so ist das dem Iron zugrunde liegende Citral von der Konstitution:

Citral


Citral
Aceton
Lävulinsäure
Linalool
Terpineol
β-Cyklo-Geraniolen
α-Cyklo-Geraniolen
Geraniolen
Cymol
Methylheptenon
Geraniol
Citronellal
Citronellsäure
Geraniumsäure
Geraniumsäurenitril
Citraloxim
Citral¹
Citrylidencyanessigsäure
β-Cyklocitralcyanessigsäure
α-Cyklocitralcyanessigsäure



[1] Die Derivate des Citrals sind in der Tabelle am Terpinolentypus erläutert worden.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH:CH\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot CHO$$

bisher in der Natur nicht aufgefunden worden; ferner muß ein Citral existieren von der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}\cdot CH_2\cdot CHO,$$

welches der von mir angenommenen Formel des Nerols entspricht. Jedenfalls muß letzteres Citral, wenn es in dem Rohcitral zugegen sein sollte, auch bei der Invertierung Rohjonon liefern. In allen ihren Eigenschaften werden diese Citrale sich nur wenig voneinander unterscheiden.

---

d) Ketone der Methanreihe.

Da die Monoketone und auch viele Diketone mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen wir von Hause aus annehmen, daß wir Vertretern dieser Klasse ev. auch in den ätherischen Ölen begegnen werden. Genau so wie die Aldehyde Oxydationsprodukte der primären Alkohole sind, so müssen wir die Ketone als Oxydationsprodukte der sekundären ansehen. In den Pflanzen finden Oxydationsprozesse statt, welche auch diese beiden Gruppen von Verbindungen aus den Alkoholen entstehen lassen können. In den Glukosen haben wir ebenfalls Aldehyd- und Ketoalkohole; wie die Glukosen mit Alkoholen, Säuren usw. Glukoside bilden können, so kann auch eine ähnliche Verkuppelung zwischen Aldehyd und Keton einerseits und diesen Gruppen anderseits statthaben. Namentlich werden bei der Fortbewegung der ätherischen Öle in der Pflanze diese glykosidartigen, in Wasser löslichen Verbindungen eine große Rolle spielen, welche sich dort, wo die Abscheidung erfolgen soll, wiederum in ihre Bestandteile trennen.

Aliphatische Ketone sind in ätherischen Ölen nicht stark vertreten; die ersten Glieder der gesättigten Reihe dürften vielfach von Zersetzungen der Cellulose während der Destillation herrühren, jedoch ist es anderseits nicht ausgeschlossen, daß sie auch ein Produkt der lebenden Zelle sind. Sie finden sich in Pflanzen, die Familien angehören, welche über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind; ihre künstliche Darstellung ist in allen Fällen geglückt. Einzelne unter ihnen, wie das Methylnonylketon im Rautenöl, sind seit sehr langer Zeit bekannt, andere hingegen, so das ungesättigte Methylheptenon, sind in ätherischen Ölen erst in den letzten 16 Jahren aufgefunden worden.

Die Abscheidung der Ketone erfolgt analog jener der Aldehyde. Besonders sind bisher Methylketone aufgefunden worden, so daß sie sämtlich mittels der kristallinischen Bisulfitverbindungen abgeschieden werden können. Wo diese Abtrennung, namentlich bei den niederen Gliedern, nicht gut angeht, bewirkt man die Abtrennung durch die Oxime, Phenylhydrazone, p-Bromphenylhydrazone, Semicarbazone usw.

In den physikalischen Eigenschaften stehen die einzelnen Glieder je nach ihrem Kohlenstoffgehalt natürlich weit auseinander. Von den cyklischen Ketonen unterscheiden sie sich wie die aliphatischen Alkohole von den cyklischen Alkoholen, natürlich immer gleichen Kohlenstoffgehalt usw. vorausgesetzt; sie haben ein niedrigeres spezifisches Gewicht und einen kleineren Brechungsexponenten als die entsprechenden cyklischen Ketone. Der Zusammenhang zwischen den aliphatischen Ketonen und denen der cyklischen Reihe tritt nicht so deutlich hervor wie bei den Alkoholen und Aldehyden. Aliphatische Ketone mit 10 Kohlenstoffatomen sind bisher nicht aufgefunden worden. Teilweise werden die Ketone Bruchstücke der in der Natur vorkommenden Alkohole oder Aldehyde sein; so ist das Methylheptenon ein Spaltungsprodukt des Geraniols bzw. des Citrals.

Die Ketone sind entweder gesättigt oder ungesättigt; unter den gesättigten überwiegen diejenigen mit normalen Radikalen, dagegen hat das ungesättigte Methylheptenon eine verzweigte Kohlenstoffkette. Identifizierung der Ketone erfolgt analog jener der Aldehyde, besonders zeichnen sich die Oxime, p-Bromphenylhydrazone und Semicarbazone durch Kristallisationsfähigkeit aus.

α) Gesättigte Ketone der Methanreihe.

Während das Methylnonylketon, also ein Keton mit höherem Kohlenstoffgehalt, schon längere Zeit in den ätherischen Ölen bekannt ist, hat man sein Augenmerk weniger auf die niederen Glieder gerichtet, einmal, weil sie weniger wichtig sind, alsdann aber auch, weil sie wohl vielfach wegen ihrer Wasserlöslichkeit übersehen wurden. Erst in letzter Zeit ist es verschiedentlich gelungen, besonders als man die Destillationswasser untersuchte, gesättigte Ketone mit niederem Kohlenstoffgehalt aufzufinden.

69.$^{a}_{1}$ Aceton

$$C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Wie bereits vorhin erwähnt, könnte es zweifelhaft sein, ob das Aceton als solches von der lebenden Pflanze hervorgebracht wird, oder ob es erst während der Wasserdampfdestillation ev. aus Kohlehydraten entsteht. Jedenfalls ist es in letzter Zeit wiederholt gelungen dieses Keton nachzuweisen, besonders wenn das Destillationswasser näher untersucht wurde. Die Abscheidung des Acetons aus den ätherischen Ölen gelingt in der Weise, daß man ihre bis 150° übergehenden Anteile für sich auffängt und diesen Vorlauf auf Aceton prüft. Die Abscheidung des Acetons kann durch weitere fraktionierte Destillation oder durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon erfolgen; auch das bei 59—60° schmelzende Oxim, welches sich durch große Kristallisationsfähigkeit auszeichnet, eignet sich zur Abscheidung dieses Ketons. Vergegenwärtigen wir uns, daß das Aceton als ein

Spaltungsprodukt aller der olefinischen und cyklischen Verbindungen vom Terpinolentypus erscheinen muß, so ist sein Vorkommen in den ätherischen Ölen aus diesem Grunde schon sehr wahrscheinlich.

Physik. Eig. des Acetons. Sdp. 56,5°, $d_{14} = 0{,}79945$, M. R. = 25,52.

Chem. Eig. des Acetons. Das Aceton läßt sich zum Isopropylalkohol reduzieren. Oxydiert liefert es je nach den Oxydationsmitteln Essigsäure, Oxalsäure usw. Als Keton gibt es mit den Substitutionsprodukten des Ammoniaks, dem Hydroxylamin, dem Phenylhydrazin, dessen Derivaten und dem Semicarbazon zum Teil sehr gut kristallisierte Derivate. Die Kondensationsprodukte, welche das Aceton mit andern Ketonen und Aldehyden bildet, sind äußerst zahlreich, ich erinnere nur an jene mit dem Citronellal und Citral.

Die Identifizierung des Acetons geschieht, wie schon erwähnt, durch das bei 59—60° schmelzende Oxim oder durch das bei 94° schmelzende p-Bromphenylhydrazon; auch die sofortige Abscheidung von Jodoform mit Jod-Jodkaliumlösung spricht für die Anwesenheit von Aceton.

Die **Konstitution des Acetons** ergibt sich aus seiner Synthese.

Zur **Geschichte des Acetons** ist zu bemerken, daß es viel früher synthetisch dargestellt, als in ätherischen Ölen nachgewiesen wurde. Bereits Becher, Lemery, Rouelle, Stahl usw. haben es bei der Destillation essigsaurer Salze erhalten, jedoch gaben erst Liebig (A. **1**, 225) und Dumas (A. ch. II, **49**, 208) richtige Analysen. Auch sonst wurde seine Entstehung häufig beobachtet, so besonders bei der trocknen Destillation des Holzes, weshalb es sich auch im rohen Holzgeist (Völckel, A. **80**, 310) findet.

Das **Vorkommen des Acetons** in den ätherischen Ölen dürfte ein noch häufigeres sein, als bisher konstatiert wurde. Besonders wurde Aceton in Ölen nachgewiesen, die durch Destillation von Blättern hergestellt waren. Es ist bisher in folgenden Ölen aufgefunden worden.

Pinaceae.

Das ätherische Öl der Atlas-Ceder (*Cedrus atlantica*), einer Varietät von *Cedrus Libani*, wurde von Grimal (C. r. **135** [1902], 582 und 1057) näher untersucht. Der für das Öl besonders charakteristische Geruch rührt hauptsächlich von einem Keton $C_9H_{14}O$ her. Das Volumgewicht des Rohöls ist $d = 0{,}9508$, $n_{D_{20}} = 1{,}51191$, $[\alpha]_{D_{20}} = +60° 32'$; löslich in 8,5 Teilen 90%igen Alkohols und erst in 115 Teilen 70%igen Alkohols, S.Z. 1,16, V.Z. = 6,92, V.Z. nach der Acetylierung 33,84. 80% des Öles siedeten zwischen 270 und 295°. In den zuerst übergehenden Anteilen wurde Aceton, in den zwischen 180—215° siedenden Anteilen (5% des Rohöls) wurde ein Keton $C_9H_{14}O$ nachgewiesen, ferner in den höhersiedenden Anteilen d-Cadinen in seiner rechtsdrehenden Modifikation.

Leguminosae.

Phaseolus lunatus vgl. Bemerkung unter Euphorbiaceae.

Erythroxylaceae.

Die jungen Blätter von *Erythroxylon Coca* Lam. *var. Spruceanum* Brck. liefern nach van Romburgh (R. **13** [1894], 425) 0,13 %, ausgewachsene 0,06 % Öl, welches hauptsächlich aus Methylsalicylat neben geringen Mengen von Aceton und Methylalkohol besteht.

Euphorbiaceae.

Manihot Glaziovii J. Müller, eine Kautschukpflanze, liefert bei der Destillation der Blätter nach v. Romburgh ein ätherisches Öl, welches so viel Aceton enthält, daß es als solches durch fraktionierte Destillation gewonnen werden konnte (vgl. Sch. **1896**, II, 77).

Pflanzenphysiologisch interessant ist, daß Aceton häufig, aber nicht immer neben Blausäure vorkommt; neben dieser ist es in *Hevea brasiliensis*, *Manihot Glaziovii* und *M. utilissima*, sowie *Phaseolus lunatus* (*Leguminosae*), ohne diese (aber neben Methylalkohol und Methylsalicylat) in *Erythroxylon Coca* nachgewiesen. van Romburgh hält es für nicht ausgeschlossen, daß Aceton sich aus einem Glykosid bildet (das Phaseolunatin z. B. zerfällt bei der Hydrolyse in Dextrose, Aceton und Blausäure).

Theaceae.

Die Teeblätter (*Thea chinensis*) liefern ein ätherisches Öl, welches der Hauptsache nach aus Methylalkohol (vgl. denselben) besteht, außerdem konnte Aceton nachgewiesen werden, welches einige Grade niedriger siedet (v. Rombourgh, Verslag omtrent den Staat van s'Lands Plantentuin te Buitenzorg Jaar **1896**, S. 166), mit Jod-Jodkaliumlösung trat damit sofort Jodoformbildung ein.

Myrtaceae.

Auch im Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) ist Aceton identifiziert worden.

Ebenso wurde das Aceton in verschiedenen *Eucalyptus* spec. konstatiert.

Labiatae.

Werden die Dilemblätter (*Pogostemon comosus*, Miqu.), welche patschuliähnlich riechen, der Wasserdampfdestillation unterworfen, so wird ein Öl erhalten, in dem Aceton nachgewiesen werden konnte (v. Romburgh, Verslag omtrent den Staat van s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43). Das spez. Gewicht des Rohöls betrug 0,961, $\alpha_D = -32^\circ 17'$. —

Aus diesem Vorkommen des Acetons in ätherischen Ölen scheint hervorzugehen, daß besonders die Blätter acetonhaltige Öle liefern; es ist nicht ausgeschlossen, daß auch vielfach Gärungsverhältnisse hierbei eine Rolle spielen, oder daß Verbindungen vorhanden sind, welche bei der Wasserdampfdestillation leicht Aceton abspalten; es könnten ferner ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Pulegon, welches sich unter gewissen Umständen sehr leicht in Aceton und Methylhexanon spalten läßt.

70. Methyl-n-Amylketon

$$C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Obwohl das Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) sehr früh Gegenstand der Untersuchung war und aus ihm das Eugenol isoliert und in seiner Konstitution als Benzolderivat erkannt wurde, obwohl das Caryophyllen als weiterer wesentlicher Bestandteil aus dem Nelkenöl abgeschieden wurde, und obwohl es auch schließlich gelang das Furfurol in ihm nachzuweisen, so war es doch nicht möglich durch Zusammenstellung dieser drei Komponenten den charakteristischen Geruch des Nelkenöls hervorzubringen; es mußte demnach noch ein anderer Bestandteil vorhanden sein, welcher für den Geruch desselben wesentlich ist. Es gelang Sch. u. Co. (Sch. **1897**, I, 50) durch fraktionierte Destillation und durch Behandlung mit Bisulfit das Methyl-n-Amylketon, wenn es auch nur in Bruchteilen eines Prozentes vorkommt, nachzuweisen. Durch Fraktionierung mehrerer Kilo Nelkenöl im Vakuum wurden die leichtest flüchtigen Anteile abgeschieden. In diesen ist Furfurol enthalten, welches an Bisulfit geht; letzteres verband sich aber auch mit einem anderen Bestandteil des Öles. Jedoch gelingt es wegen der schleimigen Beschaffenheit der Bisulfitdoppelverbindung auf diese Weise nicht das Furfurol und das Keton zu trennen. Die um 150—155° siedenden Anteile wurden mit kalter Kaliumpermanganatlösung vorsichtig oxydiert. Auf diese Weise ist man imstande das Furfurol zu zerstören, so daß sich nunmehr der Siedepunkt konstant auf 150—151° einstellt. — Zur Darstellung und Abscheidung des Ketons wird demnach zuerst fraktioniert, alsdann Fraktion 150—160° mit Bisulfit behandelt, die Bisulfitdoppelverbindung zersetzt und das Furfurol mit kalter Kaliumpermanganatlösung zerstört.

Physik. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Sdp. 151—152°, $d_0 = 0{,}8366$.

Chem. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Läßt sich durch Reduktion in den sekundären n-2-Heptylalkohol überführen, durch Oxydation mit Chromsäuregemisch auf dem Wasserbade entsteht n-Valeriansäure neben etwas Capronsäure und Essigsäure. Verbindet sich mit Bisulfit zu der Verbindung $C_7H_{14}O \cdot NaHSO_3$, welche aus Alkohol in Tafeln kristallisiert; Semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3C(C_5H_{11}):NNHCONH_2$, Smp. 122—123°.

Physiol. Eig. des Methyl-n-Amylketons. Das Keton besitzt intensiven Fruchtgeruch, so daß es durch diesen den Nelkengeruch, obwohl es nur in Bruchteilen eines Prozentes vorkommt, erzeugen hilft. Diese Erscheinung rührt daher, wie auch sonst öfter beobachtet worden ist, daß Bestandteile, wenn sie auch nur in geringer Menge vorhanden sind, doch für den ersten Geruch des Öles entscheidend sind, in dem Falle, daß sie sich durch größere Flüchtigkeit auszeichnen als die übrigen Bestandteile. So sollen nach Sch. u. Co. die Nebenbestandteile des natürlichen Wintergrün- und Birkenöls, sowie das Dimethylsulfid des amerikanischen Pfeffer-

minzöls den ganzen Geruchscharakter der betreffenden Öle zu verändern vermögen.

Außer im Nelkenöl konnte das Vorkommen des Methyl-n-Amylketons auch im Ceylon-Zimtöl (Sch. **1902**, I, 65) festgestellt werden. Die von 32—160° destillierende Fraktion wurde mit Bisulfitlösung behandelt und aus dieser das Keton abgeschieden; es lieferte das Semicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ vom Smp. 122—123°.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Amylketons. Das Keton läßt sich durch seinen Siedepunkt und durch die Analyse nachweisen, zur weiteren Charakterisierung empfiehlt es sich, das Semicarbazon vom Smp. 122—123° darzustellen. Die angegebene Konstitution ergibt sich einmal aus der Analyse, der Ketoncharakter ist durch die Fähigkeit eine Bisulfitverbindung einzugehen, ein Semicarbazon zu bilden, sowie durch die Aboxydationsfähigkeit zur Essig- und n-Valeriansäure bewiesen. Es könnte bei der Identifizierung ev. noch das Methylisoamylketon in Frage kommen, dessen Semicarbazon schmilzt jedoch bei 142—143°, und der Siedepunkt des reinen Ketons liegt bei 144°.

Geschichte des Methyl-n-Amylketons. Das Methyl-n-Amylketon wurde im Jahre 1872 synthetisch gewonnen (Schorlemmer, A. **161**, 279). Dagegen ist es erst im letzten Jahrzehnt gelungen, es auch in ätherischen Ölen nachzuweisen, ferner wurden erst in dieser Zeit mehrere Derivate, wie das Semicarbazon, dargestellt. Zu irgend welcher Bedeutung in bezug auf Anwendung ist es nicht gelangt.

---

71. Äthyl-n-Amylketon

$$C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) finden sich als Hauptbestandteil 30—40 % Linalylacetat, ferner ein ebenso großer Gehalt an freiem Linalool, außerdem Geraniol, dessen Acetat und Capronat, Pinen, Cineol, Cumarin, andere Ester des Linalools, d-Borneol, Furfurol, freier Amylalkohol und ev. Valeraldehyd; Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 42 und **1903**, II, 42) gelang es durch fraktionierte Destillation aus dem Vorlauf ein Keton abzuscheiden. Sie befreiten den Vorlauf von Terpenen usw. durch Oxydation mit 1 %iger Kaliumpermanganatlösung. Alsdann blieben Anteile übrig, welche von 159—166° siedeten. Da das Keton mit Bisulfit keine kristallinische Verbindung eingeht, wurde die Reinigung durch das Semicarbazon vollzogen.

Physik. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Sdp.$_{754}$ = 169,5—170°, d_{15} = 0,8254, d_0 = 0,8371, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{20}}$ = 1,41536.

Chem. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure entsteht n-Capronsäure $C_6H_{12}O_2$; Sdp. der letzteren 203—206°.

Oxim des Äthyl-n-Amylketons $C_8H_{17}ON = C_8H_{16}NOH$, Sdp.$_5$ = 91°, wird bei −18° nicht fest.

Semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = C_2H_5 \cdot C \cdot (C_5H_{11}) : N \cdot NHCONH_2$, Smp. 117 bis 117,5°. Das Semicarbazon läßt sich mit 10 %iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur spalten.

Physiol. Eig. des Äthyl-n-Amylketons. Das Äthyl-n-Amylketon besitzt intensiven, fruchtätherartigen Geruch.

Identifizierung und Konstitution des Äthyl-n-Amylketons. Zur Identifizierung eignet sich am besten das bei 117—117,5° schmelzende Semicarbazon, aus welchem das Äthyl-n-Amylketon mit verd. Schwefelsäure regeneriert die charakteristischen physikalischen Eigenschaften zeigt. Die Bruttoformel $C_8H_{16}O$ ist ohne Zweifel, da der Körper in reinem Zustande abgeschieden wurde. Eventuelle Natur als Aldehyd ist ausgeschlossen, da er nicht mit Bisulfit reagiert, dagegen erhärten das Semicarbazon und das Oxim die Ketonnatur. Die Oxydation zur n-Capronsäure beweist die Anwesenheit der n-Kohlenstoffkette dieser Säure auch im Keton; da letzteres nicht mit Bisulfit reagiert, so bleibt nur die Konstitution als Äthyl-n-Amylketon übrig.

Geschichte des Äthyl-n-Amylketons. Da das Keton schwer zugänglich ist, wurde es in reinem Zustande erst in letzter Zeit gewonnen (vgl. Ponzio und de Gaspari, G. **28**, II, 273). In ätherischen Ölen ist es von Sch. u. Co. erst in den allerletzten Jahren aufgefunden worden.

---

72. Methyl-n-Heptylketon

$$C_9H_{18}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 .$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Rautenöl (*Ruta graveolens*) gehört zu den am längsten bekannten ätherischen Ölen. Um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts stellte es Gesner her, und wir finden es in den Arzneitaxen der Städte Berlin im Jahre 1575 und Frankfurt im Jahre 1582. Der Hauptbestandteil ist das Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$. Jedoch hat es sich gezeigt, daß dieses Keton nicht allein in ihm vorkommt, sondern daß die Zusammensetzung des Öles je nach dem Standort der Pflanze wechselt; Thoms (Ber. der D. pharm. Ges. **11**, 3 und Mannich, B. **35**, 2144) trennte zunächst die sauren und phenolartigen Bestandteile ab, behandelte alsdann den Rückstand mit Natriumbisulfit, zerlegte die Doppelverbindung mit Natronlauge und fraktionierte im Vakuum; er schied auf diese Weise etwa 5 % Methylheptylketon ab. v. Soden und Henle (Pharm. Z. **46**, 277) untersuchten algerisches Rautenöl; sie stellten fest, daß es hauptsächlich aus Methylheptylketon besteht und daß sich daneben geringe Mengen Methylnonylketon finden. Power und Lees (Soc. **81**, 1585) beschäftigen sich ebenfalls mit dem Rautenöl und finden

darin Methyl-n-Heptylketon. Ferner liegt eine Arbeit von HOUBEN (B. **35** [1902], 3587) vor, welcher die Säuren und die Phenole entfernt, alsdann die Ketone durch die Bisulfitverbindung hindurch abscheidet; aus letzteren werden die Ketone regeneriert und wiederholt fraktioniert. Aus 500 g Rautenöl wurden ca. 12 g Methylheptylketon und 355 g Methylnonylketon erhalten.

Im Nelkenöl konnten SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 52) ebenfalls Methylheptylketon nachweisen. Gelegentlich der Auffindung des Benzoesäuremethylesters in diesem Oel konnte das Methylheptylketon als Beimengung dieses Esters, welcher bei 199° siedet, festgestellt werden; nach dem Verseifen des Esters lag der Sdp. des Ketons bei 191—196°; es reagierte mit Bisulfit sowie mit Semicarbazid, indem es ein Semicarbazon vom Smp. 118—119° gab. Durch Herstellung des Semicarbazons aus synthetischem Methylheptylketon wurde die Identität beider nachgewiesen. Gleichzeitig wurde konstatiert, daß sich das Methylheptylketon verhältnismäßig schwer mit Bisulfit verbindet; auf diesen Umstand ist es vielleicht zurückzuführen, daß dieses Keton im Rautenöl nicht früher aufgefunden wurde. — Es ist demnach das Methyl-n-Heptylketon bisher nur in zwei Ölen, im Rautenöl und im Nelkenöl, nachgewiesen worden; in größerer Menge scheint es nur in bestimmten Rautenölen, so im algerischen, vorzukommen.

Physik. Eig. des Methyl-n-Heptylketons. THOMS findet Sdp.$_7$ = 85—90°, Sdp.$_{24}$ = 96—102°, d_{20} = 0,83178, Smp. = −17°, Erstarrungspunkt = −19°. POWER und LEES stellen fest: Sdp.$_{763}$ = 194,5—195,5°, $d_{15/15}$ = 0,8296. HOUBEN gibt an: Sdp. = 194—196°, Sdp.$_{15}$ = 80—82°. Nach v. SODEN und HENLE siedet das Keton bei 193—194°, d_{20} = 0,821, Erstarrungspunkt = −15°.

Chem. Eig. des Methyl-n-Heptylketons. Durch Reduktion läßt sich dieses Keton zunächst in den Alkohol überführen, durch Jodwasserstoffsäure entsteht wahrscheinlich das normale Nonan.

Methylheptylcarbinol $C_9H_{20}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$ (B. **35**, 2144); Sdp. 193—194°, Sdp.$_{10}$ = 87,5°. — POWER und LEES fanden in dem Rautenöl außerdem das Methyl-n-Heptylcarbinol, sie bestimmten seinen Sdp. zu 188 bis 200° $d_{20/16}$ = 0,8273, α_D = −3° 44′; der Essigester $CH_3CH(OC_2H_3O)C_7H_{15}$ siedet von 213—215°, $d_{20/16}$ = 0,8605, α_D = −3° 3′. — HOUBEN reduzierte das Methylheptylketon mit Natrium in wäßrig ätherischer Lösung; er erhielt unter den Reduktionsprodukten ebenfalls das Methyl-n-Heptylcarbinol, Sdp.$_{12}$ = 90—91°, Sdp. 193—194°, und außerdem das

Methylheptylcarbinolpinakon $C_{18}H_{38}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot COH \cdot C_7H_{15} \\ CH_3 \cdot COH \cdot C_7H_{15} \end{matrix}$.

Dimethylheptylcarbinol $C_{10}H_{22}O$. Dieser tertiäre Alkohol wird von HOUBEN durch Einwirkung einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung auf Methylheptylketon erhalten: Sdp.$_{13,5}$ = 96—98°, bei −15° nicht fest, im Geruch an Linalool erinnernd, zu welchem es in der Bruttoformel im Verhältnis einer Tetrahydroverbindung steht. — Aus dem Methylheptylcarbinol erhielt MANNICH (B. **35**, 2145) das 2-Nonylen C_9H_{18} = $CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, Sdp. 147—148°.

Das Methyl-n-Heptylketon läßt sich mit alkalischer Bromlösung zur n-Caprylsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$ oxydieren, die durch ihr Amid vom Smp. 105—106° identifiziert wurde. Mit den Abkömmlingen des Stickstoffs, dem Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid, werden Kondensationsprodukte erhalten.

Das Oxim $C_9H_{19}ON = C_7H_{15}C(:NOH) \cdot CH_3$ ist nach THOMS ein Öl, Erstarrungspunkt −35°. Aus dem Oxim stellten v. SODEN und HENLE das n-Heptylamin dar, Sdp. 153—156°; Pikrat dieser Base hat Smp. 118,5 bis 119,5°. Das Oxim siedet nach v. S. und H. unter 6 mm Druck bei 108 bis 109°, $d_{20} = 0{,}882$, $E = +14°$.

Das Semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = C_7H_{15} \cdot C(CH_3) : NNHCONH_2$ bildet Nädelchen vom Smp. 118—119°, unl. in Wasser; POWER und LEES geben dafür den Smp. 119—120° an.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Heptylketons. Um das Keton nachzuweisen, namentlich neben Methyl-n-Nonylketon, ist es nötig, die Rohöle einer sorgfältigen Fraktionierung zu unterwerfen; die Anteile von $Sdp._{24} = 90—105°$ reinigt man durch die Bisulfitverbindung, wobei darauf zu achten ist, daß das Keton erst allmählich die Doppelverbindung abscheidet. Aus dieser kann das Keton regeneriert, an seinen physikalischen Konstanten erkannt, weiterhin durch das bei 118—119° schmelzende Semicarbazon identifiziert werden. Die Konstitution ergibt sich einmal aus der Bruttoformel, die Methylketonnatur aus der Aboxydation durch alkalische Bromlösung zur n-Caprylsäure, woraus gleichzeitig die Konstitution als Methyl-n-Heptylketon folgt. Bestätigt wird diese Konstitution durch eine von THOMS ausgeführte Synthese aus n-caprylsaurem und essigsaurem Baryum; das synthetische Keton gab dieselben Derivate wie das natürliche.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß, obwohl das Rautenöl eins der am längsten bekannten Öle ist und auch häufig untersucht wurde, das Methyl-n-Heptylketon erst in den letzten 5 Jahren in ihm aufgefunden, in seiner Konstitution erschlossen und gleichzeitig synthetisiert wurde.

---

73. Methyl-n-Nonylketon

$$C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Dieses Keton ist eins der seit langer Zeit in der organischen Chemie bekannten Methylketone; da es in der Gartenraute (*Ruta graveolens* L.) in sehr großen Mengen zur Verfügung steht, beschäftigte man sich sehr bald mit ihm, um seine Konstitution aufzuklären. Notizen über das Rautenöl finden wir von MÄHL in Rostock (Trommsd. J. d. Pharm. **20**, II [1811], 29). WILL (A. **35** [1840], 235) bringt einige Mitteilungen über das Rautenöl und hat mehrere Fraktionen

analysiert. Seine Analysen ergeben ca. 1 % zu wenig Kohlenstoff für $C_{11}H_{22}O$, er stellt die Formel $C_{28}H_{56}O_3$ auf. Die nächst wichtige Arbeit rührt von CAHOURS her (Thèse présentée à la faculté des sciences le 15 janv. **1845**, C. r. **26** [1848], 262); dieser Forscher hielt den Hauptbestandteil des Rautenöls für einen Aldehyd, und zwar für den Caprinaldehyd, weil er bei der Oxydation Caprinsäure lieferte. Er fand ferner, daß das Rautenöl in der Kälte fest wird. GERHARDT (A. **67**, 242; J. pr. I, **45**, 327 und A. ch. **24**, 96) und CAHOURS (J. **1847/48**, 719) beschäftigen sich alsdann mit dem Öle. GERHARDT glaubte aus den Analysen und der Dampfdichte folgern zu müssen, daß eine Verbindung $C_{10}H_{20}O$ vorliege, die isomer sei mit dem Menthol; er hält den Hauptbestandteil für einen Aldehyd $C_{10}H_{20}O$, welcher bei der Oxydation Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ und Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ liefere.

Auch WAGNER (J. pr. I, **46** [1849], 155) hält noch den Hauptbestandteil des Rautenöls für den Caprinaldehyd und will ihn synthetisch auf verschiedene Weise erhalten haben; in einer zweiten Abhandlung berichtet derselbe Forscher (J. pr. I, **52**, 48) im Jahre 1851 über das Caprinaldehyd-Ammoniak $C_{10}H_{20}ONH_3$, ferner über das zweifach schwefligsaure Aldehydammoniak.

WILLIAMS (A. **107** [1858], 374) ist der Ansicht, daß ein Molekül von mindestens 10 Kohlenstoffatomen vorliegen müsse und zweifelt an der Richtigkeit der bisher aufgestellten Formel; er folgert aus seinen Analysen die richtige Formel $C_{11}H_{22}O$, hält den Hauptbestandteil aber ebenfalls für einen Aldehyd, nennt das Radikal $C_{11}H_{21}O$ „Enodyl" und den Aldehyd „Enodylaldehyd". Vgl. auch WAGNER (A. **113**, 108) (NH_3) und daselbst BERTAGNINI ($NaHSO_3$).

Im Jahre 1859 beschäftigte sich HALLWACHS (A. **113**, 107) mit dem Rautenöl; er bestätigte nochmals die Formel $C_{11}H_{22}O$, spricht aber seine Zweifel aus, ob der Körper überhaupt ein Aldehyd sei, ob er nicht vielleicht zu den Acetonen gehöre.

HARBORDT (A. **123**, 293) untersucht im Jahre 1862 ebenfalls das Rautenöl, er ist der Ansicht, daß Ammoniak nicht aufgenommen wird, daher könne die Verbindung kein Aldehyd sein, außerdem oxydiere sie sich schwer; daher ist er der Meinung, daß sie ein Keton $C_{10}H_{19}OCH_3$, Methylcaprinol, sei.

Auch STRECKER rechnet in seinem Lehrbuch der organischen Chemie III. Aufl. S. 153 die Verbindung $C_{11}H_{22}O$ zu den Ketonen.

Im Jahre 1870 hat alsdann GIESECKE (Z. **13** [1870], 428) im Laboratorium von FITTIG eine Untersuchung über das Rautenöl angestellt, um die Widersprüche in den Oxydationsergebnissen zu lösen, namentlich um zu prüfen, ob sich die POPOFFsche Regel auch an diesem Keton bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure bewähre, da HARBORDT Caprinsäure, die früheren Forscher aber Pelargonsäure gewonnen haben wollten. GIESECKE erhielt quantitativ Pelargonsäure und Essigsäure.

Diese früheren Widersprüche klärten alsdann gleichzeitig v. GORUP-BESANEZ und GRIMM (B. **3**, 518 und A. **157**, 275) auf; sie synthetisierten

auch das Rautenölketon durch Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Kalk usw. Hiermit waren alle Zweifel über die Konstitution des Rautenölketons beseitigt.

Eine zweite Synthese bringt alsdann GUTHZEIT (A. **204** [1880], 4), indem er Oktylacetessigester in Methylnonylketon spaltet.

Inzwischen stellt SCHALFEJEFF (B. **6**, 1252) im Jahre 1873 das Amid der Pelargonsäure, Smp. 92—93°, dar und BRUYLANTS (B. **8**, 412) gewinnt im Jahre 1875 den Kohlenwasserstoff, das Rutyliden.

Erst in den neunziger Jahren folgen alsdann wieder einige Arbeiten. GRIMALDI (G. **20**, 96) gewinnt 1890 das Phenylhydrazon. FILETI und PONZIO (G. **24**, II, 290) berichten ebenfalls über einige neue Derivate. Vgl. auch UMNEY (Pharm. Journ. [London] III, **25** [1895], 1044). CARETTE (J. pharm. chim. **10**, 255 und C. **1899**, II, 822, ferner C. r. **131** [1900], 1225) stellt das Oxim vom Smp. 46°, sowie das Monobenzalnonylketon vom Smp. 41—42° dar; ferner gewinnt CARETTE (C. r. **134**, 477; C. **1902**, I, 744) mit HCN ein Additionsprodukt $C_9H_{19}(CH_3)C(OH)CN$, hieraus Säureamid und Säure.

Alsdann folgen die Arbeiten der allerneusten Zeit. THOMS (B. der D. pharm. Ges. **11**, 3) erhält neue Derivate; vgl. auch MANNICH, (B. **35** [1902], 2144). v. SODEN und HENLE untersuchen besonders das algerische Rautenöl im Jahre 1901 (Pharm. Ztg. **46**, 277). Aus dem Jahre 1902 stammen die Arbeiten von HOUBEN (B. **35**, 3587), sowie von POWER und LEES (Soc. **81**, 1585).

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß das Methylnonylketon sich aus dem Rautenöl durch Bisulfit abscheiden läßt, daß es aus der kristallinischen Doppelverbindung wieder in Freiheit gesetzt werden kann, und zwar schon, wenn man diese für sich oder bei Gegenwart von Wasser gelinde erwärmt; natürlich erfolgt die Abscheidung auch auf Zusatz von Säuren oder Alkalien.

Das Methyl-n-Nonylketon ist bisher nur im Rautenöl aufgefunden worden und bildet mit ca. 90% den Hauptbestandteil desselben. Der Wert des Rautenöls hängt von dem Gehalt an diesem Keton ab.

Der Schmelzpunkt des Ketons liegt nach GIESECKE bei +15°, der Erstarrungspunkt bei +8 bis +10°. Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes läßt deshalb im allgemeinen über die Reinheit des Rautenöles entscheiden, da Zusätze ihn erniedrigen. Die Abscheidung des Ketons geschieht am besten durch Schütteln des Rohöls mit Natriumbisulfit; der entstandene Kristallbrei wird mit Äther gut angerührt, abgepreßt und das Auswaschen und Abpressen verschiedentlich wiederholt, schließlich wird die kristallinische Doppelverbindung mit Alkali zersetzt und das abgespaltene Öl durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Physik. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. GIESECKE findet: Sdp. = 225 bis 226°, $d_{20,5} = 0{,}8268$; das Keton erstarrt bei +6° und schmilzt bei 15°. GORUP-BESANEZ und GRIMM geben für das aus Rautenöl isolierte Methyl-n-Nonylketon an: Sdp. 224—225°, $d_{18,7} = 0{,}8281$. Für das synthetische Produkt finden sie: Sdp. = 224°, $d_{17,5} = 0{,}8295$; zwischen +5 und +6°

erstarrte es, um zwischen +15 und +16° wieder zu schmelzen, ebenso verhält sich das natürliche Produkt.

Carette (C. **1899**, II, 822) findet: Sdp.$_{766}$ = 226° (kor. 230,65°), Sdp.$_{24}$ = 121—122° (kor. 122—123°).

Guthzeit (A. **204**, 4) stellt für das Methylnonylketon aus dem Oktylacetessigester fest: Sdp. 224—226°; es erstarrt bei +6°, um bei +15° wieder zu schmelzen.

Thoms gibt an: Sdp.$_{7}$ 98—100°, Sdp.$_{774}$ = 223—224°, Smp. 13,5°, d_{20} = 0,8262.

v. Soden und Henle isolieren aus dem algerischen Rautenöl das Methylnonylketon vom Sdp.$_{740}$ = 230—231°.

Houben (B. **35**, 3590) findet: Sdp.$_{18}$ = 118°, Sdp. = 228—230°, d_{15} = 0,8295.

Power und Lees ermittelten: Sdp.$_{761}$ = 231,5—232,5°, $d_{20,5/16}$ = 0,8263.

Hieraus müssen wir folgern, daß der früher angegebene niedrige Siedepunkt doch nicht ganz richtig ist, sondern daß das Methylnonylketon in der Tat höher siedet; es müssen früheren Präparaten ev. noch Anteile des niedriger siedenden Methylheptylketons beigemengt gewesen sein. Von allen Forschern wird die optische Inaktivität des Methylnonylketons bestätigt, auch das aus dem optisch aktiven Methyl-n-Nonylcarbinol hergestellte Keton erwies sich als inaktiv, da ja die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms beim Übergang in das Keton verschwindet.

Chem. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. Die chemischen Eigenschaften des Methyl-n-Nonylketons sind einmal von der Reaktionsfähigkeit der Ketongruppe, sodann von der übrigen Struktur des Moleküls abhängig. Bei der Reduktion läßt sich das Keton zum zugehörigen Alkohol, alsdann aber auch bis zum Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{24}$ reduzieren.

n-Undecylalkohol = Undekanol-2 $C_{11}H_{24}O = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Dieser sekundäre Alkohol wurde zuerst von Giesecke (Z. **1870**, 428) durch Reduktion des Rautenölketons mit Natriumamalgam erhalten; Sdp. 228—229°, d_{19} = 0,8268. Aus dem Alkohol gewinnt G. ein Bromür $C_{11}H_{23}Br$, welches bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff Undekatylen $C_{11}H_{22}$ gibt.

Mannich (B. **35**, 2144 und B. d. D. pharm. Ges. **12**, 267) findet Sdp.$_{14}$ = 120°, er stellt dar den Acetylester, Sdp.$_{42}$ = 147—149°, den Benzoylester, Sdp.$_{15}$ = 197,5—200°, den Phenylcarbaminsäureester, Smp. 36,5—37° und den Oxalsäureester, Smp. 34,5°. Bei der Wasserabspaltung aus dem Alkohol durch Schwefelsäure wird hauptsächlich Undecylen gebildet, indem die doppelte Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom der Kette eintritt; es entsteht also neben wenig 1-Undecylen das 2-Undecylen $C_{11}H_{22} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, Sdp. 192—193°.

Bei dieser Wasserentziehung entsteht gleichzeitig der Äther des 2-Undekanols

$$C_{22}H_{46}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3 \end{array}$$

Sdp.$_{10}$ = 198—200°. Aus dem 2-Undecylen entsteht durch Bromierung das Dibromid $C_{11}H_{22}Br_2$, farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_9$ = 145—146°. Aus diesem Dibromid entsteht das 2-Undekin $C_{11}H_{20} = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, Sdp. = 199—201°, Sdp.$_{10}$ = 81,5°. Ferner bildet sich aus dem 2-Undecylendibromid mit Silberacetat das 2·3-Undekandiol $C_{11}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, Smp. 51—53°. — Power und Lees (Soc. **81**, 1593) erhalten das Methyl-n-Nonylcarbinol als Bestandteil des Rautenöls, Sdp. 231—233°, $\alpha_D = -1^0 18'$ im 25 mm-Rohr. — Houben (B. **35**, 3590) gewinnt das Methylnonylcarbinol durch Reduktion des Ketons mit Natrium in wäßrig ätherischer Lösung und findet für den Alkohol Sdp.$_{10}$ = 115°, für das Acetat des Alkohols Sdp.$_{11}$ = 122°; außerdem entsteht bei dieser Reduktion das Pinakon

$$C_{22}H_{46}O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot COH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot COH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3, \end{array}$$

das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, Sdp$_{10}$ = 215°. Nach der Grignardschen Reaktion erhielt Houben das Dimethyl-nonyl-carbinol

$$C_{12}H_{26}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot COH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Sdp.$_{12,5}$ = 117—118°.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in Methylnonylketon erhielt Mannich (B. **35**, 2146) einen flüssigen Körper

$$C_{22}H_{43}OCl = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_9H_{19}, \\ | \\ C_9H_{19} \end{array}$$

welcher bei der Destillation im Vakuum Salzsäure abspaltet und ein ungesättigtes Keton

$$C_{22}H_{42}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C : CH \cdot CO \cdot C_9H_{19} \\ | \\ C_9H_{19} \end{array}$$

liefert, Sdp.$_{10}$ = 214—216°. Dieses Keton gibt eine pikrinsaure Amidoguanidinverbindung $C_{29}H_{49}O_7N_7$ vom Smp. 125—126°. Das Keton $C_{22}H_{42}O$ spaltet mit 60%iger Schwefelsäure Methylnonylketon ab.

Die Oxydation des Methylnonylketons gehört zu den ersten Versuchen, die man angestellt hatte, da man hoffte auf diese Weise einen Einblick in die Konstitution des Moleküls zu erhalten. Gerhardt hatte zuerst und nach ihm Cahours bei der Oxydation namentlich Caprinsäure, daneben Pelargonsäure erhalten. Harbordt konnte dagegen 1862 nur Caprinsäure gewinnen. War nun die Auffassung Streckers, daß das Rautenöl ein Methylnonylketon ist, richtig, so waren diese Oxydationsergebnisse mit der Popoffschen Regel, daß bei der Oxydation mit Chromsäure die CO-Gruppe am kohlenstoffärmsten Radikal bleibt, nicht in Einklang zu bringen; danach mußte nämlich

aus dem Rautenölketon Essigsäure und Pelargonsäure entstehen. Diese Lücke füllen FITTIG und GIESECKE im Jahre 1870 aus. Sie erhalten glatt (Z. **1870**, 430) Pelargonsäure, Sdp. 248—250°; diese erstarrt bei 0° vollständig und schmilzt bei +7°, ihr Calcium-, Baryum-, Silber-, Kupfersalz werden analysiert. Außerdem wird Essigsäure nachgewiesen; durch diese Ergebnisse waren die früheren Widersprüche gelöst. — Zweifellos entsteht bei der Oxydation mit anderen Oxydationsmitteln, namentlich mit Salpetersäure, auch Caprinsäure, worauf sich auch wohl die Angaben von GERHARDT und CAHOURS beziehen; ebenso liefert natürlich alkalische Bromlösung Caprinsäure.

Bisulfitverbindung des Methyl-n-Nonylketons $C_{11}H_{23}O_4SNa$ =

$$CH_3 \cdot \underset{\diagdown SO_3Na}{COH} \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3.$$

WILLIAMS (G. **1858**, 159 und A. **107**, 374) geht von der Annahme GERHARDTS aus, daß das Rautenöl ev. aus Caprinaldehyd bestehe; er ist jedoch der Ansicht, daß die von GERHARDT erhaltene Caprinsäure weiter nichts beweist, als daß dem Moleküle mindestens 10 Kohlenstoffatome zukommen. Die Ansicht über die Natur des Rautenöls als Aldehyd führt ihn dazu, die Substanz mit Bisulfit in Reaktion zu bringen, um sie durch die ev. Doppelverbindung hindurch zu reinigen und um festzustellen, wieviel Atome im Molekül vorkommen. Es gelingt ihm die normale Bisulfitverbindung zu erhalten und die wahre Bruttoformel $C_{11}H_{22}O$ für das Rautenölketon aufzustellen. Schon vorher hatte WAGNER (J. pr. I, **46** [1849], 155 und J. pr. I, **52** [1851], 48) die Verbindungsfähigkeit des Rautenöls mit saurem schwefligsaurem Ammoniak, sowie mit Ammoniak erkannt und es ebenfalls aus diesem Grunde als Caprinaldehyd angesehen. — THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. **11**, 3) gibt als Schmelzpunkt der Bisulfitverbindung ca. 100° an. Über die Ammoniumbisulfitverbindung s. CARETTE (Journ. de Pharm. et Chim. VI, **10** [1899], 255).

Das Methyl-n-Nonylketon verbindet sich als Keton mit Ammoniak und dessen Derivaten. Schon WAGNER gibt die Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak an, ohne jedoch Analysen der ev. entstandenen Produkte beizubringen.

Phenylhydrazon des Methyl-n-Nonylketons

$$C_{17}H_{28}N_2 = CH_3 \cdot \underset{\underset{NNHC_6H_5}{\|}}{C} \cdot C_9H_{19}.$$

GRIMALDI (G. **20**, 96) stellt das Phenylhydrazon dar, flüssig, $d_0 = 0{,}94475$.

Das Oxim des Methyl-n-Nonylketons

$$C_{11}H_{24}ON = CH_3 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot C_9H_{19}$$

erwähnt CARETTE (J. Ph. Chim. [VI] **10**, 255 und C. **1899**, II, 822) Smp. 46°. — THOMS gewinnt das Oxim vom Smp. 46—47°; er stellt daraus den Methylnonylketoximphenylcarbaminsäureester

$$C_{18}H_{28}N_2O_2 = CH_3 \cdot \underset{\underset{NO \cdot CO \cdot NHC_6H_5}{\|}}{C} \cdot C_9H_{19}$$

vom Smp. 39—41° dar. Wird nach demselben Forscher das Oxim mit 80%iger Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine Umlagerung ein und es bildet sich das Acetylnonylamin $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{19}$ vom Smp. 34—35°, aus welchem mit 50%iger Natronlauge die freie Base abgeschieden werden kann. — Houben (a. a. O.) erhielt bei derselben Umlagerung außer Acetyl-Nonylamin eine bedeutende Menge von Caprinsäuremethylamid $C_9H_{19} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, welches verseift reine Caprinsäure vom Smp. 31,5° und $Sdp._{11} = 148—151°$ ergab.

Semicarbazon des Methyl-n-Nonylketons

$$C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot \underset{\underset{NNHCONH_2}{\|}}{C} \cdot C_9H_{19},$$

schmilzt nach Thoms bei 123—124°.

Oktylcyanid = Pelargonitril $C_8H_{17}CN$ erhalten Hell und Kitrosky (B. **24**, 985), indem sie auf Rautenöl die 2—3fache Menge gewöhnlicher Salpetersäure einwirken lassen; Sdp. 212°, bei der Verseifung wurde Pelargonsäure erhalten.

Fileti und Ponzio (J. pr. II, **50**, 370) oxydieren ebenfalls Rautenöl mit Salpetersäure (1, 2). Nach beendigter Oxydation ziehen sie mit Äther aus usw. Es gelingt ihnen ein Diketon zu gewinnen, das 2,3-Undekadion $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$; dasselbe Keton kann auch erhalten werden aus dem Isonitrosononylketon

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3,$$

welches die genannten Forscher aus Rautenöl, rauchender Salzsäure und Amylnitrit herstellen; Smp. 56°. Das Diketon liefert das Dioxim

$$CH_3 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$$

vom Smp. 162°; aus diesem Dioxim kann auch das eben erwähnte Isonitrosoketon erhalten werden.

Letzteres ergibt das 2,3-Undekadionhydrazoxim

$$CH_3 \cdot \underset{\underset{NNHC_6H_5}{\|}}{C} \cdot C(NOH) \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3,$$

lichtgelbe Prismen vom Smp. 91—92°. Das 2,3-Undekadionhydrazon $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$ wird aus dem eben erwähnten Hydrazoxim mit rauchender Salzsäure gewonnen; gelbe Nadeln vom Smp. 91—92°.

Rutyliden $C_{11}H_{20} = CH \vdots C \cdot C_9H_{19}$. Diese Verbindung wurde von Bruylants erhalten (B. **8**, 412), als er auf das Rautenöl Phosphorpentachlorid einwirken ließ und das Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung bei 140° in zugeschmolzenen Röhren mit kaustischem Kali er-

wärmte; Sdp. 210—215°. Der Kohlenwasserstoff gibt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag. Läßt man PCl_3Br_2 an Stelle von PCl_5 auf das Methylnonylketon einwirken, so erhält man ein gebromtes Substitutionsprodukt vom Sdp. 230°, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $CH{:}C \cdot C_9H_{18}Br$. GIESECKE (Z. **1870**, 431) läßt bereits früher PCl_5 auf Rautenöl einwirken und erhält ein bei 270° siedendes Dichlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$, welches jedoch Salzsäure abspaltet und allmählich in das bei 221—223° konstant siedende Chlorid $C_{11}H_{21}Cl$ übergeht. Dieses Chlorid wird bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° in zugeschmolzenen Röhren in einen zur Acetylenreihe gehörigen flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei 198—202° liegt, umgewandelt.

Diäthylsulfonmethylnonylmethan $C_{15}H_{32}O_4S_2 = C_9H_{19} \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ gewinnt THOMS; es bildet Blättchen vom Smp. 67—68°. Derselbe Forscher stellt dar das Benzalmethylnonylketon $C_{18}H_{26}O = CH \cdot CO \cdot C_9H_{19}$, Smp. 44—45°; CARETTE (C. r. **131**, 1225) gewinnt gleichzeitig
CHC_6H_5
diese Verbindung, gibt aber den Smp. 41—42° an; derselbe Forscher hat eine polymere Verbindung daraus erhalten, deren Smp. bei 116° liegt.

SCHALFEJEFF (B. **6**, 1252) oxydiert das Rautenöl, gewinnt Pelargonsäure und stellt aus letzterer das Amid vom Smp. 92—93° dar; vgl. THOMS, der den Schmelzpunkt zu 98° angibt.

Fassen wir die chemischen Eigenschaften zusammen, so ergibt sich, daß das Methyl-n-Nonylketon einmal vermöge seiner Ketogruppe mit Ammoniak, den substituierten Ammoniaken und mit Bisulfit reagiert; die sonstigen chemischen Umsetzungen werden durch die gesättigte Natur und das Radikal C_9H_{19} bedingt; als Methylketon reagiert es mit alkalischer Bromlösung und läßt sich zu Caprinsäure oxydieren.

Physiol. Eig. des Methyl-n-Nonylketons. Im Geruch erinnert dieses Keton in äußerst verdünntem Zustande entfernt an Citronen.

Identifizierung und Konstitution des Methyl-n-Nonylketons. Zwecks Identifizierung scheidet man das Methyl-n-Nonylketon durch die Bisulfitverbindung hindurch ab; um jedoch die hartnäckig anhaftenden Beimengungen zu entfernen, ist es nötig, mehrere Male mit Äther aufzuschlemmen und die Kristalle damit zu waschen. Die Abscheidung des Ketons aus der Doppelverbindung kann direkt durch Wasserdampf erfolgen. Ist man vom Rautenöl ausgegangen, so kann man das gleichzeitig anwesende Methyl-n-Heptylketon mit abscheiden. Es ist dann nur erforderlich eine sorgfältige Fraktionierung vorzunehmen. Die physikalischen Konstanten charakterisieren bereits das Methyl-n-Nonylketon, zum weiteren Nachweis stellt man das bei 123—124° schmelzende Semicarbazon her.

Die Konstitution ergibt sich in bezug auf die Bruttoformel aus der Analyse des durch die Bisulfitverbindung abgeschiedenen und fraktionierten Ketons. Daß ein Keton oder Aldehyd vorliegt, erhellt aus der Reaktionsfähigkeit mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. Daß von einer Verbindung der zweiten Art nicht die Rede sein kann, ist aus der Indifferenz gegen Silberoxyd zu folgern; daß schließlich die Konstitution eines Methylketons

anzunehmen ist, ergibt sich aus der Oxydation zur Caprinsäure mittels alkalischer Bromlösung. Aus dieser normalen Säure mit 10 Kohlenstoffatomen folgt aber gleichzeitig, daß das zweite mit der CO-Gruppe verbundene Radikal n-Nonyl ist. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Sýnthese, welche durch Destillation von essigsaurem mit caprinsaurem Kalk erfolgt.

Geschichte des Methyl-n-Nonylketons. Das Rautenöl als solches ist wie erwähnt seit Jahrhunderten bekannt; die chemische Untersuchung setzt alsbald mit der Entwicklung der organischen Elementaranalyse ein. Jedoch dauerte es eine ganze Zeit, ehe man sich über die Natur des Rautenöls klar wurde; dies lag daran, daß das Öl ein zusammengesetztes ist und man den Hauptbestandteil nicht nach der Elementaranalyse des Rohöls, auch nicht der Hauptfraktion, erkennen konnte. Will, Gerhardt und Cahours waren der Annahme, daß man es analog dem Menthol, mit einem Molekül von 10 Kohlenstoffatomen zu tun hätte. Veranlaßt wurden sie zu dieser Ansicht zweifellos einmal durch die vielfach sich in der Natur findenden Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt, alsdann aber auch durch die Oxydation zur Caprinsäure. Erst Williams stellte im Jahre 1858 die richtige Formel $C_{11}H_{22}O$ auf, aber auch er hält noch an der Aldehydnatur fest.

Zu der Ansicht, daß ein Aldehyd vorliege, war man besonders durch die Beobachtung Wagners veranlaßt worden, welcher die Verbindungsfähigkeit des Rautenöls mit Bisulfit erkannt hatte; bestärkt wurde man in dieser Ansicht noch besonders dadurch, daß dieser Forscher Caprinaldehyd dargestellt hatte und diesen mit dem Rautenöl für identisch erklärte. Diese Auffassung als Aldehyd wurde alsdann besonders durch Strecker und Harbordt erschüttert, besonders war es das indifferente Verhalten gegen Silberoxyd sowie das Nichtreagieren mit Ammoniak unter Bildung einer kristallinischen Verbindung, wodurch die Meinung aufkam, daß man es mit einem Methylketon zu tun habe. Im Jahre 1870 wurde alsdann endgültig, gleichzeitig von Fittig und Giesecke, sowie durch Gorup-Besanez die Methylketonnatur nachgewiesen; erstere oxydierten entsprechend der Popoffschen Regel zu Essig- und Pelargonsäure, letzterer führte die Synthese mit essigsaurem und caprinsaurem Kalk aus. Die Entdeckung und Anwendung des Hydroxylamins, Phenylhydrazins und des Semicarbazids veranlaßte alsdann die Umsetzung dieser Moleküle auch mit dem Rautenöl, allerdings erst in den neunziger Jahren. Auch die Reduktion des Ketons hatte zwar Giesecke mit Natriumamalgam bereits 1870 ausgeführt, dabei aber keinen einheitlichen Körper erhalten; erst in den letzten Jahren wurde sie, einmal durch Natrium und Alkohol, sodann durch Natrium in wäßrig ätherischer Lösung ausgeführt.

Die physikalischen Konstanten sind zwar wiederholt genommen worden, da man durch die Bisulfitverbindung reinigen konnte, aber man hatte dabei übersehen, daß man gleichzeitig das Methyl-n-Heptylketon abschied, welches den Siedepunkt, das Volumgewicht usw. beeinflussen mußte. Thoms gelang es zuerst die Gegenwart dieses Ketons nach-

zuweisen; v. Soden und Henle, Power und Lees sowie Houben machten alsdann darauf aufmerksam, daß der Siedepunkt des Methyl-n-Nonylketons höher liegen müsse, als man bis dahin angenommen hatte. — Auch gelang es im letzten Jahrzehnt Fileti und Ponzio ein Zwischenprodukt der Oxydation durch Salpetersäure, nämlich das 2, 3-Undekadion, festzustellen. —

Unter den gesättigten Ketonen der Methanreihe kommt in ätherischen Ölen nach vorstehenden Untersuchungen in größeren Mengen nur das Methyl-n-Nonylketon, und zwar im Rautenöl vor, während alle anderen Ketone dieser Reihe in geringerer Menge angetroffen werden, nur das Methyl-n-Heptylketon scheint im algerischen Rautenöl häufig den Hauptbestandteil zu bilden.

Vgl. Tabelle Methyl-Nonylketon S. 728.

β) Ungesättigte Ketone der Methanreihe.

Bei den Alkoholen und Aldehyden konnten wir die Beobachtung machen, daß die gesättigten Glieder dieser Gruppen der Methanreihe in ihrem Gesamtvorkommen in den ätherischen Ölen zurücktreten, während den ungesättigten Gliedern größere Wichtigkeit zukam. Nicht so liegen die Verhältnisse bei den Ketonen. Ungesättigte Ketone der Methanreihe sind äußerst selten in ätherischen Ölen konstatiert worden.

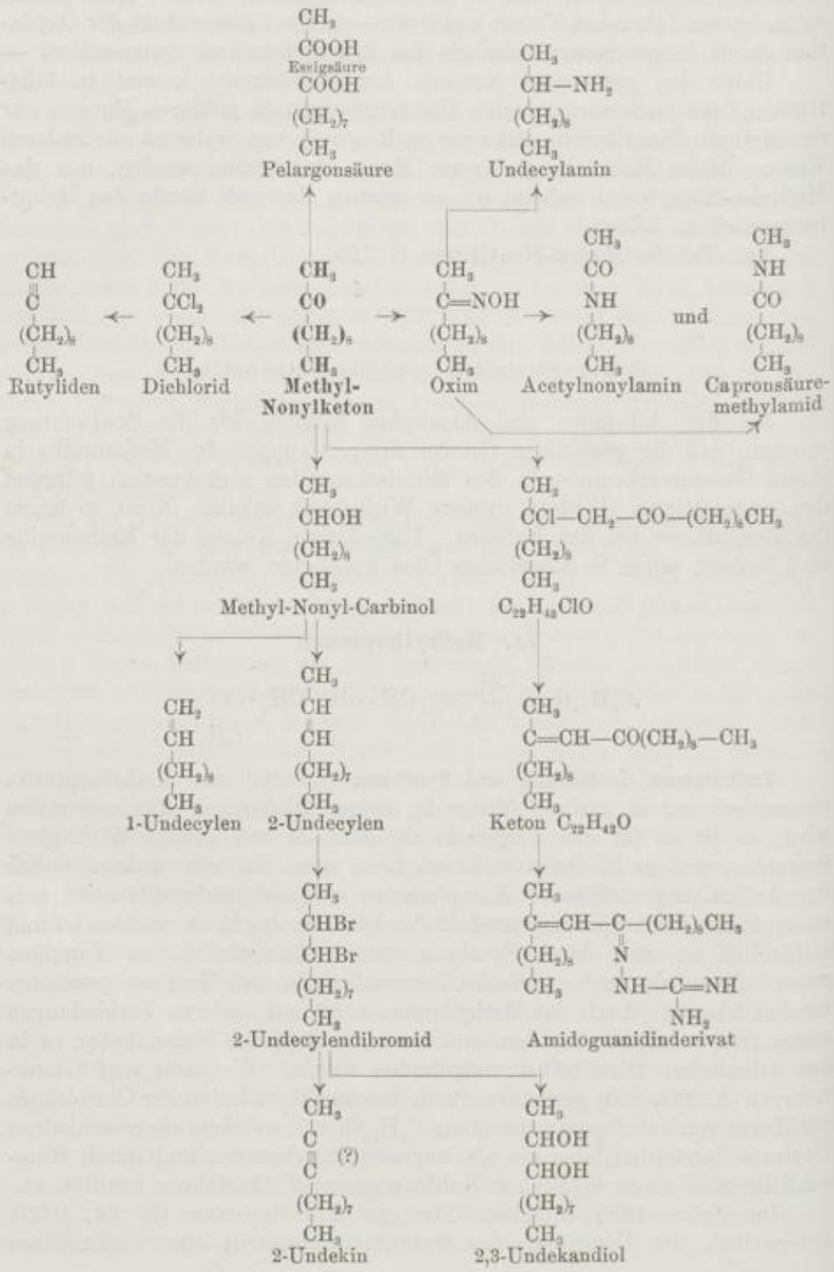
74. Methylheptenon

$$C_8H_{14}O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO}.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Obwohl das Methylheptenon prozentisch nur in geringer Menge in einigen ätherischen Ölen angetroffen wird, so ist es für die Terpenchemie dennoch von großer Wichtigkeit geworden, weil es in den ätherischen Ölen seine Existenz wahrscheinlich der Aufspaltung olefinischer Kampferarten verdankt, anderseits aber, weil es synthetisch als Spaltungsprodukt der letzteren leicht zu erhalten ist und schließlich aus ihm durch Synthese sowohl diese olefinischen Kampferarten selbst, als auch cyklische Terpenalkohole und Terpene gewonnen werden können. Auch das Methylheptenon ist aus anderen Verbindungen etwas früher erhalten worden, und zwar auf doppelte Weise, bevor es in den ätherischen Ölen selbst aufgefunden wurde. Wallach und Gildemeister (A. **258**, 323) gewannen durch trockne Destillation der Cineolsäure ein Keton von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$, von welchem sie verschiedene Derivate darstellten, das sie als ungesättigt erkannten und durch Ringschließung in einen cyklischen Kohlenwasserstoff überführen konnten.

Im Jahre 1893 erhielten Tiemann und Semmler (B. **26**, 2720) gelegentlich der Verseifung des Geraniumsäurenitrils einen sekundären

Methyl-Nonylketon



Alkohol $C_8H_{16}O$, welcher durch Oxydation in ein Keton $C_8H_{14}O$, das sie als identisch mit dem von W. und G. erhaltenen Keton erkannten, übergeführt wurde.

Barbier und Bouveault (C. r. **118**, 983 und 1050) isolierten im Jahre 1894 gelegentlich ihrer Untersuchung des Lemongrasöls aus dem letzteren ein Keton $C_8H_{14}O$, welches sie für ein Methylketon ansprachen, aber für verschieden erklärten von dem von Wallach einerseits, von Tiemann und Semmler anderseits erhaltenen Keton. Ebenso konnten Barbier und Bouveault (C. r. **121**, 168) das Methylheptenon im Linaloeöl auffinden. Wir sehen demnach, daß das Methylheptenon einmal in einem Öle vorkommt, dessen Hauptbestandteil Citral ist, alsdann in einem Öle, welches hauptsächlich aus Linalool besteht; nun stehen aber Citral und Linalool in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung, indem das Linalool leicht in Citral, und auch umgekehrt der zu dem Citral gehörige Alkohol Geraniol in Linalool verwandelt werden kann; anderseits gibt das Citral sowohl wie Geraniol in guter Ausbeute, wie wir gleich sehen werden, Methylheptenol.

1896 (C. r. **122**, 1422) führten Barbier und Bouveault die Synthese des natürlichen Methylheptenons aus.

Im Jahre 1897 konnte Verley (Bl. III, **17**, 175) das Citral durch Einwirkung von Alkalien in Acetaldehyd und Methylheptenon spalten; gleichzeitig gelang es demselben Forscher eine zweite Synthese des Methylheptenons auszuführen.

Inzwischen hatten Sch. u. Co. (Sch. **1894**, II, 31) sich bereits für die Identität des natürlichen Methylheptenons, als auch des von Wallach sowohl, wie von Tiemann und Semmler synthetisch hergestellten ausgesprochen, indem sie durch Ringschließung denselben Kohlenwasserstoff C_8H_{12} wie Wallach erhielten. Immerhin konnte bei dieser Ringschließung mit sauren Agentien Wanderung der doppelten Bindung eingetreten sein. Durch Aboxydation mit Kaliumpermanganat, wobei jede Invertierung ausgeschlossen war, konnten alsdann Tiemann und Semmler 1895 (B. **28**, 2826) den Nachweis führen, daß das natürlich vorkommende Methylheptenon, das von Wallach aus der Cineolsäure erhaltene und von ihnen aus der Geraniumsäure hergestellte identisch sind, da bei der Oxydation dieser sämtlichen Methylheptenone Aceton und Lävulinsäure entstand.

Hinzugefügt wird, daß in dieser Zeit die isomeren Methylheptenone sowohl von den französischen Forschern, als auch von Tiemann und Krüger hergestellt wurden, und daß diese synthetischen Methylheptenone, welche die doppelte Bindung ihrer Synthese nach an anderer Stelle haben mußten, weder mit dem aus der Cineolsäure, noch mit dem aus dem Citral erhaltenen identisch waren.

Inzwischen erkennen auch die französischen Forscher die Identität des natürlich vorkommenden Methylheptenons mit dem aus der Cineolsäure und dem Citral gewonnenen an.

Im Jahre 1902 wurde von Harries auch durch Aboxydation des

aus dem Citral erhaltenen Methylheptenons mit Ozon die Formel mit der terpinolenartigen Doppelbindung als richtig bestätigt (B. **35**, 1179).

Fernerhin konnte IPATIEFF (B. **34** [1901], 594) eine neue Synthese des natürlichen Methylheptenons ausführen, indem er vom Dibromid des gem. Dimethyltrimethylens ausging und Natriumacetessigester darauf einwirken ließ.

Die inzwischen von verschiedenen Forschern erhaltenen zahlreichen Derivate des Methylheptenons werden gelegentlich der Angabe der chemischen Eigenschaften usw. des Methylheptenons Erwähnung finden.

Die Abscheidung des Methylheptenons aus den ätherischen Ölen erfolgt dadurch, daß man diese zuerst wiederholt der fraktionierten Destillation unterwirft und die bis 180° übergehenden Anteile mit Natriumbisulfit behandelt. TIEMANN (B. **32**, 834) gibt für das Lemongrasöl an, daß man die von Citral und von den etwa vorhandenen kleinen Mengen von Citronellal befreiten Rückstände des Lemongrasöls unter Eiskühlung mit einer filtrierten Lösung von 20 Teilen festen käuflichen Natriumbisulfits in 30 Teilen Wasser schüttelt, wobei sich die normale Natriumbisulfitverbindung des Methylheptenons abscheidet. Das letztere wird daraus mit Soda abgespalten. WALLACH und GILDEMEISTER kochen Cineolsäureanhydrid am Rückflußkühler und destillieren das gebildete Methylheptenon ab. TIEMANN und SEMMLER verseifen Geraniumsäurenitril und oxydieren das erhaltene Gemenge von Methylheptenol und Methylheptenon vollständig zu letzterem. VERLEY (C. **1897**, I, 495) kocht 500 g Citral mit 500 g Kaliumcarbonat und 5 l Wasser 12 Stunden lang. Über die Synthesen des Methylheptenons s. weiter unten.

Wie bereits oben erwähnt, findet sich das Methylheptenon in der Natur nur in geringen Mengen in denjenigen Ölen, welche Citral, Geraniol und Linalool enthalten, namentlich in der Graminee *Andropogon citratus* (Lemongrasöl), in einer Burseracee (*Bursera* spec., mexikanisches Linaloëöl) und in der Lauracee *Ocotea caudata*, Mez., (Licariöl).

Auch ist es gelungen das Methylheptenon im Citronenöl (*Rutaceae*) nachzuweisen (SCH. **1902**, II, 35). Zu Identifizierung seiner wurde sorgfältig fraktioniert und die aus Terpenen, höheren Fettaldehyden und etwas Citral bestehende Fraktion längere Zeit mit Bisulfit geschüttelt. Aus der kristallinischen Doppelverbindung wurden die Aldehyde mit Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und schließlich ein Semicarbazon vom Smp. 136—137° erhalten; dieser Schmelzpunkt und die Analyse des Semicarbazons lassen keinen Zweifel über die Anwesenheit des im Citronenöl in geringen Mengen vorkommenden Methylheptenons; vgl. PARRY (Pharm. Journ. **70** (1903), 42) und SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 26).

Auch im Palmarosaöl (*Andropogon* Schoenanthus) findet sich Methylheptenon (GILDEMEISTER u. STEPHAN, Ar. **234** [1896] 330; SCH. **1905**, I, 39).

Synthesen des Methylheptenons. Synthetisch läßt sich das Methylheptenon nach BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 1423) erhalten, indem man vom Amylenbromid ausgeht, dieses mit Natriumacetylaceton behandelt, wobei das Keton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO\cdot CH_3$$

entsteht, welches unter der Einwirkung konz. Natronlauge Essigsäure abspaltet und kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons bildet. VERLEY (Bl. III, **17**, 175) geht von dem von LIPP dargestellten Bromäthylacetessigester aus, führt denselben durch Kochen mit verdünnter Säure in Acetopropylalkohol und diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2J$ über; durch Aceton und Zink, sowie alsdann durch Zufügen von Wasser entsteht der tertiäre Alkohol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3,$$

welcher zunächst durch trockne Destillation unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Oxyd

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C\cdot CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

übergeht; dieses Oxyd liefert mit Jodwasserstoff das Jodid

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CJ\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

welches mit verdünnter Alkalilauge Methylheptenon bildet. — Als dritte Synthese sei die von IPATIEFF erwähnt (B. **34** [1901], 594), welcher von dem Dibromid

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$$

ausgeht und Natriumacetessigester darauf einwirken läßt; er erhält hierbei den Ester der Dimethylallylacetessigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO\cdot CH_3 \end{matrix};$$

erhitzt man diesen Ester mit Barytwasser oder alkoholischem Kali, so tritt Ketonspaltung ein und es entsteht Methylheptenon.

Über die chemisch Isomeren des Methylheptenons vgl. LESER (Bl. III, **17**, 108) und TIEMANN und KRÜGER (B. **28**, 2115).

Physik. Eig. des Methylheptenons. WALLACH und GILDEMEISTER (A. **258**, 324) geben für Methylheptenon aus Cineolsäure an: Sdp. 173—174°, $d_{20} = 0{,}8530$, $n_D = 1{,}44003$, M. R. = 38,93, während sich für ein Keton $C_8H_{14}O$ 38,72 berechnet.

TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2721) fanden Sdp. 173—174°, $d_{20} = 0{,}8602$, $n_D = 1{,}4445$. Diese Forscher hatten das Keton als direktes Oxydationsprodukt des Geraniols und Citrals, ferner bei der trocknen Destillation eines Geraniumsäure-Dihydrats, ferner als direktes Zersetzungsprodukt des Nitrils der Geraniumsäure und als Oxydationsprodukt des bei dem Verseifen dieses Nitrils sich ebenfalls bildenden Methylheptenols erhalten.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **118**, 983) ermittelten für Methylheptenon aus Lemongrasöl: Sdp. 169—170°, $d_0 = 0{,}8632$, $n_{645} = 1{,}4608$ und

$n_{452\cdot6} = 1{,}4760$ bei 15,6°; ähnliche Zahlen werden von ihnen für das Methylheptenon aus Linaloëöl erhalten (C. r. **121**, 168).

Tiemann und Krüger (B. **28**, 2123) geben für natürliches Methylheptenon an: Sdp. 170—171°, $d_{20} = 0{,}8499$, $n_D = 1{,}438$.

Verley (Bl. III, **17**, 175) findet für das bei der Spaltung von Citral entstehende Methylheptenon: Sdp. 168°, $d_{14} = 0{,}910$ (?), $n_D = 1{,}437$.

Sch. u. Co. (Sch. **1899**, I, 72) konstatieren für natürliches Methylheptenon aus Lemongrasöl, das durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt worden war: Sdp. 173°, $d_{15} = 0{,}855$, $n_{D_{20}} = 1{,}43805$, $\alpha_D = \pm 0$; sie fanden ferner für ein aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat Sdp. 173—174°, $d_{15} = 0{,}8656$.

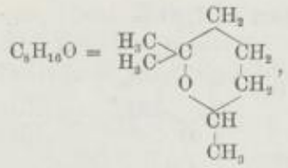
Barbier und Bouveault stellten für das durch Totalsynthese erhaltene Methylheptenon fest (C. r. **122**, 1423): Sdp. 170 bis 172°.

Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 40) beobachten für Methylheptenon aus Palmarosaöl: Sdp. 172°, $d_{15} = 0{,}856$, $n_{D_{20}} = 1{,}4405$.

Chem. Eig. des Methylheptenons. Das Methylheptenon ist auf Grund der in ihm vorhandenen Ketogruppe, ferner der ungesättigten Natur, sowie schließlich der eigentümlich verzweigten Kohlenstoffkette und der Lage der doppelten Bindung ein äußerst reaktionsfähiger Körper. Es zeigt alle Ketonreaktionen, läßt sich reduzieren und geht in cyklische Verbindungen über; der Ringschluß ist jedoch ein anderer wie bei der Invertierung der Citralreihe zur Cyklocitralreihe, da andere Kohlenstoffatome sich unter Ringschluß verkuppeln. Auch ist er schon aus dem Grunde nicht in eine Parallele mit jenem zu stellen, weil hierbei ein Kohlenwasserstoff aus dem Keton entsteht. Der Ringschluß ist eher mit der Umwandlung des Irons in Iren und des Jonons in Jonen zu vergleichen.

Die Reduktion des Methylheptenons kann sich auf die Ketogruppe und auf die doppelte Bindung erstrecken. Mit gelinden Reduktionsmitteln, besonders in alkalischer Lösung, wird erstere angegriffen, während Jodwasserstoffsäure vollständig reduziert.

Methylheptenol $C_8H_{16}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH$. Dieser Alkohol wurde von Wallach 1893 (A. **275**, 171) durch Reduktion des Methylheptenons mit Natrium und Alkohol erhalten; Sdp. 174—176°, $d = 0{,}85$, $n_D = 1{,}44889$, M. R. = 40,35, ber. für diesen Alkohol $C_8H_{16}O$ = 40,21. — Tiemann und Semmler (B. **26**, 2721) finden für reduziertes Methylheptenon aus dem Geraniumsäurenitril: Sdp. 175°, $d_{20} = 0{,}8545$, $n_D = 1{,}4505$, M. R. = 40,40. — Tiemann (B. **31**, 2989) läßt auf Geraniol Kalihydrat analog dem Verleyschen Versuche einwirken, welcher vom Citral ausging; T. erhielt hierbei ein Methylheptenol vom Sdp. 175—176°, Sdp.$_{15}$ = 83—86° $d_{22} = 0{,}8531$, $n_D = 1{,}4503$, M. R. = 40,34. Vgl. auch Barbier (C. r. **126**, 1423 und **128**, 110), welcher bei der gleichen Reaktion einen Alkohol $C_9H_{18}O$ erhalten zu haben glaubte. Dieser Alkohol nimmt direkt Br auf unter Bildung des Dibromids $C_8H_{16}OBr_2$. Wallach (a. a. O.) erwärmt den Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure und erhält das Oxyd



Sdp. 127—129°, $d = 0{,}85$, $n_D = 1{,}4249$.

Bouveault und Blanc (Bl. III, **31** [1904], 1208) gewinnen Methylheptenol und das entsprechende Pinakon durch Reduktion des β-Oxydihydrogeraniumsäureesters.

Den Halogenen gegenüber zeigt sich das Methylheptenon ungesättigt. Ein charakteristisches Derivat wird erhalten, wenn man alkalische Bromlösung auf das Methylheptenon einwirken läßt (Tiemann und Semmler, B. **26**, 2723); es entsteht hierbei die Verbindung:

$$C_8H_{12}Br_3O(OH) = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHBr_2 \quad (?).$$

Ein Molekül Methylheptenon wird zu einer gut gekühlten Lösung von 3 Mol. Br und 2 Mol. Natriumhydroxyd hinzugesetzt, es erfolgt alsbald Abscheidung eines allmählich erstarrenden Öls, Smp. 98—99°.

Methylheptenon verbindet sich direkt mit 1 Mol. HCl oder HBr; Verley (Bl. III, **17**, 175) gewinnt hierbei das Methyl-2-chlor-2-heptanon-6

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3,$$

ein fruchtartig riechendes Öl, $Sdp._{30} = 112—113°$, das sehr unbeständig ist; die analoge Bromwasserstoffverbindung stellt ein himbeerartig riechendes Öl dar.

Dem Luftsauerstoff gegenüber ist das Methylheptenon ziemlich beständig.

Wasser läßt sich an das Methylheptenon anlagern, ferner kann dem hierbei entstehenden Molekül wiederum Wasser entzogen werden. Verley hat diese Reaktionen bei der Einwirkung von Schwefelsäure verfolgt. Je nach ihrer Stärke werden verschiedene Produkte erlangt. 50%ige Schwefelsäure bildet zunächst wahrscheinlich eine Methylketosäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\begin{matrix}SO_4H\\\cdot CH_2\end{matrix}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3,$$

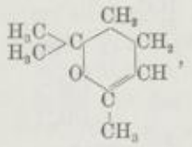
welche nicht isoliert wurde, die mit Wasser behandelt übergeht in den Ketoalkohol

$$C_8H_{16}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!COH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3,$$

Smp. 68°, $Sdp._{23} = 124°$; dieser besitzt kampferartigen Geruch und gibt bei Einwirkung von Salzsäure usw. die entsprechenden Halogenverbindungen. Ferner wurde ein Isomeres des Methylheptenons isoliert, das

Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O$ =

Oxyd von Verley.



Sdp. 129°, $d_{14} = 0{,}883$, $n_{D_{21}} = 1{,}470$; bei längerem Kochen mit dem 10fachen Gewicht Wassers geht es in den vorhin erwähnten Ketoalkohol $C_8H_{16}O_2$ über, mit verd. Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Chlormethylheptanone. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, läßt sich das Trimethyldehydrohexon in Methylheptenon zurückverwandeln, wenn man das entstehende Jodid mit Alkalien behandelt. Bei der Oxydation des Hexons entsteht Lävulinsäure. — Außerdem entsteht bei der Behandlung des Methylheptenons mit 50 %iger Schwefelsäure der sekundäre Ketoalkohol

?

$$C_8H_{16}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3,$$

Sdp.$_{27}$ = 127°, $d = 0{,}950$, $n_{D_{21}} = 1{,}456$. Mit Phenylhydrazin liefert dieser Ketoalkohol ein analoges Produkt wie das Methylheptenon; beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12} vom Sdp. 130° und Methylheptenon. — Nimmt man nach Verley 75 %ige Schwefelsäure, so erhält man das Dihydro-m-Xylol C_8H_{12}, Sdp. 131°, $d_0 = 0{,}838$, $n_{D_{21}} = 1{,}441$; dieser Kohlenwasserstoff war von Wallach durch Einwirkung von Chlorzink auf Methylheptenon bereits dargestellt worden, Verley erhielt aus dem Kohlenwasserstoff das Dinitroprodukt $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ vom Smp. 92°. Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf den Kohlenwasserstoff wurde neben wenig m-Toluylaldehyd ein unbeständiges Chlorid $C_8H_{11}Cl$, Sdp. 105—110° im Vakuum, gewonnen. — Wallach hatte schon früher (A. **258**, 326) dem Methylheptenon durch Chlorzink Wasser entzogen und war zum m-Hydroxylol C_8H_{12} gelangt, Sdp. 132 bis 134°, $d_{20} = 0{,}8275$, $n_D = 1{,}4675$. Durch Behandlung mit Salpetersäure wurde das Mononitro-m-Xylol erhalten, welches reduziert eine Base gab, deren Monoacetverbindung bei 128—129° schmolz; das Diacetylxylidin hatte den Smp. 60°. Das Dinitro-m-Xylol zeigte den Smp. 90—91°, das Nitroxylidin den Smp. 123°; außerdem wurde das Trinitro-m-Xylol vom Smp. 180—182° isoliert.

Bei diesen Wasseranlagerungen und Wasserabspaltungen des Methylheptenons erkennt man, daß ein Molekül Wasser sich an die doppelte Bindung angelagert haben muß, daß alsdann Ringschluß stattgefunden hat und wiederum Wasserabspaltung vor sich gegangen ist. Da diese in saurer Lösung stattfindet, so sind mannigfaltige Umlagerungen möglich. Es ist daher sehr fraglich, ob das m-Xylol ein einheitlicher Körper ist.

Posner und Wermer (B. **37**, 502) ließen Äthylmerkaptan auf Methylheptenon einwirken; es lagert sich ein Molekül des ersteren an die

doppelte Bindung an, zwei Moleküle reagieren mit der Ketogruppe. Durch Oxydation des Reaktionsproduktes entsteht das ölige Methylheptenontriäthylsulfon $C_{14}H_{30}O_6S_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{SO_2C_2H_5}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{(SO_2C_2H_5)_2}{|}}{C}\cdot CH_3,$$

in gleicher Weise wurde mittels Benzylmerkaptan schließlich das Methylheptenontribenzylsulfon $C_{29}H_{36}O_6S_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{SO_2C_7H_7}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{(SO_2C_7H_7)_2}{|}}{C}\cdot CH_3$$

erhalten, Nadeln vom Smp. 158°.

Acetylmethylheptenon = Methyl-2-nonen-2-dion-6·8 = $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, wird nach Barbier und Lesser (Bl. III, **17**, 748 und C. **1897**, II, 543) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigester und Methylheptenon gewonnen und durch die Cu-Verbindung gereinigt. Farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit; $d_0 = 0{,}954$, Sdp.$_{15}$ = 114—115°, Sdp. 233—234°. Mit Hydroxylamin entsteht neben

Acetylmethylheptenonoxazol $C_{10}H_{15}ON$ =

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C}\cdot CH:\underset{\underset{O}{|}}{C}\cdot CH_3,$$

Sdp.$_{14}$ = 118—119°, das

Dioxim = $C_{10}H_{18}O_2N_2$, weiße Kristalle, Smp. 109—110°.

Acetylmethylheptenonphenylhydrazon = $C_{16}H_{20}N_2$, Sdp.$_8$ = 182°.

Das Na-Salz des Acetylmethylheptenons gibt mit Monochloressigester drei Ester:

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$,

= Methyl-2-hexen-2-säureester. $d_0 = 0{,}928$, Sdp. 182—184°, liefert beim Verseifen die freie Methyl-2-hexen-2-säure, Sdp. 216—218°.

2. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$,

Sdp. 200—210° = Lävulinsäureester.

3. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$,

Sdp.$_{15}$ = 150—160° = Methyl-2-nonen-2-on-6-säureester, gibt beim Verseifen die Methyl-2-nonen-2-on-6-säure, weiße Nadeln, Smp. 57°.

Phenylhydrazon des Esters Smp. 93°, Sdp.$_{15}$ = 235—240°.

Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetylmethylheptenon entsteht Äthylacetylmethylheptenon, Sdp.$_{15}$ = 133—135°.

Durch Einwirkung von 80 %iger Schwefelsäure auf Acetylmethylheptenon lagert sich dieses nach Léser (Bl. III, **21**, 546 und C. **1899**, II, 184) in ein cyklisches Isomeres um, das

Acetyl-gem-dimethylcyklohexanon $C_{10}H_{16}O_2$ =

$$CH_3CO\cdot CH\begin{cases} C(CH_3)_2\cdot CH_2 \\ CH_2 — CO \end{cases}\!\!>CH_2,$$

durchdringend riechendes, alkaliunlösliches Öl, Sdp.$_{12}$ = 110—111°; gibt keine Cu-Verbindung. Sein

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3$, Smp. 168°. — Mit KOH gibt das Diketon unter Ringsprengung die

Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ =

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Sdp.$_{20}$ = 190—191; deren Oxim hat Smp. 101—101,5°; deren Semicarbazon $C_{11}H_{21}\cdot O_3N_2$ Smp. 161°. Brom in alkalischer Lösung oxydiert die Säure zu

Normaler gem-Dimethylpimelinsäure $C_9H_{16}O_4$, lange Prismen, Smp. 104°.

Aus dem Destillationsrückstand des Acetylmethylheptenons gewinnt Léser (C. r. **127**, 763 und C. **1899**, I, 24) das

Di-Methylheptenon $C_{16}H_{26}O$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \text{ oder}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : \underset{\underset{CO\cdot CH_3}{|}}{C}\cdot CH_2\cdot CH:C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

Sdp.$_{16}$ = 172—174°.

Methylnonenon $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3,$$

wird aus Natriumacetylmethylheptenon durch Jodmethyl und Verseifen des gebildeten Acetylderivates (Diketon, Sdp.$_{15}$ = 133—135°) mit KOH gewonnen. Sdp.$_{750}$ = 203—205°.

Methylhexenonpyruvinsäureäthylester $C_{12}H_{18}O_4$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

wird erhalten durch Einwirkung von 1 Atom Na auf 1 Mol. Methylheptenon und 1 Mol. Oxalester. Sdp.$_{16}$ = 164—165°. Gibt mit Kupferacetat Kupfersalz der Zusammensetzung $(C_{12}H_{17}O_4)_2Cu$, Kristalle.

Methylhexenonpyruvinsäure wird nach Léser (C. r. **128**, 108 und C. **1899**, I, 418) durch Einwirkung von HCl auf das Na-Salz gewonnen. Schöne farblose Prismen, Smp. 39—50°, ll. in organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in CS_2. Das Na-Salz entsteht aus 2 Mol. Na-Äthylat mit

1 Mol. Methylheptenon und 1 Mol. Oxalester. Ag-Salz = weiße Nadeln. Die Säure verbindet sich stets mit 2 Mol. Anilin unter Austritt von 2 oder 3 Mol. H_2O. Aus dem Anilinsalz entsteht beim Absaugen unter H_2O-Verlust das

Anilinsalz des Methylhexenonpyruvinsäurephenylimids

$$C_{22}H_{26}O_3N_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NC_6H_5)\cdot COOH(NH_2C_6H_5),$$

Smp. 82°; treten 2 Mol. H_2O aus, so resultiert die Verbindung

$$C_{22}H_{22}ON_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\diagdown}{C}:CH\cdot \underset{\underset{N\cdot C_6H_5}{\|}}{C}\cdot CO\cdot \overset{\diagup}{N}\cdot C_6H_5,$$

Smp. 152°.

Methyloktenonal $C_9H_{14}O_2$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$$

entsteht aus der Methylhexenonpyruvinsäure durch Erhitzen auf 90—100° unter CO_2-Abspaltung; wurde auch dargestellt durch Kondensierung von Methylheptenon mit Äthylformiat bei Gegenwart von Na-Äthylat. Farblose, nach Citronellal riechende Prismen; Smp. 73°. Gibt ein Cu-Salz = $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$. Der Ketoaldehyd siedet im Vakuum unzersetzt bei 108—110° unter 10 mm Druck, Sdp. 205—210°, vgl. Léser (C. r. **128**, 371). Zeigt Tautomerie, entsprechend der Enolformel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH.$$

So liefert Hydroxylamin ein

Isoxazol $C_9H_{13}ON$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH-CH}{\|}}{C\cdot O\cdot N},$$

Sdp.$_{16}$ = 113—114°, geht bei Einwirkung von Na-Äthylat über in das

Nitril $C_9H_{13}ON$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN,$$

geruchlose Flüssigkeit, Sdp.$_{16}$ = 123—124°. Dieses Nitril spaltet sich durch Einwirkung von KOH in Essigsäure und

Methylhexensäureamid $C_7H_{13}ON$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2,$$

schöne Kristalle, Smp. 85—86°; bei längerer Einwirkung von KOH läßt sich

Methylhexensäure (vgl. Barbier und Léser, Bl. III, **17**, 748 und C. **1897**, II, 543) isolieren; Sdp. 216—218°. — Das Nitril $C_9H_{13}ON$ läßt sich alkylieren; so ist z. B. dargestellt das

äthylierte Nitril $C_{11}H_{17}ON$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN,$$

Sdp.$_{18}$ = 140—141°. Liefert mit KOH Ameisensäure und Methylnonenon (siehe oben).

Methyloktenonal verbindet sich leicht mit Anilin unter Bildung eines Anilids, Sdp.$_{20}$ = 210—212°, das mit konz. H_2SO_4 eine kristallinische Base liefert. In gleicher Weise liefert auch Methylanilin ein Anilid, was sich nach Léser nur durch Tautomerie erklären läßt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH + C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Methylanilid

Über diese tautomere Form des Methyloktenonals, das Methyloktadienonol, macht Léser in einer späteren Arbeit (Bl. III, **21**, 969 und C. **1900**, I, 12) interessante Angaben. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert es nicht ein Diacetat, sondern nur ein Monoacetat $C_{11}H_{16}O_3$, Sdp.$_{13}$ = 138°. Hiermit stimmt überein, daß das Methyloktadienonol mit 80 %iger Schwefelsäure behandelt, in ein cyklisches Isomeres übergeht, das

Oxy-2·8-methyl-2-okten-7-on-6 = $C_9H_{14}O_2$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underbrace{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH}_{O},$$

zeigt anderen Geruch als sein Isomeres; Sdp.$_{17}$ = 115—117, Sdp. 225 bis 227°, bei tiefer Temperatur fest, Smp. = −2,5°, d^4_{13} = 1,0183, α_D = 1,4942. Es ist alkaliunlöslich, gibt nicht mehr die Eisenchloridreaktion, ist beständig gegen Chromsäuremischung, entfärbt $KMnO_4$ sofort, desgl. eine Lösung von Brom in Chloroform. Das

Oxyketonoxim $C_9H_{15}O_2N$ bildet farblose Nadeln, Smp. 90—91°, Sdp.$_{18}$ = 150—151°.

Acetat des Oxyketonoxims $C_9H_{14}O_2N(CH_3CO)$, Sdp.$_{20}$ = 158—160°. Bei Oxydation des Oxyketons mit $KMnO_4$ erhält man das

Anhydrid der Oxyisocapronsäure $C_6H_{10}O_2$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underbrace{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}.$$

Durch diese Reaktionen wird die oben angenommene Enolform des Oxyketons bestätigt.

Über Oxyde aus Methyl-heptenon ist nachzutragen:

2-Methyl-heptan-2·6-diol $C_8H_{18}O_2$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3,$$

entsteht nach Rupe und Schlochoff (B. **38**, 1498) durch längeres Schütteln von Methylheptenol mit Schwefelsäure. Wasserhelles, dickes Öl, Sdp.$_{13}$ = 122—123°. Liefert bei Wasserabspaltung ein gesättigtes

Oxyd (Cinen) $C_8H_{16}O$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3,$$
$$\underset{O}{\smile}$$

das schon Wallach (A. **275**, 171) aus Methylheptenol erhalten hatte. Leicht bewegliches Öl, farblos, nach Cineol riechend; Sdp. 127—128°.

Dimethylheptenol $C_9H_{18}O$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

(vgl. auch Barbier, Bl. III, **21**, 348) stellen die Verfasser aus Methylheptenon nach Grignard dar. Sdp.$_{12}$ = 76—78°; liefert bei längerem Schütteln mit H_2SO_4:

2·6·Dimethyl-heptan-2·6-diol $C_9H_{20}O_2$. Feine, weiße Nadeln, Smp. 62°, ll. in Wasser, Alkohol, schwerlöslich in Äther und Ligroin. Dessen Diacetylverbindung zähes farbloses Öl, Sdp.$_{14}$ = 135,5—136°.

Oxyd (Methyl-Cinen) $C_9H_{18}O$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$
$$\underset{O}{\smile}$$

durch Eintragen des Glykols in kalte, 70 %ige H_2SO_4 gewonnen. Sdp. 142 bis 145°. Angenehm cineolartig riechend. Liefert Bromwasserstoffadditionsprodukt vom Smp. 63—64°, das etwas beständiger ist als das des Monomethylheptandiols; durch Wasser sofort zersetzt.

Cinensäurenitril $C_9H_{15}ON$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CN)\cdot CH_3,$$
$$\underset{O}{\smile}$$

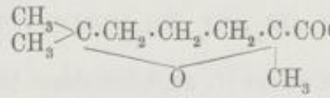
wurde von Rupe und Schlochoff (B. **38**, 1505) aus dem schon von Verley (Bl. III, **17**, 191) erhaltenen Ketoalkohol $C_8H_{16}O_2$ durch Anlagerung von Blausäure dargestellt. Sdp.$_9$ = 74,5°. Farblose, leicht bewegliche, nitrilartig riechende Flüssigkeit. Durch alkoholisches KOH entsteht daraus

Cinensäureamid $C_9H_{17}O_2N$ =

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CONH_2)\cdot CH_3.$$
$$\underset{O}{\smile}$$

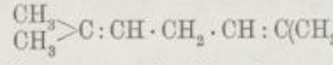
Smp. 86—87°.

Cinensäure $C_9H_{16}O_3$ =

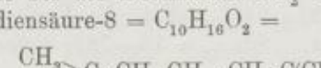


Durch Verseifen des Amids. Feine Nadeln, Smp. 83—84°. —

Aus Methylheptenon stellt die Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 118351 und C. **1901**, 651) einen mit Citral isomeren Aldehyd dar, das 2, 6-Dimethyl-2, 5-oktadienal-(8) $C_{10}H_{16}O$ =



indem sie Methylheptenon mit Phosphorpentachlorid zusammenbringen, wobei zunächst 6, 6-Dichlor-2-methylhepten-(2) entsteht, das unter HCl-Abspaltung in 6-Chlor-2-methylheptadien(2, 5) übergeht. Mit Natriummalonsäureester reagiert dieses unter Bildung von (2, 6)-Dimethyl-(2, 5)-oktadiensäure-(8)-methylsäure-(7)-diäthylester, aus der durch Verseifen die freie Säure gebildet wird, die bei der Destillation CO_2 abspaltet und in die 2·6-Dimethyl-2, 5-oktadiensäure-8 = $C_{10}H_{16}O_2$ =



übergeht (Sdp.$_{12}$ = 160°). Das Baryumsalz dieser Säure liefert mit Baryumformiat im Vakuum destilliert obigen Aldehyd, der auch, aber weniger glatt, aus dem Baryumsalz der 2, 6-Dimethyl-2, 5-oktadiensäure(-8-)methylsäure-(7) entsteht. Der Aldehyd siedet bei 225—230°. Sein Phenylhydrazon und Oxim sind nicht ohne Zersetzung destillierbare Öle von ungenauem Siedepunkt.

Semicarbazon Smp. 145°.

Cyanessigsäurekondensationsprodukt Smp. 130°.

Der Aldehyd soll zur Darstellung von Riechstoffen dienen.

Für den Nachweis von Methylheptenon ist die Purpurrotfärbung, die es auf einem mit Salzsäure getränkten Fichtenholzspan hervorruft, sehr geeignet. E. u. H. Erdmann (B. **32**, 1218, Fußnote 2) geben an, daß das Methylheptenon mit vielen Aldehyden bei Gegenwart von Salzsäure ähnliche Färbungen gibt, so mit Furfurol oder Anisaldehyd eine intensivrote, Salicylaldehyd eine blaurote, mit Vanillin eine gelbrote mit grüner Fluoreszenz. —

Die Oxydationsversuche, welche mit dem Methylheptenon vorgenommen worden sind, ergaben verschiedene Resultate, je nachdem die Oxydation mit sauren Oxydationsmitteln oder mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurde. Bei den ersteren dürften Invertierungen nicht ausgeschlossen sein, so daß man es in den Endprodukten mit Abkömmlingen dieser zu tun hat. Tiemann und Semmler (B. **28**, 2128) oxydierten das Methylheptenon mit Kaliumpermanganat; 50 g des Ketons werden in 3 l Eiswasser verteilt, dazu allmählich eine Auflösung von 45 g Kalium-

permanganat in 1—2 l kalten Wassers gegeben. Nach vollendeter Oxydation wird vom Mangansuperoxydhydrat abgesaugt und das Filtrat mit einer wäßrigen Auflösung von 60 g Chromsäureanhydrid und 90 g Schwefelsäure versetzt. Unter den Oxydationsprodukten wurde Aceton durch sein bei 94—95° schmelzendes p-Bromphenylhydrazon identifiziert. Außerdem wurde Lävulinsäure nachgewiesen, Smp. 32—33°; Phenylhydrazon Smp. 108°. — Über die weiteren Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat (HARRIES) siehe unten unter Konstitution.

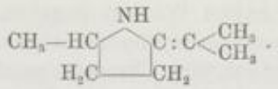
Als Keton reagiert das Methylheptenon mit Hydroxylamin.

Das Oxim $C_8H_{14}NOH$ wurde von BARBIER und BOUVEAULT erhalten, $Sdp._{10} = 111°$; TIEMANN und KRÜGER (B. **28**, 2124) fanden: $Sdp._{15} = 108$ bis 110°.

UMBGROVE (Diss. Göttingen, Februar **1895**) konstatiert $Sdp._{15} = 115°$. VERLEY beobachtet $Sdp._{25} = 120°$, $d_{14} = 0{,}919$, $n_{D_{20}} = 1{,}475$, für das Acetylderivat $Sdp._{30} = 140°$. WALLACH und MEYER (A. **309**, 26) untersuchen dies Oxim näher, alsdann die von UMBGROVE dargestellte Base, das Methylheptenylamin $C_8H_{15}NH_2$ (aus dem Oxim durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhalten): Sdp. 166—167°, $d_{20} = 0{,}7975$, $n_D = 1{,}44607$, M. R. = 42,47, während sich für $C_8H_{15}NH_2\ulcorner = 42{,}03$ berechnet. Pikrat Smp. 112°, Oxalat Smp. 203°, Carbamid $H_2N{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}C_8H_{15}$ Smp. 118°; Dichlorhydrat Smp. 150°. Das Monochlorhydrat $C_8H_{15}NH_2 \cdot HCl$ gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz vom Smp. 165°. Brom wird von dem Monochlorhydrat addiert; dampft man ein, so scheidet Natronlauge aus dem Rückstand eine neue Base $C_8H_{15}N$ ab, Sdp. 145—147°, $d_{20} = 0{,}838$, $n_D = 1{,}44104$, M. R. = 39,39; Pikrat Smp. 139°, Oxalat Smp. 141°. In einer neuen Abhandlung (A. **319**, 104) bringt WALLACH weitere Angaben über diese Base $C_8H_{15}N$; läßt man Benzaldehyd auf sie kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden einwirken, so erstarrt das Ganze zur Verbindung $C_8H_{15}N \cdot C_6H_5CHO$ vom Smp. 99—100; läßt man Benzoylchlorid reagieren, so erhält man eine Verbindung $C_8H_{14}N \cdot H_2O \cdot COC_6H_5$ vom Smp. 86°. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base $C_8H_{15}N$ entsteht ein isomeres Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Sdp. 161 bis 162°, $d_{20} = 0{,}842$ $n_D = 1{,}43096$, M. R. = 38,72, während sich für ein Keton $C_8H_{14}O\ulcorner = 38{,}73$ berechnet; Semicarbazon Smp. 93—95°. Das aus diesem Keton dargestellte Methylheptenol $C_8H_{15}OH$ hat Sdp. 166 bis 167°, $d_{20} = 0{,}845$, $n_D = 1{,}44234$, M. R. = 40,11, ber. 40,05; das Oxim $Sdp._{12} = 99°$. Neues Methylheptenylamin $C_8H_{15}NH_2$, aus diesem Oxim dargestellt, Sdp. 156—158°, Oxalat Smp. 153—155°, Harnstoff $C_8H_{15}NHCONH_2$ Smp. 123°; dieses Amin gibt nur ein Monochlorhydrat, dessen Platindoppelsalz bei 146—147° schmilzt. Die Oxydation des isomeren Methylheptenons ergab Isobuttersäure und Oxalsäure. WALLACH ist der Ansicht, daß diesem Keton folgende Konstitution zukommen könnte:

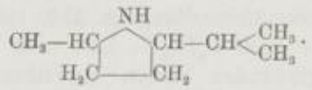
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$$

und daß die Base $C_8H_{15}N$ ev. folgendermaßen konstituiert ist:

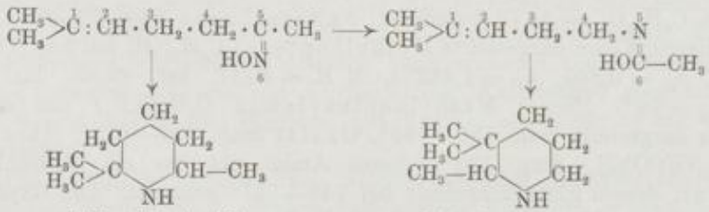


Bezüglich genauerer Angaben über die Umsetzungen vgl. man die Originalarbeit. Von der Base $C_8H_{15}N$ ist noch zu erwähnen, daß sie sich zur tertiären Base $C_8H_{14}NCH_3$ methylieren läßt, deren jodwasserstoffsaures Salz $C_8H_{14}NCH_3 \cdot HJ$ bei 200—205° schmilzt; die Base selbst Sdp. 165—166°, $d_{20} = 0{,}852$, $n_D = 1{,}4663$, das Pikrat hat Smp. 86°, das Platindoppelsalz $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$ den Smp. 194—195°. Beim Versuch die Base weiter zu methylieren und bei der Behandlung des Einwirkungsprodukts mit überschüssigem Silberoxyd wurden neutrale und basische Zersetzungsprodukte erhalten, unter denen sich auch Trimethylamin befand. Die Hauptmenge der neutralen Produkte siedete bei 162—166°. Das neutrale Produkt hat die Zusammensetzung $C_7H_{12}O$ oder $C_8H_{14}O$, es wurde das Oxim und daraus eine Base hergestellt, deren HCl-Salz ev. die Zusammensetzung $C_8H_{15}NH_2 \cdot HCl$ hat, Smp. 207 bis 209°. —

Neue cyklische Base $C_8H_{17}N$ aus Methylheptenylamin (Wallach und Rhoussopoulos, C. **1903**, II, 1324). Diese Base wird aus dem Dichlorhydrat des Methylheptenylamins (Smp. 153°) neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} durch Erhitzen hergestellt, Sdp. 150—151°, $d_{20} = 0{,}823$, $n_{D_{20}} = 1{,}4398$; Chlorhydrat Smp. 218—220°, quaternäres Jodid $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ Smp. 242—243°, Nitrosoverbindung $Sdp._{10} = 114°$. Der freien Base kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu:



Invertierung des Methylheptenonoxims. Läßt man auf das Methylheptenonoxim in bekannter Weise P_2O_5 einwirken, so können bei der Isomerisierung und nachherigen Reduktion folgende zwei Fälle eintreten (vgl. auch Wallach A. **309**, 29 und **319**, 77):



Trimethylpiperidin Trimethylpiperidin

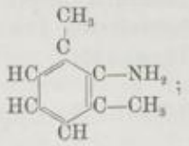
Als Hauptprodukt wurde bei der Invertierung eine Base $C_8H_{13}N$ vom Sdp. 183° erhalten; Pikrat $C_8H_{13}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$, Smp. 149 bis 150°, Platindoppelsalz $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, Golddoppelsalz $(C_8H_{13}NHCl)AuCl_3$, Smp. 164—165°. Wahrscheinlich liegt ein Dihydro-

collidin vor. Diese Base $C_8H_{13}N$ wurde reduziert: dabei entsteht eine mit dem Coniin isomere Base, ein Trimethylpiperidin $C_8H_{17}N$, Sdp. 166°, $d_{19} = 0{,}859$, $n_D = 1{,}4596$, Platindoppelsalz $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ Smp. 173°, Golddoppelsalz $(C_8H_{17}NHCl)AuCl_3$, Nitrosoverbindung $C_8H_{16}NNO$, $Sdp._{18} = 134°$. Es resultierten aus der Rohbase isomere Thioharnstoffe vom Smp. 171—172° und 154—155°; ferner bilden sich quaternäre Jodide $C_8H_{16}NCH_3 \cdot CH_3J$, das α-Jodid schmilzt bei 238° und liefert ein Golddoppelsalz vom Smp. 105°, während das β-Jodid bei 159—160° schmilzt und ein Golddoppelsalz vom Smp. 99° gibt. Bei der Destillation des α-Jodids entstand Trimethylamin und wenig Kohlenwasserstoff, bei der Destillation des β-Jodids entstand Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} vom Sdp. 107—110°.

Aus dem Methylheptenonoxim erhielt Wallach (A. **319**, 89) durch Bromierung in Eisessig wohl ein Dibromoxim, welches aber beim Kochen der sauren Flüssigkeit ein Produkt gibt, das neben etwas bromhaltigem Kohlenwasserstoff eine Base enthält; behandelt man das bromierte Oxim mit überschüssigem Alkali, so resultiert merkwürdigerweise das Monobrommethylheptenon

$$C_8H_{13}BrO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \ ,$$

$Sdp._9 = 96°$, $d_{20} = 1{,}2715$, $n_D = 1{,}4913$, M.R. = 46,72, ber. 46,59; Semicarbazon $C_8H_{13}Br : N \cdot NHCONH_2$, Smp. 184°; Oxim $C_8H_{13}Br : NOH$, Smp. 58°, $Sdp._9 = 140°$; Benzylidenverbindung $C_8H_{11}BrO : CH \cdot C_6H_5$, Smp. 155°. Bei der Reduktion des Bromketons entstand Methylheptenon, bei der Reduktion des Bromketoxims bildete sich Methylheptenylamin vom Sdp. 166—177°, bei der Oxydation des Bromketons resultierte Lävulinsäure. Aus diesen Reaktionen ergibt sich obige Formel. Für das Semicarbazon des Bromketons ist nachzutragen, daß daraus bei der Behandlung mit kochender Schwefelsäure sich erstens eine Base $C_8H_{11}N$ vom Sdp. 212 bis 215°, wahrscheinlich ein Xylidin, und zweitens eine Base $C_8H_{14}N_2$ vom $Sdp._{15} = 175°$ bilden. Das Xylidin hat ev. die Formel:



es gab ein Nitrat, ferner ein Chlorplatinat, ein Pikrat vom Smp. 209°, ein Oxalat vom Smp. 162—163° und lieferte ferner Nitroxylenol vom Smp. 73°. Neben dieser Base $C_8H_{11}N$ enthält die erste Fraktion wahrscheinlich noch eine Base $C_8H_{14}N_2$ vom $Sdp._{12} = 95—110°$, ev. das Hydrazin eines Hydroxylols.

Zum Bromketon $C_8H_{13}BrO$ ist sein Verhalten gegen Natriumhypobromit nachzutragen; es entsteht dabei eine einfach gebromte Säure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und eine Tribromheptylsäure

$$C_7H_{11}O_2Br_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

vom Smp. 161°.

Weitere Derivate des Methylheptenonoxims werden von SAND und SINGER (A. **329**, 182) dargestellt, wobei sie Angaben über die Gewinnung des Oxims machen, $Sdp._{10} = 109—110°$. Sie lassen Merkurisalze einmal auf Dimethylheptenol, sodann auf Methylheptenon einwirken. Die Darstellung des ersteren geschieht nach ihrer Angabe (B. **35**, 3183), indem man nach GRIGNARD Methylheptenon mit Magnesiumjodmethyl in Reaktion bringt. Das Dimethylheptenol

$$C_9H_{18}O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH} \cdot CH_3$$

siedet unter 14 mm Druck bei 85—86°. Man erhält zwei alkaliunlösliche Jodide bei der Einwirkung von Merkurijodid auf Dimethylheptenol (vgl. Originalarbeit) von der Zusammensetzung:

$$C_9H_{17}OHgJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{\underset{O \cdot (CH_3)_2C \cdot CH_2}{|}}{C} \cdot CH(HgJ) \cdot CH_2$$

(die labile β-Form ist ein wasserklares Öl, geht leicht in die stabile α-Form vom Smp. 108—110° über) und ein alkalilösliches:

$$C_9H_{19}O_2JHg = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH) \cdot CH(HgJ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

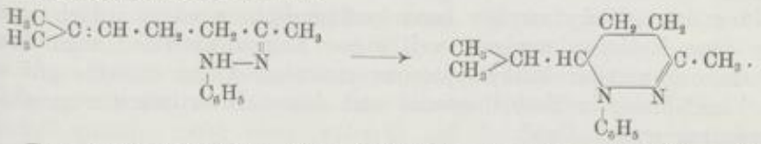
stabil (α-Form) vom Smp. 124—125°; wahrscheinlich entsteht außerdem noch ein zweites, die labile β-Form, welche ein klares Öl bildet und sich leicht in die α-Form umlagern läßt. Die alkalischwerlöslichen Verbindungen werden als Quecksilberdimethylheptenoxydjodide, die alkalilöslichen dagegen als Quecksilberdimethylheptandioljodide bezeichnet. — Das Methylheptenonoxim liefert ähnlich dem Allylacetoxim Derivate eines quecksilbersubstituierten Isoxazols, welches sich sofort anhydrisiert zum hydrierten Isoxazol:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{\underset{O}{|}}{C} \cdot CH(HgJ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{\|}{N}}{C} \cdot CH_3\,;$$

das letztere wurde als solches nicht isoliert, sondern nur verbunden mit einem oder $^1/_2$ Mol. Quecksilberjodid, je nachdem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in saurer oder in bicarbonatalkalischer Lösung stattfand (weitere Angaben über diese Aufarbeitungen vgl. Originalarbeit).

Mit Phenylhydrazin reagiert das Methylheptenon unter Bildung des normalen Phenylhydrazons (VERLEY, Bl. III, **17**, 175); es konnte jedoch nicht isoliert werden, sondern beim Versuch es im Vakuum zu destillieren trat bei 170° eine plötzliche Temperaturerhöhung

ein und nach vollendeter Reaktion ließ sich ein gelbes Öl, $Sdp._{23} = 192$ bis 193°, $d_0 = 0{,}985$, gewinnen. Aus diesem Produkt konnte Methylheptenon nicht regeneriert werden. VERLEY ist der Ansicht, daß folgende Umlagerung stattgefunden hat:



Das Semicarbazon des Methylheptenons $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ wurde von TIEMANN und KRÜGER (B. **28**, 2124) auf die übliche Weise erhalten; Smp. 136—138°. WALLACH (B. **28**, 1957) hat verschiedene Formen der Semicarbazone dargestellt; die Semicarbazone der chemisch-isomeren Methylheptenone haben durchweg einen anderen Schmelzpunkt. — SCH. u. Co. (SCH. **1905**, I, 40) beobachten für das Semicarbazon des Methylheptenons aus Palmarosaöl und Lemongrasöl Smp. 135°. —

Zusammenfassung der chemischen Reaktionen des Methylheptenons. Die Ketoneigenschaften treten deutlich in der Fähigkeit zum Methylheptenol reduziert zu werden zutage, ferner darin, daß es z. B. SAND und SINGER gelang nach GRIGNARD das Dimethylheptenol herzustellen, schließlich in der Umsetzungsfähigkeit mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. Auch mit alkalischer Bromlösung tritt charakteristische Methylketonreaktion ein. Die eigentümliche Stellung der vorhandenen doppelten Bindung bewirkt die auffallende Umlagerungsfähigkeit des Methylheptenons, Methylheptenols usw. zu cyklischen Verbindungen, sie ist die Ursache, daß es gelingt eine große Anzahl von Basen durch Reduktion des Oxims herzustellen und weitere Umlagerungsprodukte dieser Verbindungen zu erhalten.

Barbier
Reyneschlosser

Identifizierung des Methylheptenons. Der Nachweis des Methylheptenons kann erfolgen, indem man es zunächst in möglichst reinem Zustande abscheidet, oder aber indem man die Rohöle direkt prüft. Der Abscheidung geht am besten, wie wir sahen, sorgfältige Fraktionierung vorauf, alsdann bedient man sich der Behandlung mit Bisulfit; aus der kristallinischen Bisulfitverbindung wird das Keton durch Behandlung mit Soda in Freiheit gesetzt. Erschwert wird diese Abscheidung durch Anwesenheit von anderen Ketonen und Aldehyden, namentlich von Citral und Citronellal. In diesem Falle verfährt TIEMANN (B. **32**, 823) so, daß er das Citral zuerst durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit in der zehnfachen Menge Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat entfernt; aus dem zurückbleibenden Gemisch von Citronellal und Methylheptenon wird das erstere durch Schütteln mit einer filtrierten Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ und 62,5 g $NaHCO_3$ in 1 l Wasser abgetrennt, das übrigbleibende Methylheptenon wird ausgeäthert. Sind nun noch andere nichtaldehydische Bestandteile vorhanden, so wird das Methylheptenon durch Schütteln mit einer durch Eis gekühlten Lösung von käuflichem Natriumbisulfit in $1^1/_2$ Teilen Wasser abgeschieden. Durch

die Feststellung der physikalischen Konstanten dieses reinen Methylheptenons erhält man schon ziemlich sichere Auskunft über seine ev. Anwesenheit. Zur weiteren Identifizierung wird das bei 136—138° schmelzende Semicarbazon hergestellt. Auch die Wasserabspaltung und Bildung des m-Dihydroxylols kann herangezogen werden, jedoch eignet sich diese Reaktion weniger, weil dieser Kohlenwasserstoff auch durch Invertierung anderer Methylheptenone entstehen kann; dasselbe gilt von der Überführung in Methylheptenol und dessen Invertierung zum gleich zusammengesetzten Oxyd.

Konstitution des Methylheptenons. Die Bruttoformel $C_8H_{14}O$ ergibt sich aus der Analyse der reinen Verbindung sowie jener des Semicarbazons. Die Ketonnatur folgt aus der Reduktionsfähigkeit zum Methylheptenol, aus seiner Umwandlung in das tertiäre Dimethylheptenon nach der GRIGNARDschen Reaktion, schließlich aus der Umsetzungsfähigkeit mit Hydroxylamin usw. Daß kein Aldehyd vorliegt, geht aus seiner Abscheidung sowohl, wie aus seiner Synthese hervor. Die Methylketonnatur ist ebenfalls aus der Synthese, alsdann aus seinem Verhalten gegen alkalische Bromlösung zu folgern. Die ungesättigte Natur ergibt sich aus der Molekularrefraktion, die durch die chemischen Reaktionen bestätigt wird. Die übrige Anordnung der Atome wurde durch den Abbau mit Kaliumpermanganat aufgeklärt, wobei Aceton und Lävulinsäure erhalten wurden. Die zwischen diesen beiden Endprodukten liegenden Oxydationsprodukte hat HARRIES (B. **35**, 1179) dargestellt. Er oxydierte Methylheptenon mit Permanganat in 2%iger Lösung, der Manganschlamm wurde abgesaugt, die Laugen eingeengt und durch Ausätherung das Dioxydihydromethylheptenon

$$C_8H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

gewonnen, $Sdp._{11} = 134—136°$, Smp. 66—67°; es bildet kein kristallisierendes Phenylhydrazon oder Oxim, gibt nicht die Pyrrolreaktion und reduziert beim Kochen FEHLINGsche Lösung nur schwach. Dieses Glykol läßt sich durch weitere Oxydation überführen in das Hydroxydiketon:

$$C_8H_{14}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

$Sdp._{15} = 126—127°$, reduziert FEHLINGsche Lösung sofort, gibt intensive Pyrrolreaktion, sein Phenylhydrazon und p-Bromphenylhydrazon kristallisieren nicht, der Smp. des Disemicarbazons $C_{10}H_{20}O_3N_6$ liegt bei 126°, Dioxim $C_8H_{16}O_3N_2$ hat den Smp. 123°. Das Glykol läßt sich in das as-α, α-Dimethylacetonylaceton

$$C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CO}$$

durch fünfstündiges Kochen mit 5%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler überführen, und dieses ist mit dem von TIEMANN und SEMMLER aus der β-Tanacetogendicarbonsäure erhaltenen identisch; $Sdp._{12} = 90—92°$,

Smp. des Dioxims $C_8H_{16}O_2N_2 = 132°$, das Diketon gibt mit Ammoniak und Essigsäure gekocht intensive Pyrrolprobe, Semicarbazon des Diketons hat den Smp. 197—198°. — Diese Oxydationsergebnisse stehen mit der Terpinolentypusformel des Methylheptenons vollständig im Einklang. HARRIES ist vom Methylheptenon, welches aus Citral durch Behandlung mit Kaliumcarbonat nach VERLEY hergestellt wurde, ausgegangen. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei dieser Reaktion eine Umlagerung eintritt, so daß man aus diesen Konstitutionsbefunden beim Methylheptenon nicht ohne weiteres auf die Konstitution des Citrals schließen darf. Wir wissen, daß das Isopulegon durch alkalische Lösungen leicht in Pulegon übergeführt werden kann, allerdings steht hierbei eine Ketogruppe in der Nachbarschaft der doppelten Bindung. Es ist zweifelhaft, ob eine entfernt stehende CO-Gruppe einen ähnlichen Einfluß ausübt.

Zur weiteren Bekräftigung der Formel des Methylheptenons aus Citral oxydierte HARRIES (B. **36**, 1934) das Keton mit Ozon. Er erhielt dabei das Pentanonal (Lävulinaldehyd), welches als dieser Aldehyd durch das mit Phenylhydrazin usw. erhaltene Produkt, das Phenylmethyldihydropyridazin vom Smp. 196—197° identifiziert wurde.

Fassen wir demnach die Resultate in der Konstitutionsfrage zusammen, so ist zweifellos Methylheptenon vom Terpinolentypus vorhanden; aber es ist, wie bei den olefinischen Kampferarten und Terpenen, sehr wahrscheinlich, daß beide Formen (Terpinolen- und Limonen-) häufig nebeneinander vorkommen; es ist Aufgabe der Zukunft diese beiden im reinen Zustande zu gewinnen.

Geschichte des Methylheptenons. Das Methylheptenon ist zuerst von WALLACH und GILDEMEISTER 1890 auf künstlichem Wege durch Destillation von Cineolsäure usw. erhalten worden. Ebenfalls eine künstliche Herstellung fanden TIEMANN und SEMMLER bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils im Jahre 1893. In ätherischen Ölen wurde das Methylheptenon im Jahre 1894 von BARBIER und BOUVEAULT aufgefunden, und zwar im Lemongrasöl, und 1895 im Linaloëöl. 1903 gelang es SCH. u. Co. dieses Keton auch im Citronenöl nachzuweisen. Außer aus der Geraniumsäure und dem Citral wurde es von TIEMANN auch aus dem Geraniol in analoger Weise 1898 hergestellt; dies sind die drei Ausgangsmoleküle, aus denen durch Spaltung Methylheptenon erhalten wird. Wenn bei der Oxydation des Linalools durch Chromsäure Methylheptenon entsteht, so kann seine Bildung nur nach vorhergegangener Isomerisierung des Linalools in Geraniol statthaben. Die Synthese gelang BARBIER und BOUVEAULT 1896, ebenso VERLEY 1897 und IPATIEFF im Jahre 1901. Die vielen Derivate des Ketons chemischer Umsetzungen, seine Kondensationsprodukte mit den Ammoniakabkömmlingen, die aus dem Oxim durch Reduktion und Umlagerung entstehenden Basen, die Oxydationsprodukte usw. sind im wesentlichen in den letzten 10 Jahren dargestellt worden. Es schließen sich die chemischen Umsetzungen des Methylheptenons eng an jene der olefinischen Kampferarten und Terpene an. Sowohl durch den Abbau, als auch durch die Synthese steht es mit dem Geraniol

und Citral in Verbindung, nur durch den Aufbau mit dem Citronellal, dem Terpineol, dem Limonen, Terpinolen und Terpinen; es ist dagegen nicht gelungen, von den zuletzt genannten Molekülen durch Abbau zum Methylheptenon zu kommen.

Das Methylheptenon wird im wesentlichen für wissenschaftliche Zwecke gebraucht.

Vgl. Tabelle Methylheptenon S. 749.

75. Aldehyd oder Keton $C_8H_{14}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im ätherischen Öl von *Gaultheria procumbens* L. findet sich, wie aus einer ausführlichen Untersuchung dieses Öles von Power und Kleber (Pharm. Rundsch. N.Y. **13** [1895], 228) hervorgeht, ein Aldehyd oder Keton von der Bruttoformel $C_8H_{14}O$. Dieser Körper wird durch Bisulfit abgeschieden.

Physik. und chem. Eig. Die Verbindung riecht nach Önanthaldehyd und gibt mit Kaliumpermanganat oxydiert eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung $C_6H_9O_2Ag$ zeigt. In dem Öle findet sich gleichzeitig der zwischen 160 und 165° siedende zu dem Aldehyd bzw. Keton gehörige Alkohol von der Formel $C_8H_{16}O$, welcher primärer oder sekundärer Natur sein muß, sowie ein Ester dieses Alkohols mit der Säure $C_6H_{10}O_2$, welche bei der Oxydation des Aldehyds oder Ketons entsteht.

Identifizierung und Konstitution. Nach den vorliegenden Angaben ist es unmöglich, über die Identifizierung sowie über die Konstitution der Verbindung sichere Anhaltspunkte zu geben, da noch nicht einmal feststeht, ob der Aldehyd oder das Keton und die zugehörigen Verbindungen aliphatischer oder cyklischer Natur sind, so daß weitere Untersuchungen abgewartet werden müssen.

γ) Diketone der Methanreihe.

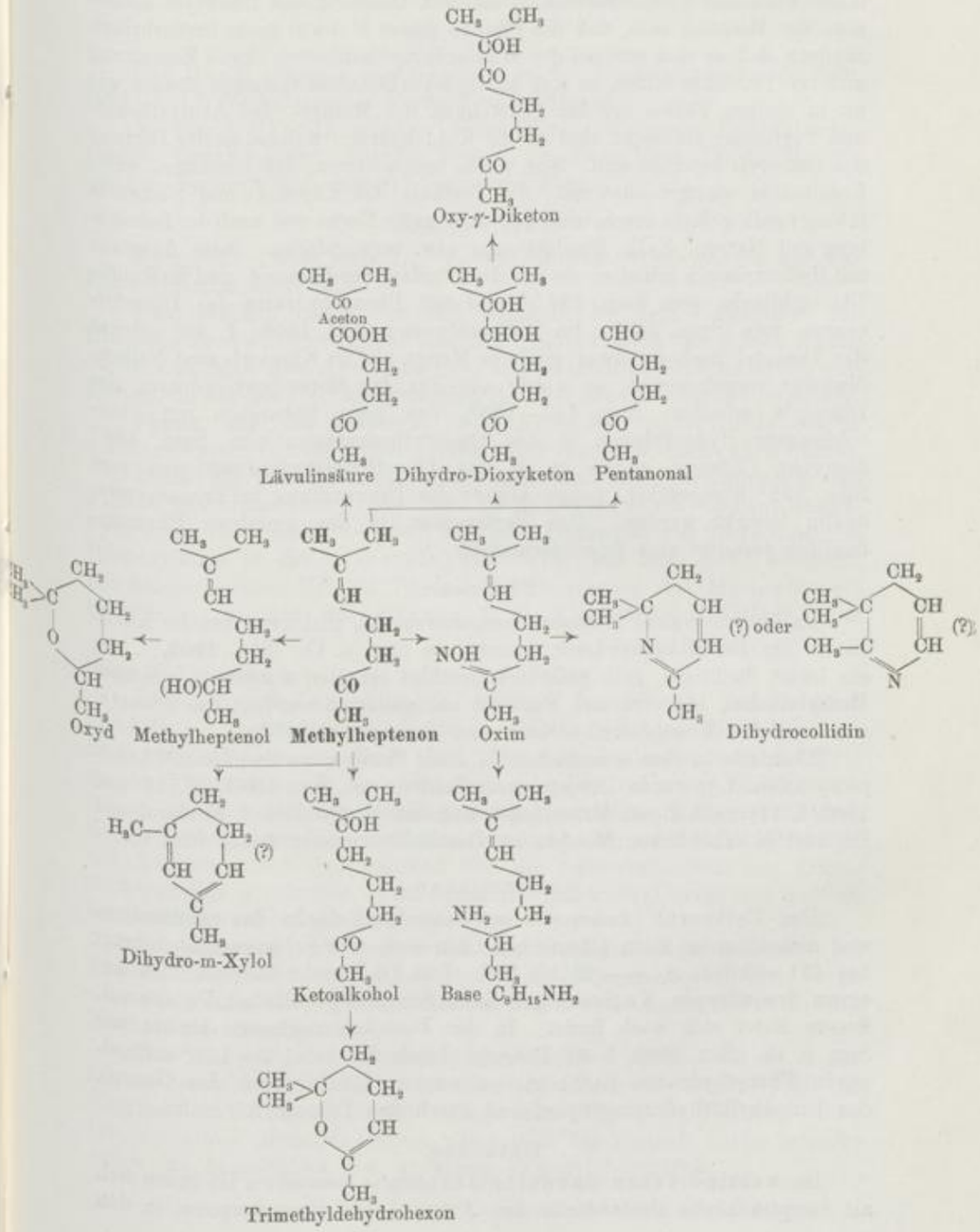
Da die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, so ist es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß sich hochmolekulare Diketone, die mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig sind, in ihnen finden werden; nur die niedrigen Glieder könnten ev. in ihnen vorkommen. Bisher ist aber nur ein Diketon konstatiert worden, das Diacetyl.

76. Diacetyl

$$C_4H_6O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Diacetyl ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Um sein Vorkommen in ätherischen Ölen

Methylheptenon



nachzuweisen, muß man auf die Destillationswässer achten und sie auf diese Verbindung untersuchen. Über den Ursprung des Diacetyls könnte man der Meinung sein, daß die Pflanze dieses Molekül nicht hervorbringt, sondern daß es sich erst bei der Wasserdampfdestillation durch Zersetzung anderer Produkte bildet, so daß analoge Verhältnisse vorliegen können wie ev. in einigen Fällen bei der Entstehung des Methyl-, des Äthylalkohols und Furfurols; vielleicht sind es die Kohlehydrate, welche an der Bildung des Diacetyls beteiligt sind. Sch. u. Co. beobachteten, daß besonders, wenn Kohobation stattgefunden hat, die Vorläufe des Kümmel- und Nelkenöls intensiv gelb gefärbt erscheinen, daß diese gelbe Farbe erst nach der Behandlung mit Natron, Kalk, Bisulfitlösung usw. verschwindet. Beim Ansetzen mit Hydroxylamin erhielten sie aus dem Vorlauf des Kümmel- und Nelkenöls Diacetyldioxim vom Smp. 234,5° und mit Phenylhydrazin das Diacetylosazon vom Smp. 243°. Im Vetiverölwasser (Sch. **1900**, I, 46) scheint das Diacetyl noch in etwas größerer Menge als im Kümmel- und Nelkenölwasser vorzukommen; es wurde aus ihm das Monophenylhydrazon des Diacetyls erhalten, Smp. 133—134°, das beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin in das Diacetylhydrazoxim vom Smp. 158° übergeht. Ebenso wurde es in das Dimethylbishydrazimethylen vom Smp. 158° übergeführt, ferner konnte die Umwandlung in Trimethylglyoxalin bewirkt werden. Das Vorkommen in den einzelnen Pflanzenfamilien gestaltet sich folgendermaßen:

Pinaceae.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.), und zwar bei der Kohobation der Destillationswässer, konnte von Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 23) ein leicht flüchtiges, gelb gefärbtes Destillat erhalten werden, in welchem Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol nachgewiesen wurden; das Diacetyl wurde in das Monophenylhydrazon und Osazon übergeführt.

Ebenfalls in dem ätherischen Öl einer Pinacee, im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.), wurde Diacetyl aufgefunden; vgl. Sch. **1900**, II, 59 und **1903**, I, 71; nach diesen Mitteilungen kommen Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl in erheblichen Mengen im Destillationswasser dieses Öles vor.

Gramineae.

Das Vetiveröl (*Andropogon muricatus* Rez.) dürfte das zähflüssigste und dickste unter allen ätherischen Ölen sein, sein Volumgewicht beträgt bei 44° = 0,994, $\alpha_D = +25$ bis 26°. Das Öl besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, Vetiven, und einem Sesquiterpenalkohol, Vetivenol, dessen Ester sich auch findet. In den Destillationswässern konnte von Sch. u. Co. (Sch. **1900**, I, 46) Diacetyl durch das bei 133—134° schmelzende Phenylhydrazon nachgewiesen werden, ferner durch das Osazon, das Dimethylbishydrazimethylen und durch das Trimethylglyoxalin.

Rutaceae.

Im westindischen Sandelholzöl (*Amyris balsamifera* L.) finden sich als hauptsächliche Bestandteile das Amyrol und Sesquiterpene; in den

Kohobationswässern konnte von Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 72) Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol konstatiert werden.

Myrtaceae.

Das Bayöl (*Pimenta* spec.) enthält in den Destillationswässern (Sch. **1901**, I, 12) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl.

In dem Nelkenöl, welches ebenfalls eine Myrtacee (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) liefert, konnten Sch. u. Co. (Sch. **1899**, II, 32) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl feststellen, ebenso wie im

Umbelliferae.

Kümmelöl (*Carum carvi* L.). Es wurden das Diacetylosazon und das Diacetyldioxim dargestellt. —

Hauptsächlich handelt es sich demnach bei dem Vorkommen des Diacetyls um die Isolierung aus den Kohobationswässern. Zu diesem Zweck dürfte sich nach dem Ausäthern usw. eine sorgfältige Fraktionierung empfehlen; in den bis 100° übergehenden Anteilen ist das Diacetyl zu suchen.

Physik. Eig. des Diacetyls. Sdp. 87,5—88°, $d_{22} = 0{,}9734$, ist in 4 Teilen Wasser von 15° löslich. Gelbgrüne Flüssigkeit, riecht nach Chinon.

Chem. Eig. des Diacetyls. Verbindet sich mit Natriumbisulfit und 2 Molekülen Blausäure; gibt mit Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon vom Smp. 133—134°, das beim Behandeln mit überschüssigem Hydroxylamin in das Diacetylhydrazoxim vom Smp. 158° übergeht; mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin reagiert das Monophenylhydrazon, so daß das Osazon $C_{16}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C : NNHC_6H_5 \\ CH_3 \cdot C : NNHC_6H_5 \end{array}$ vom Smp. 243° entsteht.

Löst man Hydrazinsulfat in wäßriger Natronlauge und erwärmt alkoholische Diacetyllösung damit, so bildet sich das Dimethylbishydrazimethylen vom Smp. 158°. Mit Ammoniak resultiert das Trimethylglyoxalin $C_6H_{10}N_2$. Gibt man nach Sch. u. Co. von der Diacetyllösung zu einer mit nur wenig Ammoniak versetzten Silbernitratlösung, bis der entstandene Niederschlag sich gerade löst, so tritt Reduktion zu metallischem Silber ein, während sich die Silberverbindung des Trimethylglyoxalins abscheidet, wenn man die Silbernitratlösung mit großem Überschuß von Ammoniak versetzt.

Identifizierung und Konstitution des Diacetyls. Zum Nachweis des Diacetyls verwendet man den Vorlauf und stellt am besten das Dioxim oder das Osazon dar. Die Konstitution ergibt sich ohne weiteres aus der Synthese des Diacetyls.

Das Diacetyl ist synthetisch früher erhalten worden, als es in den ätherischen Ölen aufgefunden wurde; der Nachweis dürfte 1899 im Kümmel- und Nelkenöl zuerst erfolgt sein. Die gelbe Färbung vieler Öle, der etwas stechende Geruch namentlich des Vorlaufs dürfte zuweilen außer von Acetaldehyd usw. auch vom Diacetyl herrühren.

Zusammenfassende Mitteilungen über die in den ätherischen Ölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone der Methanreihe.

Über das ganze Pflanzenreich verbreitet sind jene ätherischen Öle, welche diese Verbindungen enthalten. Unmöglich ist es den genetischen Zusammenhang aller dieser einzelnen Moleküle nachzuweisen, ja es ist nicht einmal wahrscheinlich, daß sie alle in direktem Zusammenhange miteinander stehen. Es läßt sich nicht verkennen, daß die olefinischen Terpene, wie das Myrcen, mit den olefinischen Alkoholen, Citronellol, Geraniol, Linalool, mit den olefinischen Aldehyden, Citronellal und Citral, und mit dem aliphatischen Keton Methylheptenon nahe verwandt sind, daß ihre Entstehung in der Pflanze entweder auf dasselbe oder ähnliches Ausgangsmaterial zurückzuführen ist oder aber, daß sie teilweise auseinander entstehen können. Sicher ist das letztere beim Geraniol, Linalool, Citral und Methylheptenon der Fall. Schwerer ist schon der Übergang dieser Verbindungen und der hydrierten des Citronellols und Citronellals ineinander zu erklären. Hier ist es schon wahrscheinlicher, daß die beiden Gruppen aus Ausgangsverbindungen resultieren, die nahe verwandt sind. Alle übrigen sich in den ätherischen Ölen findenden aliphatischen Bestandteile sind mit Ausnahme des Methylnonyl- und Methylheptylketons und einiger anderer auch nur in geringerer Menge vorhanden; ihr genetischer Zusammenhang mit den ungesättigten Verbindungen ist wahrscheinlich kein enger. Wir müssen aber ferner im Auge behalten, daß alle diese Moleküle auf die verschiedenste Weise in der Pflanze entstehen können. Die ätherischen Öle brauchen, wie Charabot nachgewiesen hat, nicht immer für das weitere Leben der Pflanze unnütz zu sein, sie können sehr wohl noch resorbiert werden und zum Aufbau von Pflanzenzellen Verwendung finden. Sicher ist dies bei den nunmehr zu besprechenden, in den Ölen sich findenden freien Säuren und den Estern der Fall. Charabot hat nachgewiesen, daß während der Vegetationszeit diese Verbindungen, aber auch Alkohole usw., als solche verschwinden und wieder auftreten können, so daß sie ev. zeitweise zum Aufbau anderer Moleküle Verwendung gefunden haben müssen.

---

e) Säuren der Methanreihe.

Unter den besprochenen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen waren sowohl gesättigte als auch ungesättigte. Vielfach verdanken Alkohole ihren Ursprung in der Pflanze sicherlich den Estern, indem sich letztere in Säure und Alkohol zerlegen. In der Tat nehmen wir fast bei jeder Destillation und Herstellung eines ätherischen Öles saure Reaktion des Destillates wahr; vielfach werden die Säuren, namentlich die niedrigen Glieder der Fettreihe, in den Destillationswässern gelöst

bleiben und dürften aus diesem Grunde übersehen worden sein. Wie groß unter Umständen die im Destillationswasser gelösten Mengen sind, geht daraus hervor, daß z. B. 80 Pfund Samen von *Heracleum Sphondylium* 30 g Essigsäure, in Wasser gelöst, geliefert haben (A. **512**, 21). Da fast nur die einbasischen Säuren, wenn wir von einigen seltenen Ausnahmen absehen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so können wir auch nur ihnen in den ätherischen Ölen begegnen; wir werden gesättigte und ungesättigte Repräsentanten, ferner Oxysäuren und einige Laktone finden. Da die Ester der Essigsäure in der Natur am weitesten verbreitet sind, so dürfte die saure Reaktion der meisten ätherischen Öle von ihrer Anwesenheit herrühren.

Die Säuren können entweder bereits fertig gebildet in der Pflanze vorkommen, oder aber sie verdanken ihre Entstehung erst der Destillation mit Wasserdämpfen, indem sie hierbei ev. aus einem Ester abgespalten werden. Seltener finden sich nun die Säuren im freien Zustande, wenn wir ihr Vorkommen in Esterform damit vergleichen. Die organische Chemie verdankt die Kenntnis und Herstellung sehr vieler Säuren diesen beiden Arten des Vorkommens sowie anderen Derivaten derselben, die sich in den ätherischen Ölen finden; abgesehen von den frei vorkommenden Säuren sind die Caprylsäure aus Oktylalkohol, die Pelargonsäure aus Rautenöl, Caprinsäure aus Hexylalkohol usw. hergestellt worden.

Prozentisch tritt die Menge der Säuren in den ätherischen Ölen sehr zurück; selten kommt es vor, daß die Säuren die anderen Bestandteile überwiegen. P. Horst (Chem. Z. **25** [1901], 1055) fand in dem Kraut des pfirsichblättrigen Knöterichs (*Polygonum persicaria* L.) ein ätherisches Öl, das zum größten Teil aus einem Gemenge flüchtiger Fettsäuren bestand, von denen Essig- und Buttersäure in Form ihrer Silbersalze nachgewiesen wurden; ferner wurde aus der mexikanischen Baldrianwurzel ein Destillat erhalten, welches zu ca. 89 % Baldriansäure enthielt. In den allermeisten Fällen ist der Gehalt an freien Säuren so gering, daß gerade nur die saure Reaktion festgestellt werden kann. Aus den verschiedensten Gründen, besonders aus pflanzenphysiologischen, ist in Zukunft die Untersuchung der Destillationswasser hauptsächlich auch auf freie Säuren auszudehnen.

Die **physikalischen und chemischen Eigenschaften der Säuren** wechseln je nach der Natur ihrer Zusammensetzung, ob gesättigte oder ungesättigte Säuren mit niedrigem oder hohem Kohlenstoffgehalt und, ob schließlich Säuren mit normalen oder verzweigten Kohlenstoffketten vorliegen. Die niederen Glieder der gesättigten Methanreihe sind bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie nicht in wasserfreiem Zustande vorliegen, flüssig, die höheren Glieder fest. Ungesättigte Säuren treten in ihrem Vorkommen überhaupt zurück; Angelica- und ev. Tiglinsäure dürften noch am meisten vorkommen. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Die gesättigten Säuren lassen sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt sieden, die ungesättigten, namentlich die höheren Glieder, zersetzen sich hierbei und müssen im Vakuum destilliert werden.

Die **Abscheidung der Säuren** aus den ätherischen Ölen erfolgt durch Schütteln derselben mit Sodalösung, worauf sie durch Säuren wieder abgeschieden werden können. Sind gleichzeitig Phenole zugegen, so kann man zuweilen mit Alkalilaugen ausziehen und aus der alkalischen Lösung die Phenole mit CO_2 abscheiden.

Die sonstigen Eigenschaften der Säuren in chemischer Beziehung sind aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt. Die Synthese der Säuren ist in allen Fällen durchführbar; meistens sind sie früher synthetisch erhalten als in den ätherischen Ölen konstatiert worden. Eine Ausnahme hiervon machen z. B. die Angelika- und Tiglinsäure, bei denen die ätherischen Öle das erste Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung geliefert haben.

Für die **Identifizierung der Säuren** eignen sich ihre physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt und Schmelzpunkt. Ferner sind die Amide charakteristisch, welche in gut kristallisiertem Zustande entweder aus dem Säurechlorid und Ammoniak oder durch Erhitzen der Ammoniumsalze erhalten werden können, auch entstehen sie häufig bei Verseifung der Nitrile als Zwischenprodukte. Liegen unbekannte ungesättigte Säuren vor, so dürfte sich Aboxydation zu einfacheren bekannten Molekülen empfehlen. Für viele Säuren ist die Herstellung des Silbersalzes anzuraten, dessen Kristallformen in einigen Fällen für die betreffenden Säuren charakteristisch sind. Bei der Aboxydation ätherischer Öle begegnen wir besonders mehrbasischen Säuren, die wir ebenfalls am besten in Silbersalze überführen, um ihre Molekulargröße usw. festzustellen. Die Trennung der Säuren geschieht durch fraktionierte Destillation, kann aber auch durch fraktionierte Fällung der Calcium- oder Magnesiumsalze ausgeführt werden.

Die **Konstitution** der in den ätherischen Ölen sich findenden gesättigten Säuren ist vielfach die normale. Wir finden demnach hier dieselbe Erscheinung, wie bei den gesättigten Alkoholen, Aldehyden usw. Die verzweigte Kette tritt uns besonders bei der Isobutter- und Isovaleriansäure, ferner bei der Angelikasäure und der sich hauptsächlich in Estern ev. findenden Tiglinsäure entgegen. Die Bruttoformel ergibt sich einmal aus der Analyse der reinen Säure, sodann aus deren Molekulargewichtsbestimmung, die nach den verschiedenen Methoden vorgenommen werden kann; aber auch hier gibt ev. das Silbersalz die schnellste Auskunft.

Die **Verwendung der Säuren** ist sachgemäß eine äußerst vielfältige; für die Herstellung einzelner sind wir nach wie vor als Ausgangsmaterial auf die ätherischen Öle angewiesen. Die Hauptverwendung dürfte in diesen Fällen in der Herstellung wissenschaftlicher Präparate liegen.

α) Gesättigte Säuren der Methanreihe.

Das Hauptkontingent an freien Säuren stellen die gesättigten; diese lassen sich mit Ausnahme der Ameisensäure von den ungesättigten dadurch unterscheiden, daß letztere Bromlösung ebenso wie Kalium-

permanganatlösung leicht entfärben. Von den gesättigten Säuren finden wir bis zur Stearinsäure hinauf Vertreter in den ätherischen Ölen, allerdings von C_{10} ab bisher nur solche mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen; über die hochmolekularen Säuren, besonders über die Myristin- und Palmitinsäure, ist zu bemerken, daß sie ihre Existenz in den ätherischen Ölen in den meisten Fällen zweifellos der Zersetzung von Estern, und zwar besonders von Fetten, verdanken; anderseits werden sich viele Säuren aus den zugehörigen Aldehyden, sei es durch Oxydation in der Pflanze oder vielleicht auch während der Wasserdampfdestillation, gebildet haben. Wie schon erwähnt, kommen alle diese Säuren stets nur in geringer Menge vor; nichtsdestoweniger ist dieses Vorkommen nach verschiedenen Richtungen hin für uns von Interesse.

77. Ameisensäure

$$CH_2O_2 = H{\cdot}COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. An dieser Stelle mögen die Untersuchungen von E. Charabot und A. Hébert (C. r. **138** [1904], 1714) Erwähnung finden; sie haben für einen großen Teil der freien flüchtigen Säuren in den ätherischen Ölen Gültigkeit, namentlich aber für die niederen Glieder. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Blatt der Pflanze am reichsten an flüchtigen Säuren ist; es ist das Assimilationsorgan, in welchem auch die Kohlehydrate vielfach weiter verarbeitet werden. In bezug auf die einzelnen Organe ist der Gehalt an flüchtigen Säuren verschieden, ebenso herrschen Unterschiede in den einzelnen Entwicklungsstadien. Für den Blütenstand gilt z. B., daß sein Säuregehalt abnimmt, wenn jener in der Entwicklung begriffen ist, daß er aber während der Blütenentfaltung zunimmt, sich dann aber später wieder verringert. Aus diesen Untersuchungen sei ferner hervorgehoben, daß der Gehalt an flüchtigen Säuren z. B. in der Orangenblüte größer ist als im Stengel, ferner, daß sich in den Wurzeln der Pflanzen, die im Dunkeln aufgezogen wurden, eine größere Menge freier Säure findet als im Blatt, schließlich tritt eine Erhöhung des Säuregehalts im Blatt ein, während er in den übrigen Organen abnimmt, wenn die Blütenstände unterdrückt werden. — Ferner mag hier Erwähnung finden, daß in einzelnen Fällen der Gehalt an freien Säuren zunimmt, wenn die ätherischen Öle in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt werden. So fanden Jeancard und Satie (Bl. III, **23** [1900], 37), daß bei einem Geraniumöl, dessen ursprüngliche Säurezahl in der Kälte 56,0 betrug, diese Zahl nach zwei Monaten auf 66,73 gestiegen war. Eine derartige Zunahme von freier Säure kann entweder von der Zersetzung anwesender Ester herrühren oder sie kann durch leichtoxydable Bestandteile, namentlich wenn Aldehyde zugegen sind, bedingt sein; es braucht nur an das Bittermandelöl usw. erinnert zu werden; jedoch kommen hierbei weniger die Säuren der Methanreihe in Betracht.

Die Ameisensäure ist in nur wenigen Fällen bisher in ätherischen Ölen aufgefunden worden; ihre Anwesenheit ist von verschiedenen Forschern im Terpentinöl behauptet worden. Es ist jedoch nicht leicht, den exakten Nachweis für die Anwesenheit dieser Säure zu erbringen; deshalb soll nicht unterlassen werden darauf aufmerksam zu machen, daß vielfach die Anwesenheit von Ameisensäure angenommen worden ist, wo wahrscheinlich eine andere niedere Fettsäure vorlag. Besonders sind oftmals der stechende Geruch und die saure Reaktion für allein hinreichend erachtet worden, um Ameisensäure zu konstatieren. Kommt Ameisensäure vor, so läßt sich ihr prozentischer Gehalt wie auch derjenige anderer Säuren am besten dadurch bestimmen, daß man das ätherische Öl in säurefreiem Alkohol löst und die Säure unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Kalilauge direkt titriert. Selten wird soviel Ameisensäure vorhanden sein, daß sie als solche isoliert werden kann. Man muß sich deshalb damit begnügen, sie qualitativ nachzuweisen. Eine Verwechslung könnte nur mit Essigsäure stattfinden; letztere ist jedoch sehr gut durch ihr Silbersalz nachzuweisen, während bei Gegenwart von Ameisensäure auf Zusatz von Silbernitrat sofortige Reduktion zu metallischem Silber statthat; aus Sublimatlösung fällen ameisensaure Alkalien beim Erwärmen Kalomel und Quecksilber. Zur ev. quantitativen Bestimmung erwärmt man die mit KOH neutralisierte Säure 1—1½ Stunde lang auf dem Wasserbade mit Sublimatlösung und wägt den gefällten Kalomel (Scala, G. **20** [1890], 394).

Pinaceae.

Im Terpentinöl wollen verschiedene Forscher Ameisensäure konstatiert haben. — Im Destillationsvorlauf des Thujaöls (*Thuja occidentalis* L.) konnte neben wenig Ameisensäure hauptsächlich Essigsäure nachgewiesen werden Jahns, Ar. **221** [1883], 748).

Lauraceae.

In dem Öl des kalifornischen Lorbeerbaumes (*Umbellularia californica*) stellten Power und Lees (Soc. **85** [1904], 629) Spuren von Ameisensäure und höheren Fettsäuren fest.

Celastraceae.

Goupia tomentosa liefert bei der Destillation des Holzes mit Wasserdampf ein Öl, welches Ameisen-, Invalerian-, n-Capron-, Laurin- und Bernsteinsäure enthält (Dunstan u. Henry, Proceed. **1897/98**, 44.)

Labiatae.

Kremers (Proceed. Am. Ph. Ass. **35** [1887], 546; Am. Journ. Pharm. **59** [1887], 535 und Pharm. Rundsch. N. Y. **9** [1891], 130) konnte im Pennyroyalöl (*Hedeoma pulegioïdes* Persoon) Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure nachweisen.

Compositae.

Sigel (A. **170** [1873], 348) konstatierte im Destillationswasser des Arnikawurzelöls (*Arnica montana*) Ameisensäure; der stechende Geruch, sowie die Abscheidung von metallischem Silber dienten ihm als Beweis für ihre Anwesenheit. —

Zweifellos kommt die Ameisensäure noch in sehr vielen Ölen und deren Destillationswässern vor. Zuweilen wird sie ihre Entstehung den sogenannten Pseudoverbindungen (Semmler, B. **33**, 1455), die eine Methylengruppe direkt am Kern gebunden haben, verdanken. Bei Oxydationen könnte aus dieser letzteren Ameisensäure entstehen.

Identifizierung und Konstitution der Ameisensäure erfolgt aus dem Mitgeteilten und der Synthese.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Ameisensäure sehr lange bekannt war, bevor sie in ätherischen Ölen aufgefunden wurde. Bereits Markgraf erwähnte sie um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, aber erst die Arbeiten von Berzelius, Doebereiner, Liebig usw. brachten Klarheit über die Natur der Säure. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Säure im freien Zustande, wenn auch noch nicht in dem ätherischen Öl der betreffenden Pflanze, so doch in ihr selbst, z. B. in der Brennnessel (*Urtica urens* und *U. dioica*), vorkommt und daß dieses Vorkommen sehr früh erkannt wurde, ebenso wie dasjenige in den Ameisen und in der Prozessionsraupe.

---

78. Essigsäure

$$C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch die Essigsäure verdankt ihr Vorkommen in ätherischen Ölen und den Destillationswässern in vielen Fällen der Zersetzung von Estern. Dies kann namentlich an dem Linalylacetat, welches sich selbst bei der Destillation mit Wasserdämpfen in bedeutendem Maße zersetzt, erkannt werden. Die Essigsäure ist diejenige Säure, welche in den ätherischen Ölen am häufigsten vorkommt und in ihnen sicherlich noch weiter verbreitet ist, als man bisher feststellen konnte. Zu ihrer Abtrennung bedient man sich der Sodalösung; ihre quantitative Bestimmung erfolgt bei Abwesenheit anderer Säuren am besten ebenfalls durch Titration. Es ist nicht leicht die Essigsäure qualitativ in geringen Mengen nachzuweisen; am besten geschieht es durch Analyse des Silbersalzes, welches aus Wasser umkristallisiert werden kann. Es sollen im folgenden nur einzelne Beispiele angeführt werden, die sich in der Literatur für das Vorkommen dieser Säure finden.

Pinaceae.

Im Terpentinöl ist verschiedentlich ein Gehalt an Essigsäure festgestellt worden. — Im Vorlauf des ätherischen Öles des Lebensbaumes

(*Thuja occidentalis* L.) wurde von JAHNS (Ar. **221** [1883], 748) neben wenig Ameisensäure besonders Essigsäure vorgefunden.

Gramineae.

Im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.) wies KREMERS 1888 (C. **1888**, 898) Essigsäure und Valeriansäure nach, die wahrscheinlich von zersetzten Estern herrührten.

Chenopodiaceae.

Von dem Öl des pfirsichblättrigen Knöterichs (*Polygonum Persicaria* L.) konnte HORST (Chem. Z. **25** [1901], 1055), namentlich von dem durch Destillation des Krautes zu 0,053 % gewonnenen ätherischen Öl, dartun, daß es im wesentlichen aus Essig- und Buttersäure besteht, daß es außerdem eine kampferartige kristallinische Substanz, das Persicariol, und einen flüssigen Bestandteil enthält.

Lauraceae.

Im Lorbeerblätteröl (*Laurus nobilis* L.) konnten von MOLLE (Diss. Basel 1903/04) durch Ausschütteln mit 2 %iger Sodalösung die freien Säuren isoliert werden, die mit Wasserdämpfen flüchtig waren und durch Herstellung der Silbersalze als Essig-, Isobutter- und Isovaleriansäure identifiziert wurden.

Umbelliferae.

ZINCKE (A. **152** [1869], 1) untersuchte das ätherische Öl von *Heracleum Sphondylium* L. und dessen Destillationswasser. Er fand in ihm nicht nur Essigsäure, sondern auch Capronsäure. Getrennt wurden diese Säuren durch partielle Sättigung und nachherige Destillation. Der Nachweis der Capronsäure geschah durch Destillation und die Analyse des Kalksalzes, der der Essigsäure durch ihre Darstellung in reinem Zustande. ZINCKE erhielt aus 80 Pfund Samen über 30 g reine Essigsäure.

Labiatae.

Wie vorhin bei der Ameisensäure erwähnt, sind von KREMERS im *Pennyroyalöl* Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure nachgewiesen worden.

Das amerikanische Pfefferminzöl ist nach POWER und KLEBER (Ar. **232**, 639) essigsäurehaltig; sie verbrauchten beim Durchschütteln von 500 ccm Öl mit n-Natronlauge 4,6 ccm; sie stellten das Silbersalz dar, fanden 59,4 % Ag und schließen daraus auf die Anwesenheit von Essig- und Valeriansäure, da deren Aldehyde im Öl vorkommen.

Valerianaceae.

Im Jahre 1890 untersuchten BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. **228**, 483) das Kessowurzelöl (*Valeriana officinalis var. angustifolia*), das in Japan gewonnen wird; das Öl wird aus der Wurzel wie das gewöhnliche Baldrianöl erhalten. Es wurde der fraktionierten Destillation unterworfen; in den ersten Anteilen wurden Essig- und Baldriansäure, aber keine Ameisensäure konstatiert.

Compositae.

Bley (Trommsd. neues Journ. d. Pharm. **16**, II [1828], 96) erhielt aus den Wurzeln der Schafgarbe 0,032 % Öl von unangenehmem Geschmack und eigentümlichem, schwach baldrianähnlichem Geruch; es waren Spuren von flüchtigen Schwefelverbindungen vorhanden. Im Destillationswasser wurde Essigsäure nachgewiesen. —

Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Essigsäure zu denjenigen organischen Säuren gehört, die am längsten bekannt sind. Schon die Alchemisten hatten Kenntnis von dieser Säure; am Ende des achtzehnten Jahrhunderts gelang es Westendorf (Diss. Gott. 1772) die Essigsäure im festen Zustande zu erhalten. Ihr Vorkommen in ätherischen Ölen wurde ebenfalls lange vermutet, aber selten ist sie exakt nachgewiesen worden, zumal da sie sonst in jeder Menge aus anderen Quellen zur Verfügung stand.

Nach diesen Mitteilungen über das Vorkommen ist es klar, daß man im Destillationswasser sehr vieler ätherischer Öle, namentlich solcher, welche Acetate oder Acetaldehyd enthalten, wird Essigsäure nachweisen können; aber da das praktische Interesse daran fehlt und die wissenschaftliche Frage in bezug auf Herstellung in den Hintergrund tritt, ist wenig auf die Anwesenheit der Essigsäure geachtet worden. — Charakteristischer für den Geruch werden die folgenden Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt; auch werden sie mit steigendem Kohlenstoffgehalt in Wasser immer unlöslicher und reichern sich in den ätherischen Ölen selbst an.

---

79. Propionsäure

$$C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Auch von der Propionsäure müssen wir annehmen, daß ihr Vorkommen vielfach der Zersetzung ihrer Ester zuzuschreiben ist. Derivate der Propionsäure finden sich im ganzen seltener in den ätherischen Ölen, während Acetate, Valerianate usw. häufiger angetroffen werden. Das Silbersalz kristallisiert in Blättern oder Nadeln und löst sich bei 18° C. in 119 Teilen Wasser.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

Das Wurmfarnöl (*Aspidium filix mas* Sw.) wurde 1893 (Ar. **231**, 345) von Ehrenberg untersucht. Es war unentschieden, ob die physiologische Wirkung des Wurzelextrakts dem anwesenden ätherischen Öl oder anderen Verbindungen zukommt. Ehrenberg hat den gewöhnlichen ätherischen Extrakt der Wurzeln mit Wasserdämpfen destilliert, um auf diese Weise das ätherische Öl zu gewinnen. Es ging ein Destillat über, welches in

100 g nicht weniger als 40 g Säuregemisch enthielt. Aus Analysen usw. folgert er, daß Fettsäuren von der Propion- bis zur Capronsäure vorhanden sind. Er nimmt an, daß diese Fettsäuren bereits frei im Extrakt vorkommen und nicht erst durch Wasserdampfdestillation entstehen; die Wurzel reagiert stark sauer. Außerdem sind im Wurmfarnöl Hexyl- und Oktylester der Säuren von der Buttersäure aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure vorhanden.

Labiatae.

Im Lavendelöl (*Lavandula vera* D.C.) wurde 1892 von BERTRAM und WALBAUM das Vorkommen freier Propionsäure als möglich hingestellt, die ihre Existenz wahrscheinlich der Zersetzung des propionsauren Linalools verdankt.

Compositae.

Im Kamillenöl (*Matricaria Chamomilla* L.) konnte KACHLER 1871 (B. **4**, 37) durch fraktionierte Destillation eine freie Säure, die wahrscheinlich Caprinsäure ist, konstatieren. Das Destillationswasser reagiert sauer; K. hält die in diesem vorhandene Säure für Propionsäure.

Geschichtlich ist zu erwähnen, daß die Propionsäure im Jahre 1844 von GOTTLIEB (A. **52**, 121) entdeckt wurde; über ihre Konstitution war man sich bald im klaren. Der Nachweis in ätherischen Ölen erfolgte erst später.

---

80. n-Buttersäure

$$C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die Buttersäure ist in freiem Zustande in ihren beiden Modifikationen, als n-Buttersäure und als Isobuttersäure, in ätherischen Ölen festgestellt worden. Jedoch war es nicht immer möglich die Entscheidung zu treffen, welche von beiden Säuren vorliegt. Die n-Buttersäure läßt sich von der Isobuttersäure durch das Silbersalz unterscheiden; während das der ersteren in Nadeln bzw. monoklinen Prismen kristallisiert, scheidet sich das Silbersalz der Isobuttersäure aus heißem Wasser in tafelförmigen Blättchen ab. Vgl. auch unten die Kalksalze. Die Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und n-Buttersäure kann dadurch bewirkt werden, daß man die Säuren an Baryt bindet und die trocknen Barytsalze mit absolutem Alkohol behandelt. 1000 Teile Alkohol lösen bei 30° 0,055 Teile Baryumformiat, 0,284 Teile Acetat, 2,61 Teile Propionat und 11,717 Teile Butyrat. Mit Wasser ist die Buttersäure leicht mischbar.

Physik. und chem. Eig. der n-Buttersäure. Sdp. 162,3°, $d_{20} = 0{,}9587$, erstarrt bei −19°. Durch Oxydationsmittel entstehen aus ihr Bernsteinsäure, Essigsäure usw.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

Ehrenberg stellte, wie oben bereits erwähnt wurde, fest, daß im ätherischen Öl von *Aspidium filix mas* ein Gemisch der Säuren von der Propionsäure an bis zur Capronsäure vorhanden sei. Das Gemisch wurde fraktioniert; Fraktion 155—160° war der Analyse nach ein Gemisch von Propion- und Buttersäure, während die Analyse der Fraktion 160—161° stimmende Werte für Buttersäure gab. Daß n-Buttersäure vorliegt, wurde aus den Eigenschaften des Kalksalzes geschlossen: dieses Salz ist in heißem Wasser weniger löslich als im kalten; beim Kochen der kalt gesättigten Lösung wird es fast ganz ausgefällt, während sich der Niederschlag beim Erkalten wieder auflöst; die Ausscheidung beginnt bei ca. 30°.

Über das ev. Vorkommen der n-Buttersäure in anderen Ölen s. weiter unten.

---

81. Isobuttersäure

$$C_4H_8O_2 = \frac{CH_3}{CH_3}>CH\cdot COOH\,.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die Isobuttersäure ist der Buttersäure sehr ähnlich, Sdp. 155,5°, $d_{20} = 0{,}9503$; sie löst sich in 5 Teilen Wasser von 20°, zeigt hierin also einen Unterschied von der n-Buttersäure, welche sich auch in wenig Wasser löst. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung werden CO_2 und Aceton gebildet, bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Oxyisobuttersäure. Die Salze sind in Wasser leichter löslich als jene der normalen Säure.

Chenopodiaceae.

Horst (vgl. Essigsäure) wies im Knöterichöl Essigsäure und Buttersäure nach, welche er beide durch die Silbersalze charakterisierte.

Lauraceae.

Molle (Diss. Basel) hat im Lorbeerblätteröl freie Essigsäure (vgl. dieselbe), Isobutter- und Isovaleriansäure aufgefunden, welche durch ihre Silbersalze identifiziert wurden.

Compositae.

Sigel fand bei der Untersuchung des Arnikawassers und des ätherischen Arnikaöls (vgl. Ameisensäure) freie Säuren. Um ihre Natur festzustellen, wurde das Wasser mit Soda neutralisiert und eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung ebenfalls zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Salz wurde mit Wasser aufgenommen und mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt. Auf diese Weise konnten die tafelförmigen Kristalle des isobutter-

sauren Silbers erhalten werden. Außerdem findet sich noch eine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt. —

Thoms (Ber. der D. pharm. Ges. **11**, 3) hat das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren im Rautenöl (Rutaceae) im Jahre 1901 konstatiert. Zu ihrer Isolierung schüttelte er mit Soda aus, säuerte die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillierte mit Wasserdämpfen ab. Das Destillat wurde neutralisiert und mit $AgNO_3$ fraktioniert gefällt. Es wurden zwei Fällungen erhalten, von denen die erste auf Buttersäure, die zweite auf Pelargonsäure stimmende Analysen ergab. Es wurde noch die Frage offen gelassen, ob nur diese Säuren oder noch weitere Gemenge vorliegen.

82. Isovaleriansäure

$$C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Von den Isomeren der Valeriansäuren ist als Bestandteil ätherischer Öle in freiem Zustande nur die Isovaleriansäure aufgefunden worden. Die Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen sind bereits in Wasser bedeutend weniger löslich, als die vorhergehenden Glieder. Die Isovaleriansäure kommt neben der Essigsäure besonders in der Esterform am häufigsten von allen Säuren vor. Wir haben in der Anordnung der Atome des Moleküls der Isovaleriansäure eine verzweigte Kohlenstoffkette, welche in sich die in den ätherischen Ölen so häufig vorkommende Isopropylgruppe enthält; es ist dies sicher keine zufällige Erscheinung, sondern es besteht zweifellos ein genetischer Zusammenhang in der Pflanze zwischen dieser Säure und den übrigen Bestandteilen ätherischer Öle. Das Vorkommen der freien Säure rührt wahrscheinlich in den meisten Fällen von der Verseifung der sich häufiger findenden Isovalerianate her; wenigstens sind fast immer gleichzeitig diese Ester in dem betreffenden ätherischen Öl vorhanden. Obgleich die Isovaleriansäure schon sehr früh in den Pflanzen aufgefunden wurde, läßt es sich doch nicht immer mit Sicherheit entscheiden, ob sich die Beobachtungen auf freie Isovaleriansäure beziehen, oder ob man sie erst aus den Estern freigemacht hat. In seltenen Fällen dürfte die Isovaleriansäure aus dem Isovaleraldehyd entstanden sein. Am meisten verbreitet ist die Valeriansäure in denjenigen ätherischen Ölen, welche aus *Valeriana*-spezies, namentlich aus deren Wurzeln, gewonnen werden.

Kryptogamen (Polypodiaceae).

Im Wurmfarnwurzelöl fand, wie bei der Propionsäure usw. erwähnt, Ehrenberg die Säuren von der Propionsäure aufwärts bis zur Capronsäure.

Lauraceae.

Im Lorbeerblätteröl konstatierte Molle (vgl. Essigsäure) freie Essig-, Isobutter- und Isovaleriansäure.

Celastraceae.

Das Holz von *Goupia tomentosa* liefert nach DUNSTAN und HENRY ein ein Öl, welches Ameisen-, Isovalerian-, n-Capron-, Laurin- und Bernsteinsäure enthält (Proceed. **1897/98**, 44).

Labiatae.

Ferner ist die Isovaleriansäure im amerikanischen Pfefferminzöl von POWER und KLEBER nachgewiesen worden. Aus den gewonnenen Silbersalzen schlossen sie auf das Vorhandensein von Essig- und Valeriansäure; wahrscheinlich verdankt letztere ihre Anwesenheit dem gleichzeitig im Öle vorkommenden Isovaleraldehyd. —

— Es ist sodann zweifelhaft, ob das Pichurimbohnenöl, welches aus den Samenlappen von *Nectandra Puchury major* Nees und *N. P. minor* Nees hergestellt wird, freie Valeriansäure enthält. Das Öl wurde im Jahre 1853 von MÜLLER (J. pr. I, **58**, 463) untersucht; er analysierte das Barytsalz, ev. kommen weitere Fettsäuren vor. Es ist möglich, daß hier auch Ester vorlagen. — Dasselbe gilt von den flüchtigen Säuren des Öles von *Angelica Archangelica* (vgl. MEYER und ZENNER, A. **55**, 317) und von *Viburnum Opulus* (vgl. L. v. MORO A. **55**, 330). —

Valerianaceae.

Der Baldrian (*Valeriana officinalis* L.) und mehrere seiner Abarten finden sich wild wachsend und kultiviert in den gemäßigten und nördlichen Ländern Europas und Asiens. Schon in den Schriften des Altertums finden wir den Baldrian verzeichnet. Das ätherische Öl der Wurzel wird bereits vor mehreren Jahrhunderten erwähnt. Beschrieben wird das Öl von GRABER (CRELL, Die neuesten Entdeckungen der Chemie **VI** [1782], 123).

TROMMSDORFF (TROMMSD. Journ. d. Pharm. **18**, I [1809], 3) untersucht im Jahre 1809 sowohl die Wurzel, als auch im Jahre 1830 (TROMMSD. neues Journ. d. Pharm. **24**, I [1832], 134) das Destillationswasser und nannte die darin enthaltene Säure Baldriansäure. Die freie Baldriansäure rührt ev. von der Spaltung des in der Wurzel enthaltenen Bornylvalerianats her. In dem Öl selbst sind später das Bornylformiat-, Acetat-, Butyrat- und Isovalerianat aufgefunden worden, ferner l-Kampfen, l-Pinen, ein Sesquiterpen, ein Sesquiterpenalkohol, wahrscheinlich auch Terpineol usw. Über das Vorkommen der Valeriansäure in der Baldrianwurzel vgl. auch GROTE (BERZL. Jahresb. **11**, 225). Ob das Öl aber in der Wurzel fertig gebildet ist, erscheint zweifelhaft, ev. findet eine Zersetzung statt, die erst zu seiner Bildung führt (vgl. CARLES, Journ. de Pharm. et de Chim. VI, **12** [1900], 148). Frische Wurzeln von Baldrianpflanzen, die sich in voller Vegetation befinden, riechen fast gar nicht, während sie in trocknem Zustande alsbald den charakteristischen Geruch annehmen. Wenn man zu dem frisch filtrierten Wurzelsafte das $2^1/_2$fache an starkem Alkohol hinzufügt, so scheiden sich weiße Flocken ab, welche den Charakter der Oxydasen besitzen. Setzt man von diesem Ferment etwas zu einem

Auszuge der Baldrianwurzel hinzu, so entwickelt sich alsbald der charakteristische Geruch des Baldrianöls. Auf dieser Oxydase usw. soll ev. nach CARLES auch die physiologische Wirkung der Wurzel beruhen.

Der in Mexiko wachsende Baldrian kommt daselbst in verschiedenen Spezies vor (vgl. SCH. **1897**, I, 48), welche sämtlich mehr oder weniger freie Baldriansäure enthalten. Die von SCH. u. Co. untersuchte Wurzel rührte wahrscheinlich von *Valeriana mexicana* D. C. her, welche auffallenderweise bei der Wasserdampfdestillation kein ätherisches Öl abschied. Erst bei der Kohobation sonderte sich in der Vorlage eine ölige, widerwätig nach Baldrian riechende Flüssigkeit ab, $d_{15} = 0{,}949$, die optisch inaktiv war. Diese Flüssigkeit ging beim Schütteln mit Sodalösung bis auf wenige Flocken vollständig in Lösung; bei der Titration ergab sich ein Gehalt von 89,00 % Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Die mexikanische Baldrianwurzel enthält demnach fast gar kein ätherisches Öl, sondern nur Baldriansäure, welche sich in ihr in freiem Zustande befindet, da die Wurzel bereits stark nach dieser Säure riecht.

Die japanische Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis* L., *var. angustifolia*) enthält viel ätherisches Öl und liefert das Kessoöl, dessen Vorlauf stark sauer reagiert und abscheulich nach faulem Käse riecht; er enthält unter anderem Essig- und Valeriansäure (vgl. erstere). —

Aus den gebrachten Angaben über das Vorkommen der Baldriansäure in freiem Zustande in ätherischen Ölen geht hervor, daß das hauptsächlichste jenes in Ölen der Valerianaceen ist, daß es dagegen in den übrigen Ölen verschwindend klein ist.

Identifizierung, Konstitution und Geschichte der Valeriansäure. Die Isovaleriansäure siedet bei 176°, $d_{20} = 0{,}931$, löst sich in 23,6 Teilen Wasser bei 20°. Das Silbersalz kristallisiert in Blättchen. Die Isovaleriansäure wurde zuerst in der Wurzel von *Valeriana officinalis* entdeckt; vgl. GROTE (BERZL. Jahr. **11**, 225 und TROMMSDORFF, A. **4**, 229); ferner in *Angelica Archangelica* (MEYER, ZENNER, A. **55**, 328), außerdem ev. in der Wurzel von *Athamanta Oroselinum*, ferner ev. in den Beeren und in der Rinde von *Viburnum Opulus* (CHEVREUL und MORO, A. **55**, 330). Diese letzteren Befunde müssen jedoch dahingestellt bleiben, da es ungewiß ist, ob nicht die zugefügten Säuren ev. Verseifung hervorgerufen haben.

---

83. n-Capronsäure

$$C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Nur selten ist die Capronsäure im freien Zustande in den ätherischen Ölen aufgefunden worden. EHRENBERG (Ar. **231**, 345) schüttelte das Wurmfarnöl (*Aspidium filix mas*) mit Soda aus, zersetzte die wäßrige Lösung mit Säure und destillierte die abgeschiedene Säure fraktioniert. Analyse und Siedepunkt deuten darauf hin, daß bis zur Capronsäure, aber nicht darüber hinaus, Säuren vorhanden sind.

ZINCKE (A. **152**, 21) untersuchte das Destillationswasser des Bärenklauöls und konstatierte Capronsäure neben (hauptsächlich) Essigsäure; den Nachweis führte er durch ihr Kalksalz. — Vgl. ferner Ester der Capronsäure.

DUNSTAN und HENRY weisen im Öl von *Goupia tomentosa* außer Ameisen-, Isovalerian- und Laurinsäure n-Capron- und etwas Bernsteinsäure nach. (Proceed. **1897/98**, 44.)

Eigenschaften, Identifizierung der n-Capronsäure. Sdp. 205°, erstarrt bei −18° und schmilzt bei −1,5°, $d_{20} = 0{,}928$; mischt sich nicht mit Wasser. Wir haben demnach in der Capronsäure bereits eine in Wasser fast unlösliche Säure. Wenn sie selbst auch in freiem Zustande in der Natur wenig vertreten ist, so finden sich doch einige ihrer Ester, vor allen Dingen aber der zugehörige Alkohol, der Hexylalkohol. Außer diesem Vorkommen in ätherischen Ölen, dessen Feststellung erst später erfolgte, wurde bekanntlich die Capronsäure zuerst aus der Butter 1818 von CHEVREUL isoliert (A. ch. **23**, 22). Charakteristisch für die Säure sind die physikalischen Daten.

84. Isoheptylsäure $C_7H_{14}O_2$.

Vorkommen. KREMERS (Proceed. Am. Pharm. Ass. **35** [1887], 546) konnte in dem Öl von *Hedeoma pulegioïdes* Persoon (Pennyroyal-Öl) neben Ameisen- und Essigsäure auch Isoheptylsäure nachweisen. Nähere Angaben, aus denen hervorgehen könnte, welche Konstitution dieser Säure zukommt, werden nicht gemacht.

85. n-Caprylsäure

$$C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Auch die Caprylsäure tritt in freiem Zustande nur selten in ätherischen Ölen auf. HOUBEN (B. **35**,3588) sagt gelegentlich einer Untersuchung des Rautenöls: „An Sodalösung gab das Rautenöl geringe Mengen Säuren ab, deren Hauptanteil bei 236—238° überging. Dieser Siedepunkt, sowie auch der Geruch des Destillats ließen am ehesten auf Caprylsäure schließen."

Einen strengeren Beweis für das Vorkommen dieser Säure erbringen SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 21) im Kampferöl. Das letztere war von ihnen einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden; es zeigte sich das Öl in seiner Zusammensetzung sehr kompliziert. Außer den indifferenten Verbindungen: Acetaldehyd, d-Pinen, Phellandren, Cineol, Dipenten, Kampfer, Terpineol, Safrol, Cadinen und einem blauen Öl wurden die Phenole Eugenol, Carvacrol und wahrscheinlich noch ein zweites Phenol

aufgefunden. Von den alkalilöslichen Anteilen des Kampferöls sind ca. 3 % in verd. Sodalösung löslich. Es waren dies Säuren der Fettreihe, unter denen Caprylsäure vorherrschte, charakterisiert durch den Erstarrungspunkt von +15°, Sdp.$_4$ = 113—114°, auch wurde das Kalksalz $(C_8H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$ analysiert.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß auch die Caprylsäure zuerst in der Kuhbutter aufgefunden wurde (CHEVREUL und LERCH, A. **49**, 214). Smp. bei + 16,5°, Sdp. = 236—237°, d_{20} = 0,9139, löslich in 400 Teilen Wasser bei 100°, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

86. Pelargonsäure

$$C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. REDTENBACHER (A. **59**, 52) glaubte im Jahre 1846 gelegentlich einer ausgedehnten Untersuchung über die Säuren eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen erhalten zu haben. Diese Säure nannte er Pelargonsäure, weil PLESS in einer gleichzeitig in seinem Laboratorium angestellten Untersuchung aus den Pelargoniumölen eine Säure mit 9 Kohlenstoffatomen isoliert zu haben glaubte. Es ist das Vorkommen der Pelargonsäure im Pelargoniumöl, welches dieser Säure den Namen gegeben hat, jedoch sehr zweifelhaft. Neuere Untersuchungen (SCH. **1894**, I, 31) haben festgestellt, daß hauptsächlich die Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ in Esterform in diesem Öl vorhanden ist; so enthält das Réunion-Geraniumöl ca. 31 % Ester. Es muß demnach dahingestellt bleiben, ob in der Säure, welche von PLESS beobachtet wurde, irgend ein Gemenge vorgelegen hat, das zufällig für Pelargoniumsäure stimmende Analysenwerte ergeben hat. — Vgl. FLATAU und LABBÉ (C. r. **126**, 1876) über die Säure des Geraniumöls.

THOMS (Ber. der D. pharm. Ges. **11**, 7) trennt die Bestandteile des Rautenöls durch 2 %ige Natriumcarbonatlösung, zersetzt die Lösung durch Säure und leitet durch die freigemachten organischen Säuren einen Wasserdampfstrom. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthalten ev. Buttersäure; zurückbleibt eine Säure, deren Silbersalz auf Pelargonsäure hinweist, die demnach in geringer Menge zugegen zu sein scheint.

Identifizierung und Geschichte. Die Pelargonsäure schmilzt bei 12,5°, Sdp. 253—254°, $d_{17,5}$ = 0,9065; das Zinksalz wird in Kristallen vom Smp. 131—132° erhalten. Die Pelargonsäure wurde zuerst durch Oxydation von Ölsäure von REDTENBACHER gewonnen (vgl. GERHARDT, A. **67**, 245, welcher sie aus Rautenöl herstellt, sowie ZINCKE und FRANCHIMONT, A. **164**, 333, welche sie aus n-Oktylalkohol gewinnen). Wir erkennen demnach, daß die Pelargonsäure aus Bestandteilen ätherischer Öle leicht zu erhalten ist.

87. n-Caprinsäure

$$C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Das Vorkommen dieser Säure in freiem Zustande ist zweifelhaft, jedoch dürften anwesende Ester dieser Säure beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Zersetzung erleiden und die freie Säure bilden.

KACHLER untersuchte (B. **4** [1871], 36) das Kamillenöl (vgl. auch PIESSE, C. r. **57** [1863], 1016, ferner Chem. N. **8** [1863], 245 und 273, schließlich C. **1864**, 320); er konnte den einzelnen Fraktionen durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure entziehen, welche bei der Analyse des Silbersalzes auf $C_{10}H_{20}O_2$ stimmende Zahlen ergab; die Säure war fest. Es ist jedoch zweifelhaft, ob nicht die Caprinsäure durch Zersetzung eines Esters entstanden ist; allerdings reagiert das Wasser beim Destillieren bereits sauer, aber die hierin anwesende Säure hält KACHLER für Propionsäure.

Eigenschaften und Identifizierung. Die Caprinsäure bildet feine Nadeln vom Smp. 31°, Sdp. 268—270°, $d_{37} = 0{,}889$ (STEPHAN, J. pr. II, **62**, 525) fast unlöslich in kaltem Wasser.

---

88. n-Laurinsäure

$$C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die in den ätherischen Ölen vorkommenden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt dürften ihre Anwesenheit, wie erwähnt, vielfach der Zersetzung der esterartigen Verbindungen der Fette verdanken; genau so, wie sich durch Wasserdampfdestillation z. B. das Linalylacetat zersetzt, so sind auch die Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin bei dieser Gewinnungsweise zersetzlich. Aber auch bei der Herstellung des ätherischen Öles durch Extraktion mit Petroläther lassen sich höhermolekulare Säuren isolieren. So fand BÖRNER (Diss. Erlangen **1892**) im Petrolätherauszug der Blüten von *Arnica montana* L. Laurinsäure und Palmitinsäure, sowie Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe; da diese Verbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so müssen wir ihnen auch in dem ätherischen Öl dieser Blüten begegnen.

A. MÜLLER (J. pr. I, **58** [1853], 463) untersuchte das Pichurimbohnenöl (*Nectandra Puchury major* Nees und *N. P. minor* N.); er fand in den höher siedenden Anteilen Laurinsäure (Pichurimfettsäure) vom Smp. 43°.

BLAS (A. **134**, 1) bringt Mitteilung über das ätherische Öl der Lorbeeren. Dieses Öl war von BONASTRE (Gm. [4. Aufl.] **VII**, 343) und von BRANDES (daselbst **VII**, 344) untersucht worden, ohne daß ein Resultat erzielt war. GLADSTONE (Soc. [2] **II**, 1) beschäftigt sich alsdann ebenfalls mit diesem Öl. BLAS konstatiert im Gegensatz zu GLADSTONE, daß kein

Eugenol vorhanden ist; es gelingt ihm jedoch aus den hochsiedenden Anteilen eine Säure zu isolieren, welche glänzende Schuppen bildet, deren Schmelzpunkt bei 42° liegt, und welche er nach der Analyse des Baryt- und Silbersalzes als Laurinsäure anspricht. — DUNSTAN und HENRY (Proceed. **1897/98**, 44) geben an, daß das Öl des Holzes von *Goupia tomentosa* außer Ameisen-, Isovalerian-, n-Capron- auch Laurinsäure enthält.

Schließlich konnten SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 80) aus der Papilionacee *Psoralea bituminosa* L., deren Blätter medizinische Verwendung finden, ein ätherisches Öl zu 0,048% gewinnen, welches bei gewöhnlicher Temperatur halbfest war; es ließen sich aus diesem Öl Fettsäuren abscheiden, deren Schmelzpunkt zwischen 38 und 40° lag, so daß man ev. die Anwesenheit von Laurinsäure annehmen könnte.

Eigenschaften, Identifizierung der Laurinsäure. Die Laurinsäure schmilzt bei 43,6°, $Sdp._{100} = 225°$, $d_{20} = 0,883$, Volumgew. beim Schmelzpunkt = 0,8750. Die Säure wurde von MARSSON (A. **41**, 330) im Lorbeerfett (*Laurus nobilis*) aufgefunden.

---

89. n-Myristinsäure

$$C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Für das Vorkommen dieser Säure kommen zwei Öle in Betracht, das Muskatnußöl und das Iriswurzelöl. Die Myristicacee *Myristica officinalis* L. ist auf den Molukken, Sundainseln usw. einheimisch und von dort weiterhin verbreitet worden. Die Früchte kommen als Muskatnüsse im Handel vor und werden schon sehr frühzeitig im 12. Jahrhundert erwähnt. Das destillierte Muskatnuß- und Macisöl finden wir im 16. Jahrhundert erwähnt. Als Bestandteile sind in ihnen nachgewiesen worden Pinen, Dipenten, Myristicol, Myristicin, Myristinsäure und eine phenolartige Substanz. Myristicol dürfte ev. aus der chemischen Literatur zu streichen sein, da es vielfach mit Terpineol $C_{10}H_{18}O$ und anderen Kampferarten verwechselt worden ist. Das Muskatnußöl ist ein farbloses Öl, welches mitunter Kristalle abscheidet. Diese Kristalle wurden von MULDER (J. pr. I, **17** [1839], 102 und A. **31** [1839], 71) als Myristicin bezeichnet; FLÜCKIGER (Pharm. Journ. London III, **5** [1874], 136) wies nach, daß sie Myristinsäure sind; auch JOHN (Chemische Schriften **6** [1821], 61) hatte dieses Stearopten beobachtet. — SEMMLER gab nunmehr (B. **23** [1890], 1803) einem hochsiedenden Phenoläther den Namen Myristicin.

In dem Iriswurzelöl (*Iris* spec.) wurde ein Stearopten beobachtet; bei der Wasserdampfdestillation liefert die Veilchenwurzel 0,1—0,2% ätherisches Öl. Das letztere stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblich weiße Masse dar und schmilzt bei ungefähr 44—50°. FLÜCKIGER (Ar. **208** [1876], 481) zeigte, daß diese Säure Myristinsäure ist; vgl. auch

VOGEL (Journ. de Pharm. II, **1** [1815], 483, TROMMSDORFFS Journ. der Pharm. **24**, II [1815], 64) und DUMAS (Journ. de Pharm. II, **21** [1835], 191 und A. **15** [1835], 158). Die Säurezahl beträgt ungefähr 213—222, so daß ein Gehalt von 85—90% Myristinsäure vorliegt, die Verseifungszahl 2—6. Nach TIEMANN und KRÜGER (B. **26** [1893], 2675) enthält das Öl Myristinsäuremethylester, sowie Ester der Ölsäure, außerdem ist Ölsäurealdehyd und das Keton Iron $C_{13}H_{20}O$, welches den charakteristischen Veilchengeruch zeigt, vorhanden.

Eigenschaften, Identifizierung der Myristinsäure. Ihr Smp. liegt bei 54°, $Sdp._{15} = 196{,}5°$, $d_{53,8} = 0{,}8622$. Die Myristinsäure wurde von PLAYFAIR in der Muskatbutter aufgefunden.

Über eine Säure $C_{14}H_{28}O_2$ vom Smp. 28° im Palmarosaöl (indisches Geraniumöl) berichten FLATAU und LABBÉ (C. r. **126**, 1876); vgl. dagegen SCH. **1898**, II, 29.

90. Palmitinsäure

$$C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. In der Graminee *Andropogon muricatus* Retz. findet sich wahrscheinlich Palmitinsäure.

Die Euphorbiacee *Croton Eluteria* Bennet liefert in der Cascarillrinde ein ätherisches Öl zu 1,5—3%. TROMMSDORFF (TROMMSD. neues Journ. d. Pharm. **26**, II [1833], 136) und VÖLCKEL (A. **35** [1840], 307) untersuchten dies Öl; letzterer konnte einen Kohlenwasserstoff nachweisen. GLADSTONE (Soc. **17** [1864], 1) stellte in dem Öl $C_{10}H_{16}$ und $C_{15}H_{24}$ fest. THOMS und FENDLER (Ar. **238** [1900], 671) bringen neuere Daten. Sie fanden freie Säuren, ein freies Phenol, kein Pinen, dagegen Cymol, vermutlich auch etwas l-Limonen, zwei Sesquiterpene und einen Sesquiterpenalkohol. Die freien Säuren waren zu ca. 2% vorhanden; sie wurden fraktioniert destilliert, wobei ein flüssiges Destillat erhalten wurde; es blieb ein kristallinischer Rückstand zurück. Der letztere bestand zu 80% aus Palmitin- und zu 20% aus Stearinsäure.

Die Malvacee *Hibiscus Abelmoschus* L. liefert die Moschuskörner, die in der Parfümerie gebraucht werden. SCH. u. Co. (SCH **1887**, II, 35) gewannen aus diesen Körnern zu 0,2% ein ätherisches Öl, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Stearopten wird wahrscheinlich von Palmitinsäure gebildet.

Der immergrüne Strauch *Pimenta officinalis* Lindl. gehört zu den Myrtaceen, er liefert in seinen unreifen, an der Sonne getrockneten Beeren den Nelkenpfeffer, aus denen zu 3—4,5% ätherisches Öl gewonnen werden. BONASTRE (Journ. de Pharm. **13** [1827], 466) und OESER (A. **131** [1864], 277) finden Eugenol und ein Sesquiterpen in ihm. SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 79) vervollständigen die Untersuchung und stellen fest, daß

das Öl enthält: Cineol, Phellandren, Caryophyllen, Methyleugenol, Eugenol (ca. 75 %) und Palmitinsäure, außerdem sind wahrscheinlich geringe Mengen Terpenalkohole zugegen. Der Destillationsrückstand der alkalilöslichen Bestandteile erstarrte nach kurzer Zeit kristallinisch; durch Petroläther wurden die Kristalle aufgelöst und zeigten den Smp. 60°, aus der Analyse des Silbersalzes wurde auf Palmitinsäure geschlossen.

In den Samen der Selleriepflanze, der Umbellifere *Apium graveolens* L., findet sich zu 2,5—3 % ein ätherisches Öl, welches zu etwa 90 % aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die mit Wasserdampf sehr schwer flüchtigen Anteile enthalten den charakteristischen Selleriegeruch. Ciamician und Silber (B. **30** [1897], 492, 501, 1419, 1424, 1427) beschäftigen sich mit diesen schwerflüchtigen Bestandteilen. Die Forscher konstatieren: 1. Palmitinsäure, 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajakols, 3. ein zweites Phenol $C_{16}H_{20}O_3$, 4. wahrscheinlich ein Sesquiterpen, 5. Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$ und Sedanonsäureanhydrid $C_{12}H_{16}O_2$.

Das französische Petersiliensamenöl (Umbellifere *Petroselinum sativum* Hoffm.) untersuchte Thoms (B. **36** [1903], 3451); er erhielt durch Extraktion mit Natriumcarbonat 0,0804 % Säure, welche nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Palmitinsäure (62°) zeigte; eine Mischprobe der Säure mit Palmitinsäure zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Im Öl von *Carlina acaulis* stellte Semmler (noch nicht veröffentlicht) Palmitinsäure fest.

In dem durch Extraktion der Blüten mit Petroläther dargestellten Arnikablütenöl (Composite *Arnica montana* L.) fand Börner (Diss. Erlangen **1892**) Laurin- und Palmitinsäure, ferner einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe. Sch. u. Co. (G. u. H. S. 901) isolierten aus dem Öle eine Säure vom Smp. 61°.

Eigenschaften, Identifizierung der Palmitinsäure. Smp. 62°, $Sdp._{100}$ = 268,5°. Die Säure ist an Glycerin gebunden im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet (Fremy, A. **36**, 44).

91. Stearinsäure

$$C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Nach Thoms und Fendler (Ar. **238** [1900], 671) bestehen die kristallinischen freien Säuren des Cascarillöls zu 80 % aus Palmitinsäure (vgl. dieselbe) und zu 20 % aus Stearinsäure.

Eigenschaften, Identifizierung der Stearinsäure. Weit verbreitet im Pflanzen- und Tierreich (vgl. Pebal, A. **91**, 138); Smp. 69°, $Sdp._{100}$ = 287°.

Das Vorkommen der gesättigten Säuren der Methanreihe tritt zeitweilig in den ätherischen Ölen, wie wir dies z. B. bei der Valeriansäure im mexikanischen Baldrianöl und bei der Myristinsäure im Irisöl sahen, stark hervor. In den allermeisten Fällen jedoch ist das Vorkommen ein untergeordnetes. Vielfach bedingen die höheren Fettsäuren ein Erstarren des Rohöls, eine Erscheinung, welche auch z. B. durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bedingt werden kann. Durch Sodalösung lassen sich diese beiden Klassen von Stearoptenen gut voneinander unterscheiden und trennen. Erst die vollendete Technik in der Wasserdampfdestillation hat es zuwege gebracht, daß namentlich Säuren von höherem Molekulargewicht und hohem Siedepunkt genau so wie hochmolekulare und hochsiedende Kohlenwasserstoffe in den letzten Jahren mehrfach in den ätherischen Ölen angetroffen wurden. Technisch ist das Vorkommen dieser Säuren wenig wichtig.

β) Ungesättigte Säuren der Methanreihe.

Die ungesättigten Säuren lassen sich, wie erwähnt, von den gesättigten, mit Ausnahme der Ameisensäure, durch ihre Bromadditionsfähigkeit, sowie durch die Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung erkennen. Nur wenige sind bisher in ätherischen Ölen in freiem Zustande angetroffen worden.

92. Angelicasäure

$$C_5H_8O_2 = CH_2:CH\cdot\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot COOH$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die Angelicasäure findet sich in den ätherischen Ölen mehrfach; hauptsächlich ist sie jedoch in Esterform vorhanden, selten als freie Säure. Sigel (A. **170**, 351) fand im Wasser des Arnikawurzelöls im Jahre 1873 wenig freie Angelicasäure. A. a. O. S. 351 sagt er: „Somit ist in dem Arnikawasser weder Capronsäure, noch Caprylsäure enthalten, sondern zum größten Teil Isobuttersäure neben sehr kleinen Quantitäten Ameisensäure sowie Angelicasäure."

Die Angelicasäure schmilzt bei 45°, Sdp. 185°, sie ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, wobei Verschiebung der doppelten Bindung nach der Carboxylgruppe hin statthaben muß. Die Angelicasäure wurde von Buchner im Jahre 1842 (Buchners Repert. für Pharm. **76** [1842], 167) aufgefunden, alsdann von Gerhardt (C. r. **26**, 225) im Jahre 1848 aus dem Römisch-Kamillenöl hergestellt, wodurch sie leichter zugänglich geworden ist

---

93. Säure $C_9H_{16}O_2$ (aus Kampferöl).

Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Kampferöls wurden auch seine sauren Bestandteile von

Sch. u. Co. (Sch. **1902**, II, 21) näher erforscht. Außer Phenolen sind auch geringe Mengen von Säuren vorhanden, unter denen die Caprylsäure vorherrscht. Aus den Rohsäuren läßt sich durch das leichtlösliche Kalksalz eine flüssige Säure vom Sdp.$_4$ = 114—115° abtrennen; auf Grund der Analyse des Silbersalzes wurde die Säure für $C_9H_{16}O_2$ angesprochen.

94. Cascarillsäure $C_{11}H_{20}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Thoms und Fendler (Ar. **238**, 671) untersuchten im Jahre 1900 das Cascarillöl und fanden darin 2 % freie Säure. Durch fraktionierte Destillation wurde ein flüssiges Destillat und ein kristallinischer Rückstand erhalten. Ersteres wurde als eine mit der Undecylensäure isomere Säure $C_{11}H_{20}O_2$ erkannt. Sdp. = 270°, d_{20} = 0,9324, Smp. = — 18°. Es wurde das Amid $C_{10}H_{19}CONH_2$ dargestellt, Smp. 78°. Aus diesen Angaben muß geschlossen werden, daß eine in die Ölsäurereihe gehörende Säure vorliegt.

95. Ölsäure

$$C_{18}H_{34}O_2 = C_8H_{17} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die Ölsäure ist bisher nur im Irisöl von Tiemann und Krüger (B. **26**, 2677) nachgewiesen worden; sie findet sich in ihm sowohl in freiem Zustande, als auch in Esterform, allerdings in beiden Fällen nur in untergeordneter Menge. Die freie Säure wurde dem Öle durch Schütteln mit 2 %iger Kalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden. Ölsäure wurde dadurch nachgewiesen, daß das Säuregemisch in das Bleisalz übergeführt und das ölsaure Blei mit warmem Äther extrahiert wurde.

Chevreul (Recherches sur les corps gras, [**1823**] 75) bringt die ersten ausführlichen Notizen über die Ölsäure.

Oxysäuren.

96. Oxypentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_3$ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. Sch. u. Co. (Sch. **1889**, I, 3) berichten über Untersuchungen des ätherischen Öles aus japanischen Angelicawurzeln; es dürfte sich um *Angelica refracta* Fr. Schmidt bzw. *A. anomala* Lall. handeln. Die Wurzel ist im Gegensatz zur deutschen sehr ölarm. Sie enthält nur ca. $^1/_{10}$ % ätherisches Öl mit d_{20} = 0,910; bei + 10° findet Kristallausscheidung statt, bei 0° ist das Öl breiartig erstarrt. Der

Grund hierfür liegt in einem Stearopten, welches die Eigenschaften einer Fettsäure hat, deren Schmelzpunkt bei 62—63° liegt. Der Siedepunkt des Öles liegt zwischen 170 und 310°, die zuletzt übergehenden Anteile sind von schöner blaugrüner Farbe. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus der nicht überdestillierten Fettsäure (vgl. G. u. H., S. 749).

97. Säuren unbekannter Konstitution.

Die abgehandelten Säuren konnten mehr oder weniger sicher identifiziert bzw. in bezug auf ihre Zusammensetzung einigermaßen charakterisiert werden; es findet sich jedoch in den ätherischen Ölen eine ganze Anzahl von Säuren, welche bisher in dieser Weise nicht beschrieben werden konnten. Um auch hier eine schnellere Orientierung zu erleichtern, seien die sie enthaltenden ätherischen Öle nach den Stammpflanzen geordnet, wobei wir das natürliche Pflanzensystem zugrunde legen. Das prozentische Vorkommen dieser Säuren dürfte jedoch in vielen Fällen ein nur sehr geringes sein.

Zingiberaceae.

Kaempferia Galanga L. liefert durch Wasserdampfdestillation des Rhizoms ein ätherisches Öl, welches von VAN ROMBURGH untersucht wurde (On the crystallised constituent of the essential oil of Kaempferia Galanga L. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Reprinted from: Proceedings of the Meeting of Saturday Mai 26th, **1900**). Dieser Forscher fand darin den Äthylester der p-Methoxy-Zimtsäure, ferner ein Terpen, sowie einen blaugrünen Anteil, außerdem eine niedrig schmelzende Säure.

Rutaceae.

v. SODEN und ROJAHN (B. **34**, [1901], 2809) entziehen dem Citronenöl (*Citrus Limonum*) durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung Säuren. Diese sind mit Wasserdämpfen teils flüchtig, teils nicht; letztere fluoreszieren schwach blau, sie lösen sich in Alkalicarbonat mit prachtvoll hellblauer Farbe; ihrer Natur nach dürften diese Säuren wohl zum Teil zur aromatischen Reihe gehören.

Compositae.

HURD (Am. Journ. Pharm **57** [1885], 376) erhielt aus den Blüten von *Anthemis Cotula* L. ein Öl, welches sauer reagierte und eine Säure sowohl in freiem Zustande, als auch gebunden enthielt; Schmelzpunkt der Säure nach der Reinigung bei 58°.

Aus dem Kraut des Alpenbeifußes (*Artemisia glacialis* Luc.) gewannen SCH. u. Co. (SCH. **1889**, I, 43) ein ätherisches Öl, indem 100 kg Kraut 250 g des Öles lieferten; $d_{20} = 0{,}964$. Es erstarrt bei 0° butterartig,

infolge eines Gehaltes an einer bei 61° schmelzenden Fettsäure. Der Siedepunkt des Öles liegt zwischen 195 und 310°.

Das Arnikablütenöl wurde bereits oben bei der Laurin- und Palmitinsäure erwähnt, welche Börner isolierte. Sch. u. Co. fanden in diesem Öle eine Säure vom Smp. 61°.

Das Costuswurzelöl (*Aplotaxis auriculata* D. C.) wird zu 0,8—1 % aus der Costuswurzel erhalten. Sch. u. Co. (Sch. **1896**, I, 42 und **1892**, I, 41) untersuchten es etwas näher. Es erinnert im Geruch an Alant, später tritt ein veilchenartiger Geruch auf. Das Öl beginnt bei 275°, also sehr hoch, zu sieden. Etwa die Hälfte geht bis 315° über, worauf vollständige Zersetzung eintritt. Mit Natronlauge geht ein Teil des Öles eine Verbindung ein, der durch Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Inula viscosa Desf. liefert durch Wasserdampfdestillation des Krauts ca. 0,062 % Öl (Sch. **1903**, II, 80). Die aus ihm isolierten Fettsäuren waren flüssig. —

Es ist zweifelhaft, ob der feste Körper im Öl von Heracleum spec. (Umbelliferae) eine Säure oder ein Paraffin ist (vgl. Möslinger, A. 185, 43).

Laktone.

Zweifellos liegt von Hause aus auch die Möglichkeit vor, daß Laktone — die Anhydride von γ- bzw. δ-Oxysäuren — in ätherischen Ölen vorhanden sein können, da sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind; jedoch ist ihr Vorkommen sicherlich ein äußerst seltenes.

98. Lakton $C_{15}H_{28}O_2$.

Vorkommen. Anhydride vom Smp. 74—77° und 68—70° erhielten Ciamician und Silber bei der Untersuchung des Angelicaöls (B. **29**, 1812); es lassen jedoch die Forscher von ihnen zweifelhaft, ob sie nicht ihre Existenz der hohen Einwirkungstemperatur verdanken.

Zusammenfassendes über das Vorkommen der freien Säuren usw. Mit wenigen Ausnahmen treten die freien Säuren in ätherischen Ölen zurück, und sicherlich ist ihr Vorkommen in den Pflanzen von Hause aus noch geringer, wenn wir im Auge behalten, daß ein großer Teil dieser Säuren erst bei der Wasserdampfdestillation entsteht. Aber auch umgekehrt wird ein großer Teil der Säuren in der Pflanze alsbald sofort weiter Veränderung erfahren und sich in Ester umwandeln, ja es dürften letztere in der Pflanze hauptsächlich aus ihren Komponenten, Säuren und Alkohol, direkt entstehen. Die Säuren spielen in der Pflanzenphysiologie eine große Rolle, auch die in den ätherischen Ölen vorkommenden, hauptsächlich einbasischen Säuren dürften bei der Entstehung der ätherischen Öle eine

größere Rolle spielen, als man bisher angenommen hat; weniger dürften dies die hochmolekularen Säuren tun, als ganz besonders die Ameisen- und Essigsäure, mit deren Hilfe sich sehr viele chemische Prozesse in der Pflanze vollziehen.

---

f) Ester von Säuren der Methanreihe.

Die Ester bilden sich vielfach aus Säure und Alkohol unter Wasserabspaltung. Je nach der Natur der Säure oder des Alkohols können Methanderivate, cyklische oder Benzolverbindungen vorliegen. Man könnte deshalb zweifelhaft sein, an welcher Stelle die Ester abzuhandeln sind. Aus Gründen der Übersicht dürfte es sich empfehlen die Ester an der Stelle zu besprechen, wohin sie der Natur der Säure nach gehören. Es werden demnach hier zunächst sämtliche Ester Erwähnung finden, deren Säuren der Methanreihe angehören. Die mit ihnen verbundenen Alkohole können sowohl Glieder der Methanreihe, als auch der cyklisch-hydrierten, sowie der Benzolreihe sein.

Sahen wir, wie die freien organischen Säuren verhältnismäßig nur wenig in ätherischen Ölen vorkommen, sahen wir ferner, wie sie nur wenig zu ihrem Aroma beitrugen, so haben wir in der Klasse der Ester eine Gruppe von Verbindungen, welche häufig einen großen Bestandteil der ätherischen Öle ausmachen, und welche wesentlich für den Geruch des betreffenden Öles sind. Der prozentische Gehalt der Öle an Estern wechselt, ja er wechselt sogar in der einzelnen Pflanze selbst, je nachdem z. B. das Öl aus einem Pflanzenteil in verschiedenen Vegetationsperioden gewonnen wird, namentlich ist dies bei Samen und Blüten der Fall. Charabot hat ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung in der Pflanze angestellt, er ist der Meinung, daß vielfach zuerst Esterbildung statthat, alsdann Abspaltung von Alkoholen und Bildung von Terpenen, aber es kann auch vielfach nach Charabot und Hébert (C. r. **133** [1901], 390) die Esterbildung so vor sich gehen, daß sie aus Säure und Alkohol unter Vermittlung eines wasserentziehenden Agens in Gestalt einer Diastase im Chlorophyll vollzogen wird. Nach Charabots früheren Versuchen, welche an Bergamott-, Lavendel- und Pfefferminzöl angestellt wurden, vollziehen sich die Umwandlungen der Terpenderivate in zwei voneinander zu unterscheidenden Phasen, die den Hauptabschnitten des Wachstums der Pflanze entsprechen. In der ersten Phase nehmen wir die Bildung von Terpenalkoholen und von denjenigen ihrer Umwandlungsprodukte wahr, die durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstehen, also entweder der Ester allein, oder falls die Alkohole sehr leicht Wasser verlieren, auch der Terpene. Alle diese Reaktionen finden zur Zeit der lebhaften Assimilation im kräftigsten Wachstum der Pflanze in ihren chlorophyllhaltigen Teilen statt. In der zweiten Phase, zu einer Zeit, wo die Atmungsenergie die Assimilation überwiegt, herrscht ein Überfluß an aufgenommener Sauerstoffmenge vor, so daß durch Oxydation Aldehyde bzw. Ketone aus den Alkoholen entstehen können. Zu Beginn der leb-

haften Entwicklung der grünen Pflanzenteile muß daher stete Neubildung von Alkoholen und Estern stattfinden, dahingegen die Bildung von Aldehyden und Ketonen zurücktreten. CHARABOT bewies diese seine Ansicht an der Wermutpflanze (C. r. **130** [1900], 923 und Bl. III, **23** [1900], 474).

CHARABOT und HÉBERT kommen in bezug auf die Bildung verschiedener Ester, wobei sowohl verschiedene Säuren, als auch verschiedene Alkohole zugrunde liegen können, zu dem Resultat, daß unter dem Einfluß einer bestimmten Säure diejenigen Terpenalkohole am leichtesten verestert werden, von welchen die Pflanze die größte Menge an diese Säure gebunden enthält, daß ebenso diejenige Säure sich am leichtesten mit einem bestimmten Terpenalkohol verbindet, deren Ester sich in der Pflanze am reichlichsten findet, ferner, daß bei Gegenwart von zwei Alkoholen sich die Säure bei der Veresterung auf diese beiden verteilt. Daß eine Diastase, die innerhalb des Chlorophylls ihre wasserentziehende Wirkung zur Geltung bringt, das die Esterbildung bewirkende Agens ist, geht zum Teil daraus hervor, daß eine organische Säure, z. B. Essigsäure, Linalool viel schwerer verestert, als dies in der Pflanze geschieht.

Sicherlich liegen die Verhältnisse so, daß Alkohol und Säure primär in der Pflanze gebildet werden können und dann erst Esterbildung statthat, daß aber auch unter Umständen Esterbildung primär vor sich geht und aus dem Ester Alkohol und Säure, bzw. Säure und Terpen entstehen können. —

Die Abscheidung der Ester aus den ätherischen Ölen ist eine schwierige Operation, weil wir keine Reagentien kennen, durch welche sie sich in kristallinischem Zustande heraustrennen lassen. Wir sind deshalb entweder darauf angewiesen, zuerst alle anderen Verbindungen abzuscheiden, oder aber wir wenden am besten die fraktionierte Destillation an, verseifen alsdann und synthetisieren den Ester, nachdem wir den Alkohol nach bekannten Methoden gereinigt haben.

Die Synthese der Ester verläuft je nach der Natur des Alkohols und der Säure verschieden leicht. Die Veresterung der primären Alkohole geht am glattesten vor sich, während die tertiären Alkohole besonders zur Wasserabspaltung neigen bzw. aus dem primär gebildeten Ester sehr schnell die Säure wieder abspalten. Unter den Säuren genügt z. B. bei der Ameisensäure und dem Citronellol ein Erhitzen, um das Citronellylformiat zu bilden; um die Acetate zu erhalten, verfährt man am besten so, daß man den Alkohol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat am Rückflußkühler kocht.

Zur Esterbildung hat man jedoch nicht immer die Alkohole nötig, sondern man kann auch von den Terpenen ausgehen, indem man nach BERTRAM (D. R. P. 67255) die organische Säure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure nicht nur auf die Alkohole, sondern auch auf Terpene, welche diese Alkohole leicht bilden, einwirken läßt. Auch KONDAKOW (J. pr. II, **65** [1902], 201) und ERTSCHIKOWSKY (Bl. III, **16**

[1896], 1584) gehen von Alkoholen oder Terpenen und Säuren aus und setzen etwas Zinkchlorid hinzu.

Ferner kann man die Ester, die in den ätherischen Ölen vorkommen, nach den sonstigen in der organischen Chemie üblichen Methoden gewinnen, aber die Veränderlichkeit der Terpenalkohole bewirkt in speziellen Fällen Abänderungen. Zuweilen kann man von den Alkoholaten ausgehen und Säurechloride oder Anhydride in absolut ätherischer Lösung einwirken lassen; sehr wenig empfiehlt es sich von dem Alkoholchlorid auszugehen und dieses auf das Alkalisalz der Säure reagieren zu lassen. Auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole bei Gegenwart von Basen (Pyridin) lassen sich Ester gewinnen.

Die Ester sind in ätherischen Ölen über das ganze Pflanzenreich verbreitet; am häufigsten finden sie sich in denjenigen Ölen, in denen der eine Komponent, der Alkohol, vorkommt. So finden wir häufig Linalool und Linalylacetat, Citronellol und Citronellylacetat, Geraniol und Geranylacetat bzw. ev. -tiglinat, Terpineol und Terpinylacetat, Benzylalkohol und Benzylacetat, Oktylalkohol und Oktylacetat, Borneol und Bornylacetat usw. vergesellschaftet vor. Aber auch nicht selten treffen wir gemeinsam in einem ätherischen Öl den Ester zusammen mit dem Aldehyd oder Keton an, welche zu dem Alkohol des Esters gehören; so kommen Citral und Geranylacetat, Citronellal und Citronellylacetat, Menthon und Menthylacetat, Tanaceton und Tanacetylacetat usw. zusammen vor. Man erkennt so recht aus diesen angeführten Beispielen die physiologische Zusammengehörigkeit von einerseits dem Alkohol und seinen Oxydationsprodukten — Aldehyd oder Keton —, sowie anderseits den Estern dieser Alkohole.

In den wenigsten Fällen überwiegen jedoch die Ester prozentualiter in den ätherischen Ölen, jedoch ereignet es sich, daß wie im Bergamott- und Lavendelöl ca. 30—40% Ester vorhanden sein können; in anderen Fällen ist der Anteil, wie wir im speziellen Teil sehen werden, noch größer. Überall aber, wo Ester vorkommen, verleihen sie dem Öl ihren charakteristischen Geruch, wenn auch nur wenige Prozente in ihm vorhanden sind; für die Parfümerie sind die Ester daher in vielen Fällen unersetzlich.

Die quantitative Bestimmung der Ester ist deshalb wegen der Wichtigkeit des Gehalts eines ätherischen Öles an diesen Verbindungen von großer Bedeutung. Im allgemeinen bedient man sich zur quantitativen Bestimmung der Ester der Verseifung (vgl. Kremel, Pharm. Post **21**, Nr. 50 und Sch. **1894**, II, 62); die verbrauchte Menge Alkali läßt sich durch Titration der nicht verbrauchten ermitteln. Man muß hierbei jedoch im Auge behalten, daß chemische Verbindungen wie z. B. Säuren, Laktone und Aldehyde, die ebenfalls Alkalilauge verbrauchen, abwesend sein müssen. Weiteres über die Esterbestimmung vgl. im allgemeinen Teil und bei den einzelnen Estern. Ist Säure zugegen, so titriert man sie vorher oder man entfernt sie zweckmäßig durch Sodalösung; bei Gegen-

wart besonders von Benzolaldehyden, wie Zimtaldehyd, müssen diese vorher entfernt werden.

Über die physikalischen Eigenschaften der Ester ist zu erwähnen, daß sie in den meisten Fällen flüssig sind, nur selten fest, wie z. B. Bornylacetat; der Siedepunkt der Formiate liegt teilweise wenig höher als jener der Alkohole, die Acetate sieden höher als die Formiate usw. Das Volumgewicht der Ester ist höher als jenes der Alkohole, die Formiate sind spezifisch schwerer als die zugehörigen Acetate usw. Über Polarisationsregelmäßigkeiten vgl. das Menthol. Den angenehmsten Geruch weisen besonders die Acetate auf und sind deshalb für die Parfümerie am wichtigsten. Fast alle hier in Frage kommenden Ester zersetzen sich mehr oder weniger bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so daß in allen Fällen die fraktionierte Destillation im Vakuum vorgenommen werden muß. Schon bei der Destillation mit Wasserdämpfen nehmen wir vielfach eine Spaltung in Säure und Alkohol bzw. Terpen wahr, wie z. B. beim Linalylacetat. — Im übrigen schliessen sich die chemischen Reaktionen der Ester vollkommen an jene der beiden Komponenten, des Alkohols und der Säure, an. Der Zusammenhang mit den Terpenen ist daher genau derselbe wie der zugehörigen Alkohole mit diesen.

Die Identifizierung der Ester erfolgt einmal, indem man sie durch fraktionierte Destillation so weit wie möglich zu reinigen sucht, alsdann ihre physikalischen Konstanten bestimmt. Liegt ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Ester vor, so genügt die Schmelzpunktbestimmung. Zur weiteren Identifizierung verseift man und bestimmt die Natur des Alkohols und der Säure, so wie dies bei diesen beiden Gruppen angegeben ist, indem man zunächst den Alkohol der alkalischen Lösung mit Äther entzieht und die Säure aus der alkalischen Lösung durch anorganische Säuren freimacht.

Die Konstitution des Esters ergibt sich alsdann aus der Konstitution dieser beiden Komponenten.

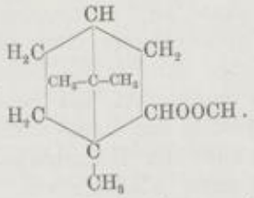
Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Ester in den ätherischen Ölen vielfach zu den sehr lange bekannten organischen Verbindungen gehören. Sobald man in der organischen Chemie die Natur der Ester überhaupt erkannt hatte, gelang es auch, sie in den ätherischen Ölen aufzufinden. Die Ester der Angelicasäure, Hexylbutyrat, Oktylbutyrat, Isovalerianate, Capronate usw. sind seit 50 Jahren vielfach der Gegenstand des Studiums gewesen. Nichtsdestoweniger ist der Nachweis von Estern, vorzüglich jener der olefinischen Terpenalkohole, erst mit den verfeinerten chemischen Hilfsmethoden besonders in den letzten 20 Jahren gefördert worden; von Jahr zu Jahr hat man neue Ester aufgefunden bzw. bekannte Ester in neuen Ölen nachgewiesen, so daß ihre Wichtigkeit namentlich auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht erst in jüngster Zeit erkannt ist. Verwendung finden die Ester, wie erwähnt, hauptsächlich in der Parfümerie.

1. Ester gesättigter Säuren der Methanreihe.

Formiate.

Formiate finden sich selten in ätherischen Ölen, ebenso wie die freie Ameisensäure in ihrem Vorkommen zurücktritt. Wir müssen annehmen, daß sowohl die Ameisensäure, als auch andere organische Säuren, falls sich Terpene in den ätherischen Ölen finden, vielfach von der Pflanze weiter verarbeitet sein müssen, da die Ester eine Spaltung in Säure und Alkohol bzw. Terpen erlitten haben.

99. Bornylformiat

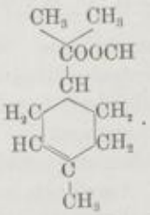
$C_{11}H_{18}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Nach Gerock (Journ. d. Pharm. i. Elsaß-Lothringen **19** [1892], 82 und Journ. d. pharm. **1892**, 445) sind im Baldrianöl die Borneolester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure vorhanden, und zwar am meisten von letzteren; es ergeben sich ca. 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % der Borneolester der übrigen Säuren. Außerdem finden sich nach Oliviero (C. r. **117** [1893], 1096; Bl. III, **11** [1894], 150 und **13** [1895], 917) Ester eines Alkohols $C_{10}H_{20}O_2$, also ev. auch sein Formiat, im Baldrianöl (vgl. Bruylants, B. **11** [1878], 452). Im japanischen Baldrianöl kommt dagegen das Bornylformiat nicht vor.

Das Edelschafgarbenöl (*Achillea nobilis*) untersuchte Echtermeyer (Ar. **243** [1905], 238) und konstatierte 18,2 % Ester, ferner Kampfen usw. Die Säuren der Ester waren Ameisen-, Essig- und Caprinsäure (?), während als Alkohole Borneol und ein bei 197—201° siedender festgestellt wurden.

---

100. Terpinylformiat

$C_{11}H_{18}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Im Ceylon-Cardamomenöl, welches aus den Kapselfrüchten von Elettaria- und Amomumarten der Familie der Zingiberaceen erhalten wird, wurde von Weber (A. **238** [1887], 98) das

Terpinen entdeckt; ferner ist Terpineol vorhanden. Bei G. und H. S. 410 lesen wir: „Während der Destillation wurde Abspaltung von Wasser, sowie von Ameisen- und Essigsäure beobachtet, was auf Ester des Terpineols schließen läßt, deren Menge nicht ganz unbedeutend ist und, wie aus den Verseifungszahlen hervorgeht, ca. 10—20% beträgt."

Über ein Formiat im Arnikawurzelöl vgl. SIGEL (A. **170**, 345).

Acetate.

Am weitesten verbreitet treffen wir unter den Estern in den ätherischen Ölen die Acetate an; es müssen deshalb die Bedingungen der Bildung von Estern gerade dieser Säure mit Alkoholen während der Umsetzungen in dem Leben der Pflanzen besonders günstige sein. Wir finden sowohl Acetate von gesättigten, als auch ungesättigten Alkoholen der Methanreihe, ferner Acetate von mono- und bicyklisch-hydrierten Alkoholen, schließlich von Alkoholen der Benzolreihe. Vorzüglich walten aber die Acetate cyklisch-hydrierter Alkohole vor. Die Acetate gehören zu den am meisten in der Parfümerie Verwendung findenden Estern.

a) Acetate von Alkoholen der Methanreihe.

α) Acetate gesättigter Alkohole der Methanreihe.

101. Athylacetat

$$C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5.$$

Vorkommen. GÖPPERT (A. **111**, 127) fand, daß die Blüten von *Magnolia fuscata* Andrews auffallend nach Äthylacetat riechen.

---

102. Isoamylacetat

$$C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer Untersuchung des ätherischen Öles aus *Eucalyptus Globulus* behandelten SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 47) die um 140° siedenden Anteile, die die Verseifungszahl 38 aufwiesen, mit Kaliumpermanganat in der Kälte und entfernten auf diese Weise die Terpene; an dem zurückbleibenden Öl war deutlich der charakteristische Geruch des Amylacetats wahrnehmbar. In den um 130° siedenden Anteilen wiesen BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, **9** [1893], 429) Amylalkohol nach. SCH. u. Co. zeigten, das es Isoamylalkohol ist.

---

103. n-Hexylacetat

$$C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_{13}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. In den ätherischen Ölen verschiedener Heracleumarten begegnet man einer großen Anzahl von Estern. WÖHLER (A. **152**, 1) war durch den ähnlichen Geruch, den die Früchte von *Heracleum giganteum*, die in Gärten als Zierpflanze angebaut wird, mit den im Laboratorium dargestellten synthetischen Estern zeigten, auf den Gedanken gekommen, daß ev. auch in jenen Früchten analoge chemische Verbindungen vorhanden sein möchten. Er veranlaßte ZINCKE, die Untersuchung dieser Früchte aufzunehmen; sie wurde fortgesetzt und auf die bei uns einheimische Art von *Heracleum Sphondylium* ausgedehnt. Es war von Hause aus anzunehmen, daß sich in vielen ätherischen Ölen esterartige Verbindungen vorfinden werden, einmal da sich diese Verbindungen durch große Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnen, anderseits aber auch viele Pflanzen, besonders deren Früchte, im Geruch auffallend an die Ester organischer Säuren erinnern. — ZINCKE fand nun, (A. **152**, 1), daß das Öl von *Heracleum Sphondylium* ($d_{20} = 0{,}864$) schwach sauer reagierte und bei der fraktionierten Destillation bei 190° zu sieden begann, während der letzte Tropfen bei 270° überging. Es gelang hauptsächlich zwei Fraktionen zu erhalten, von denen die eine bei 190—195°, die zweite, welche die Hauptfraktion bildete, bei 206—208° siedete. Diese letztere enthält, wie wir sogleich sehen werden, Oktylacetat.

In der Fraktion 190—195° sind wahrscheinlich Ester eines niedriger siedenden Alkohols, und zwar des n-Hexylalkohols, vorhanden; jedoch werden in der oben ausgeführten Arbeit keine weiteren Angaben von ZINCKE hierüber gebracht. In einer zweiten Arbeit wird über Heracleumöl, wahrscheinlich *Heracleum giganteum*, von FRANCHIMONT und ZINCKE berichtet (A. **163**, 193). In dieser Arbeit finden sie, daß hauptsächlich zwei isomere Ätherarten vorkommen, und zwar der Essigsäure-n-Oktyläther und der Buttersäure-n-Hexyläther; beide besitzen annähernd denselben Siedepunkt. Der größte Teil des Rohöls ging bei 201—206° über. Diese Fraktion wurde verseift. Als alkoholische Bestandteile ergaben sich der Hexylalkohol und der Oktylalkohol. Über die Derivate des Oktylalkohols vgl. denselben.

Der Hexylalkohol wurde durch fraktionierte Destillation abgetrennt, Sdp. 157—158°, $d_{23} = 0{,}819$. ZANDER (A. **224**, 82) findet Sdp. 156,6°, $d_0 = 0{,}8327$, vgl. daselbst weitere physikalische Daten, ebenso LIEBEN und JANECEK (A. **187**, 135) und FRENTZEL (B. **16**, 744). FR. und Z. stellen dar das

Hexyljodid $C_6H_{13}J$ durch Einwirkung von Jod und rotem Phosphor auf den Alkohol; Sdp. 179,5°, $d_{17,5} = 1{,}4115$.

Hexylacetat $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{13} \cdot OOC \cdot CH_3$ Sdp. 169—170°, $d_{17,5} = 0{,}889$.

Hexylcapronat $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{13} \cdot OOC \cdot C_5H_{11}$ wurde als Nebenprodukt bei der Oxydation des Oktylalkohols gewonnen; Sdp. 245,6°, $d_{17,5} = 0{,}865$.

Capronsäure $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11} \cdot COOH$, Sdp. 204,5—205°; Capronsäureäthylester $C_8H_{16}O_2$ Sdp. 164,9—165,9°, $d_{17,5} = 0,8765$; ferner wurden das Baryum-, Kalk- und Sibersalz dieser Säure dargestellt.

In einem sehr ausführlichen Vergleich kommen Fr. und Z. dazu, daß in dieser Säure wahrscheinlich die normale und in dem Alkohol demnach der n-Hexylalkohol vorliegt.

Im Jahre 1877 untersuchte Möslinger (A. **185**, 26) im Laboratorium von Poleck in Breslau ebenfalls das ätherische Öl von *Heracleum Sphondylium*. Er fraktionierte und erhielt niedriger siedende Anteile als Zincke, auch konnte er keinen freien Oktylalkohol nachweisen. Die zuerst übergehenden Anteile bestanden im wesentlichen aus Äthylbutyrat (vgl. Gutzeit A. **177**, 344), der Sdp. lag bei 110—175°; durch Verseifung wurde festgestellt, daß als Hauptbestandteil Äthylalkohol vorhanden ist, außerdem aber auch in untergeordneter Menge n-Hexylalkohol; von Säuren wurden Essigsäure und n-Buttersäure nachgewiesen, so daß dem Siedepunkt nach Hexylacetat und Äthylbutyrat, außerdem nur wenig Hexylbutyrat vorhanden war. Weitere Derivate des Hexylalkohols werden nicht angegeben. In den höher siedenden Anteilen wurde hauptsächlich Oktylacetat und wenig Oktylcapronat nachgewiesen. Im Destillationswasser fanden sich Essigsäure, Capronsäure, wenig Äthyl-, mehr Methylalkohol.

Über die Konstitution des Hexylalkohols ist nachzutragen, daß die Überführung in Capronsäure von der größten Wichtigkeit für diese Frage ist. Die erhaltene Capronsäure ist identisch mit der normalen; vgl. Lieben und Rossi (A. **159**, 75 und A. **170**, 89), ferner Fittig (A. **200**, 49), sowie Anschütz (Destill. unter vermind. Druck 2. Aufl. S. 55), ferner van Renesse (A. **166**, 81 und A. **171**, 380).

---

104. n-Oktylacetat

$$C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{17} \cdot OOC \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Der Hauptbestandteil der oben erwähnten ätherischen Öle verschiedener Heracleumarten, besonders von *H. Sphondylium* und *H. giganteum*, wird von Oktylacetat und Hexylbutyrat gebildet (Zincke, A. **152**, 1 und Z. **V** [1869], 55), daneben findet sich etwas freier Oktylalkohol, sowie in einer niedrigeren Fraktion Hexylverbindungen. Über einen Teil der Derivate des Oktylalkohols vgl. letzteren S. 389. In den höher siedenden Anteilen findet sich Oktylcapronat, dagegen konnten in den niedriger siedenden von Gutzeit (A. **177**, 344) und von Möslinger (A. **185**, 26) Äthylbutyrat und Hexylacetat konstatiert werden, nachdem Zincke die Anwesenheit eines Esters eines niedriger siedenden Alkohols bereits angedeutet hatte. Das Oktylacetat läßt sich am besten durch fraktionierte Destillation aus den Rohölen abscheiden,

und zwar besteht die Fraktion 206—208° hauptsächlich aus Oktylacetat, $d_{16} = 0{,}8717$.

Von den Derivaten ist außer den beim Oktylalkohol angegebenen noch das Studium der durch Oxydation des Oktylalkohols mit Chromsäure erhaltenen Oktylsäure nachzutragen; van Renesse (A. **171**, 380) führt an, daß die Oktylsäure bei niedriger Temperatur sogleich erstarrt. Er findet, daß sie mit der n-Caprylsäure übereinstimmt und kommt im Gegensatz zu Zincke zu dem Ergebnis, daß beide Säuren identisch sind, daß demnach die Oktylsäure normale Struktur hat, da nach den Untersuchungen Liebens (A. **170**, 89) der Caprylsäure normale Struktur zukommt.

Das Oktylacetat dürfte sich am besten durch seinen Siedepunkt identifizieren lassen, alsdann durch seine Verseifung und Überführung in Oktylalkohol und durch die Oxydation des letzteren zum Oktylaldehyd, welcher eine bei 234° schmelzende Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure liefert. Die Essigsäure läßt sich an dem charakteristischen Silbersalz erkennen. Die Konstitution ergibt sich aus den Spaltungsprodukten, der Oktylalkohol ist durch seine Überführung in die n-Caprylsäure als normaler erkannt.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß das Oktylacetat demnach zu den am längsten bekannten Estern, welche in ätherischen Ölen vorkommen, gehört. Die Oktylverbindungen sind überhaupt erst leichter zugänglich geworden, als man die Oktylester in den Früchten der Heracleumarten entdeckte. Bald nach Zincke fand auch van Renesse im Jahre 1873 (A. **166**, 80), daß das ätherische Öl aus den Früchten der Umbellifere *Pastinaca sativa* L. aus Oktylestern besteht und zwar hauptsächlich aus dem Oktyl-n-Butyrat. Zahlreiche Derivate des n-Oktylalkohols wurden in der Folgezeit gewonnen, die in ihrer Hauptsache bereits Erwähnung gefunden haben. Ahrens stellt ferner 1886 (B. **19**, 2717) Derivate des Oktylalkohols dar, und zwar berichtet er besonders über das Oktylbenzol, Sdp. 262—264°, $d_{14} = 0{,}852$, erstarrt bei −7°; er gewinnt ein Monochloroktylbenzol, Monobromoktylbenzol, Monojodoktylbenzol, m-Nitrooktylbenzol, o-Mononitrooktylbenzol, p-Mononitrooktylbenzol, Dinitrooktylbenzol, ferner reduziert er das o-Nitrooktylbenzol zu o-Amidooktylbenzol.

β) Acetate ungesättigter Alkohole der Methanreihe.

Bei dem Vorkommen der freien Alkohole der Methanreihe in den ätherischen Ölen nehmen wir wahr, daß die gesättigten Glieder dieser Reihe gegen die ungesättigten zurücktreten. Prozentualiter kommen in den Ölen diese gesättigten Alkohole ebenfalls nur in geringer Menge vor, wohingegen die ungesättigten Alkohole häufig den Hauptbestandteil ätherischer Öle ausmachen; besonders kommen der einfach ungesättigte primäre Alkohol Citronellol $C_{10}H_{20}O$, der zweifach ungesättigte primäre Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und das tertiäre Linalool $C_{10}H_{18}O$ in Frage.

Analog liegen vielfach die Verhältnisse bei den Estern, welche die erwähnten gesättigten und ungesättigten Alkohole der Methanreihe mit Säuren dieser Gruppen bilden, besonders treten diese Verhältnisse auch bei den Acetaten hervor. Citronellyl-, Geranyl- und Linalylacetat sind nicht nur verbreitet in den ätherischen Ölen, sondern bilden auch vielfach ihren Hauptbestandteil.

---

105. Citronellylacetat

$$C_{12}H_{22}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2OOC \cdot CH_3$$

Vorkommen. Von den erwähnten drei ungesättigten Alkoholen ist das Citronellol in Form des Acetats am wenigsten verbreitet. Kremers kommt gelegentlich seiner Untersuchung über das Citronellöl (Proceed. of the Am. Pharm. Assoc. **35** [1887], 571) zu dem Resultat, daß in dem Öl Ester, Acetate und Valerianate, vorhanden sind. Dodge (Am. **11** [1889], 456) stellt außer der Anwesenheit von Citronellal auch jene von Citronellol fest. Nach Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 21) ist auch ev. Linalool zugegen. Wahrscheinlich ist die Essigsäure an diese beiden Alkohole gebunden.

Auch im Pelargoniumöl ist Citronellylacetat vorhanden. Barbier und Bouveault (C. r. **119**, 281) und Tiemann und Schmidt (B. **29**, 924) weisen unter den veresterten Säuren und Alkoholen Essigsäure und Citronellol nach. Das Polarisationsvermögen der Ester des Citronellols ist größer als jenes des freien Alkohols.

Eig. des Citronellylacetats. $Sdp._{15} = 119—121°$, $d_{17,5} = 0,8928$, $[\alpha]_D = +2,37°$, $n_D = 1,4456$ (Tiemann und Schmidt, B. **29**, 907); Flatau und Labbé (C. r. **126**, 1727) geben an $Sdp._{34} = 172—173°$. Über weitere physikalische und chemische Eigenschaften vgl. Citronellol.

Die **Identifizierung** des Citronellylacetats erfolgt am besten zunächst durch fraktionierte Destillation, alsdann durch Verseifung. Das Citronellol (vgl. dasselbe) läßt sich durch Überführung in Citronellal und durch Darstellung der bei 225° schmelzenden Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure oder durch das bei 84° schmelzende Semicarbazon charakterisieren. Die Konstitution des Citronellylacetats ergibt sich aus der Konstitution der Komponenten.

Geschichtlich fallen sowohl die Entdeckung des Citronellylacetats, als auch die seiner Derivate vollkommen in die Zeit der letzten 15 Jahre, indem auch hier das beim Citronellol bzw. Citronellal Erwähnte Geltung hat.

106. Geranylacetat

$$C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH \cdot CH_2OOC \cdot CH_3 .$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. In demselben Verhältnis, wie das Geraniol im freien Zustande in den ätherischen Ölen sich häufiger findet wie das Citronellol, so konnte auch sein Acetat öfter in der Natur konstatiert werden als das Citronellylacetat. Natürlich war es erst möglich diesen Ester zu isolieren und in ätherischen Ölen nachzuweisen, als man das Geraniol kennen gelernt hatte und sich über die chemische Natur dieses Alkohols im großen und ganzen klar war. Es ist deshalb das Geranylacetat erst in den letzten 15 Jahren sowohl synthetisch dargestellt, als auch aus ätherischen Ölen isoliert worden. Die Abscheidung in letzterem Falle geschieht dadurch, daß man die Öle wiederholt der fraktionierten Destillation unterwirft und die zwischen 240 und 250° übergehenden Anteile auffängt. Da jedoch das Geranylacetat sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillieren läßt, so ist es besser im Vakuum zu fraktionieren und die Fraktionen besonders zu untersuchen.

Das Vorkommen in der Natur gestaltet sich nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet folgendermaßen:

Gramineae.

Wie beim Geraniol erwähnt wurde, besteht das Palmarosaöl (*Andropogon Schoenanthus* L.) hauptsächlich aus Geraniol; ein Teil des Geraniols findet sich in dem Öl verestert. Gildemeister und Stephan (Ar. **234** [1896], 321) untersuchten das Öl nach dieser Richtung. Die Estermenge in ihm beträgt ca. 12—20%, ferner findet sich 1% Dipenten, Spuren Methylheptenon, Rest Geraniol.

Die Ester sind Geranylacetat und Geranylcapronat (Essigsäure = 41,9%), ungefähr zu gleichen Teilen. Beide Säuren wurden durch die Silbersalze nachgewiesen. Schon Kremel (Pharmac. Post **21**, 823) hatte Verseifung des Palmarosaöls ausgeführt. Ameisensäureester sind in ihm nicht vorhanden. G. u. H. geben S. 364 an, daß die Menge des im Palmarosaöl enthaltenen Geraniols 76—93% beträgt, wovon der größte Teil frei, etwa 5,5—11% als Ester vorhanden sind.

Anonaceae.

Reychler studierte das Ylang-Ylang- und Canangaöl (*Cananga odorata*) (C. **1894**, II, 155; Bl. III, **11**, 1045 bzw. C. **1895**, I, 61; Bl. III, **11**, 582 und Bl. III, **13**, 140). Er stellte in diesen Ölen Ester fest; wahrscheinlich ist in beiden das Acetat des Geraniols vorhanden.

Lauraceae.

Gelegentlich der Untersuchung des Sassafrasblätteröls (*Sassafras officinalis* Nees) konnten Power und Kleber (Pharm. Rev. **14** [1896], 103)

konstatieren, daß außer Citral die beiden isomeren Alkohole Linalool und Geraniol frei und als Essig- und Baldriansäureester vorkommen.

Geraniaceae.

Das Pelargoniumöl (*Pelargonium* spec.) ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Palmarosaöl; es findet sich in ihm hauptsächlich Geraniol $C_{10}H_{18}O$, außerdem Citronellol, indem z. B. ein Réunion-Geraniumöl 80% Alkohole lieferte, wovon zuweilen die eine Hälfte Geraniol, die andere Citronellol war, außerdem ist wahrscheinlich Linalool vorhanden; in anderen Geraniumölen waren $^4/_5$ Geraniol und $^1/_5$ Citronellol. Ferner finden sich in dem Öl Ester sowohl des Geraniols, als auch des Citronellols, und zwar sind diese Alkohole an Essig-, Butter-, Valerian- und Tiglinsäure gebunden (vgl. Barbier und Bouveault, C. r. **119** [1894], 281; Sch. **1894**, I, 31).

Rutaceae.

Die verschiedenen Citrusöle, welche sich durch ihren Gehalt an olefinischen Kampferarten, Citral, Citronellal, Geraniol, Linalool usw. auszeichnen, weisen auch die Ester letzterer Alkohole auf, und zwar besonders häufig findet sich das Geranylacetat. Das Petitgrainöl (*Citrus Bigaradia* Risso), welches aus den Blättern, Zweigen und jungen Früchten gewonnen wird, besteht hauptsächlich aus Estern, deren Gehalt zwischen 40 und 85%, meist gegen 50% beträgt; außerdem ist Limonen und ein Sesquiterpen vorhanden (vgl. auch Charabot und Pillet, Bl. III, **21** [1899], 74). Passy (Bl. III, **17** [1897], 519) behauptet, daß Geranylacetat einen nicht unwesentlichen Bestandteil des Petitgrainöls ausmache, ohne weitere Belege dafür zu bringen. Semmler und Tiemann (B. **25** [1892], 1186) hatten bereits Linalylacetat nachgewiesen. Sch. u. Co. (Sch. **1902**, II, 69) fanden Spuren von wahrscheinlich Anthranilsäuremethylester und gelangten durch häufiges Fraktionieren zu einem Anteil, dessen Konstanten denen des Geranylacetats sehr nahe kamen; es wurde verseift und sowohl Essigsäure wie Geraniol nachgewiesen. v. Soden und Zeitschel (B. **36** [1903], 265) untersuchten alsdann das Paraguay-Petitgrainöl und konstatierten neben Geranylacetat das Nerylacetat (vgl. Sch. **1903**, I, 58).

Über ein südamerikanisches Orangenöl, das wahrscheinlich aus den Blüten und Blättern der bitteren Orange gewonnen war, berichten Umney und Bennett (Pharm. Journ. **72** [1904], 217); sie wiesen in ihm Linalylacetat, Geraniol, l-Pinen und Dipenten, auch Linalool, ev. Terpineol und schließlich in der letzten Fraktion Geranylacetat nach.

Im Orangenblütenöl konstatierten Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **66** [1902], 501) bereits früher Geranylacetat, indem sie die Essigsäure durch das Silbersalz und das Geraniol durch die Chlorcalciumverbindung nachwiesen.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) wollen Umney und Swinton (Pharm. Journ. London **61** [1898], 196 und 370) Geranylacetat nachgewiesen haben. Sch. u. Co. halten den Beweis für nicht ganz einwandsfrei,

da das Geraniol auch aus dem Citral durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge entstanden sein kann und für die Essigsäure ebenfalls Derivate und Analysen fehlen. Vgl. BURGESS und CHILD (Journ. of the Soc. of chem. indust. **20** [1901], 1176).

Myrtaceae.

In einigen Eucalyptusspezies ist ein großer Geranylacetatgehalt nachgewiesen worden. Aus *Darwinia fascicularis* Rudge haben BAKER und SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **33** [1899], 163) ein Öl zu 0,3—0,5 % gewonnen. Es wurde in ihm ein Gehalt an Geranylacetat von 57—65 % festgestellt. SCH. u. Co. (SCH. **1900**, II, 17) fanden auf Geranylacetat umgerechnet 62,86 %; vgl. daselbst auch über das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn.

Aus *Eucalyptus Macarthuri* konnte SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **34** [1900], 142) zu 0,112 % ein Öl erhalten, $d = 0{,}9245$, $\alpha_D = +3 \cdot 6^0$; bei der Verseifung ergab sich ein Gehalt zu 59,95 % auf Geranylacetat umgerechnet. Das durch Verseifung erhaltene Geraniol siedete bei 224—225°, $d_{20} = 0{,}885$, und gab oxydiert Citral, die Essigsäure wurde als Baryumsalz nachgewiesen. SCH. u. Co. (SCH. **1901**, II, 23) untersuchten ebenfalls dieses Öl und fanden 63,70 % Ester, welcher hauptsächlich aus Geranylacetat bestand. Vgl. auch G. SMITH (Chem. N. **83**, 5 und C. **1901**, I, 319). —

Ferner findet sich in verschiedenen Linaloeölen ev. Geranylacetat. SCH. u. Co. (SCH. **1905**, II, 44) beschäftigen sich mit den rechtsdrehenden Linaloeölen und finden unter anderem d-Linalool, l-Terpineol vom Smp. 35°, Geraniol und Nerol; letzteres kommt wahrscheinlich auch in den linksdrehenden Linaloeölen vor.

Labiatae.

Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) wurden festgestellt Linalool, Linalylacetat, -butyrat, -valerianat (?), Geraniol, Pinen, Cineol, Cumarin; SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 40) wiesen ferner nach Valeraldehyd (?), Amylalkohol, ein Keton $C_8H_{16}O$, d-Borneol und schließlich Geranylacetat und -capronat. —

Zur **Synthese** des Geranylacetats ist zu bemerken, daß sich dieser Ester quantitativ beim Kochen des Geraniols mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflußkühler gewinnen läßt. Ferner entsteht auch Geranylacetat beim Kochen von Linalool mit Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid, aber es bildet sich kein reines Geranylacetat, sondern es ist neben Linalylacetat mit Terpenylacetat vermengt. Durch Verseifung dieses Einwirkungsproduktes glaubte BARBIER den Alkohol Licarhodol erhalten zu haben (vgl. Geraniol).

Physik. und chem. Eig. des Geranylacetats. BARBIER (Bl. III, **11**, 100) gibt an $Sdp._{14,5} = 129—130{,}5°$, $d_0 = 0{,}9388$, $n_r = 1{,}4614$. BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, **49**, 189) finden Sdp. 242—245°, nicht unzersetzt, $Sdp._{16} = 127{,}8—129{,}2°$, $d_{15} = 0{,}9174$, $n_D = 1{,}4628$. Zur Reindarstellung

ist noch zu bemerken, daß man beigemengte freie Alkohole entfernen kann, indem man mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus denen der beiden Komponenten Geraniol und Essigsäure. Es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß beim Verseifen ev. durch die alkoholische Kalilauge auf das Geraniol eine Einwirkung ausgeübt werden könnte in der Weise, daß ev. die doppelte Bindung eine Verschiebung aus dem Limonen- in den Terpinolentypus erleidet (vgl. Geraniol).

Der **Identifizierung** muß ein möglichst sorgfältiges Fraktionieren voraufgehen, alsdann werden die physikalischen Daten bestimmt und schließlich verseift. Die Essigsäure wird durch das Silbersalz nachgewiesen, das Geraniol durch seine physikal. Daten, sowie durch das Diphenylurethan, ev. findet eine vorherige Reinigung durch die Chlorcalciumverbindung hindurch statt.

Die Untersuchungen über das Geranylacetat gehören in jeder Weise den letzten 15 Jahren an und stehen in engem Zusammenhange mit der Geschichte des Geraniols.

107. Nerylacetat

$$C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot COO \cdot C_{10}H_{17}.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **66**, 501) konnten durch fraktionierte Destillation aus dem Orangenblütenöl Fraktionen abscheiden, welche aus den Acetaten des Geraniols und eines neuen Alkohols, den sie Nerol nennen, bestehen. Sie schätzen den Gehalt an Nerylacetat auf 2 %. v. Soden und Zeitschel (B. **36** [1903], 265) verfuhren bei der Isolierung des Nerylacetats aus dem Petitgrainöl analog. Man hatte zunächst beobachtet, daß das Nerol dem Phtalsäureanhydrid gegenüber beständiger ist als das Geraniol, so daß nach zwölfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Phtalsäureanhydrid ein ziemlich geraniolfreies Nerol erhalten werden konnte (vgl. jedoch Nerol). v. Soden und Treff (B. **37**, 1094) wiesen alsdann auch das Nerol im Rosenöl zu 5—10 % nach. — Nerylacetat wurde durch einstündiges Kochen von Nerol mit der $1^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat gewonnen.

Eig. des Nerylacetats. Dünnflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl, $Sdp._{25} = 134°$, $d_{15} = 0{,}917$. Die weiteren Eigenschaften ergeben sich aus denen der Komponenten (vgl. Nerol). Ein gleiches gilt von der Identifizierung und Konstitution.

Das Nerylacetat ist erst in den letzten Jahren aufgefunden und studiert worden, nachdem die olefinischen Kampferarten, namentlich das Geraniol, aufgeklärt waren.

108. Linalylacetat

$$C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{OOC \cdot CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} \cdot CH : CH_2 .$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Linalool haben wir als tertiären Alkohol kennen gelernt und gesehen, daß er äußerst leicht Wasser abspaltet, eine Eigenschaft, die allen tertiären Alkoholen mehr oder weniger zukommt. Noch weniger beständig sind jedoch die Ester dieser Alkohole, indem sie sehr leicht in Säure und Kohlenwasserstoff zerfallen. Ein gleiches gilt, wie wir sehen werden, vom Linalylacetat. Es ist in den ätherischen Ölen mindestens in ebenso reichlicher Menge verbreitet wie das Geranylacetat; es findet sich besonders neben anderen olefinischen Alkoholen und Estern, namentlich kommt es gemeinsam mit dem Linalool selbst vor. Vor allen sind es wiederum Rutaceen und Labiaten, welche Linalylacetat aufweisen, aber auch in den Ölen einiger anderer Familien findet es sich zerstreut. Werden die Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen, so erhält man schon nicht mehr sämtliches in der Pflanze vorhandenes Linalylacetat, da sich dieses Molekül schon bei der Wasserdampfdestillation zersetzt. Man darf deshalb die Abscheidung des Linalylacetats durch fraktionierte Destillation nicht bei gewöhnlichem Druck vornehmen, sondern muß im Vakuum arbeiten. Dieser Ester ist für das Aroma vieler ätherischer Öle ausschlaggebend, sie leiden aber in ihrem Geruch, sobald Zersetzung des Acetats eintritt. Besonders wichtig ist das Linalylacetat für das Bergamott- und Lavendelöl.

Aristolochiaceae.

Das kanadische Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense*) wurde von Power (Diss. Straßburg **1880** und Pharm. Rundsch. N.Y. **6** [1888], 101) untersucht; er fand wenig Pinen, ferner Methyleugenol, ein blau gefärbtes Öl und zwei Alkohole, von denen der eine rechts dreht und als Asarol bezeichnet wird, aber wahrscheinlich mit d-Linalool identisch ist, der andere größtenteils aus Geraniol besteht; das d-Linalool kommt als Essigsäure- und Valeriansäureester vor.

Anonaceae.

Reychler (Bl. III, **11**, 407, 576 und 1045, ferner Bl. III, **13**, 140) konstatiert im Ylang-Ylang- und Canangaöl Linalylacetat.

Lauraceae.

Power und Kleber (Pharm. Rev. **14**, 103) stellen im Sassafrasblätteröl die Anwesenheit von Linalylacetat und -valerianat neben Geranylacetat und -valerianat fest.

In dem Öl aus der Rinde von *Cinnamomum pedatinervium* weist

GOULDING (Diss. London **1903**) ca. 1,5 % Linalylacetat, ferner 50 % Safrol, 30 % Linalool, 10—20 % Terpene, 1 % Eugenol und ca. 3 % Eugenolmethyläther (?) nach.

Rutaceae.

SEMMLER und TIEMANN (B. **25**, 1184) erhalten aus dem Bergamottöl (*Citrus Bergamia* Risso) durch fraktionierte Destillation Anteile, welche verseift Linalool und Essigsäure liefern; hiermit war im Jahre 1892 das Vorkommen des Linalylacetats in der Natur konstatiert; der Ester polarisiert links. Zu demselben Resultat kommen gleichzeitig BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590); sie finden $d_{15} = 0{,}916$. Das Linalool wurde durch Überführung in Citral identifiziert. Der Wert des Bergamottöls hängt großenteils ganz von seinem Gehalt an Linalylacetat ab. In manchen Jahren ist der Gehalt infolge der Witterung geringer; es fand SCH. u. Co. (SCH. **1901**, I, 22) einen solchen von 34—35 % in demselben. Auch hängt der Gehalt des Bergamottölsan diesem Ester von der Jahreszeit ab, in der das Öl gepreßt wird. Dieser Gehalt an Estern läßt sich durch die optische Drehung und das spezifische Gewicht kontrollieren; gleichzeitig mit dem linksdrehenden Linalylacetat ist im Bergamottöl stark rechtsdrehendes Limonen vorhanden, welches spezifisch leicht ist. Je mehr Ester zugegen ist, destoweniger wird im allgemeinen das Bergamottöl rechts drehen und desto spezifisch schwerer wird es sein; so fanden in einem besonderen Falle SCH. u. Co. (Sch. **1902**, I, 19) Bergamottöle zwischen $d = 0{,}8833$, Pol. $= +8^0$, mit Estergehalt von 33,5 %, und $d = 0{,}8789$, Pol. $= +18{,}6^0$, mit Estergehalt von 26,70 %. — Über das ätherische Öl der Bergamottblätter berichtet GULLI (The Chemist and Druggist **60** [1902], 995); er erhält auf Linalylacetat berechnet 32—34 % Ester, daneben auch Anthranilsäuremethylester. — CHARABOT (C. r. **129**, 728) zieht gelegentlich seiner Untersuchungen über die Bildung und Umwandlung einiger Bestandteile der ätherischen Öle auch das Bergamottöl in den Kreis seiner Untersuchungen, indem er zwei Öle zugrunde legt, von denen das eine aus grünen, aber sonst vollständig entwickelten, das andere aus reifen Früchten desselben Baumes gewonnen war; er findet in dem Öl aus grünen Früchten 33,8 % Linalylacetat, in jenem aus reifen Früchten 37,3 %.

Im Petitgrainöl fanden SEMMLER und TIEMANN (B. **25**, 1187) einen Gehalt an Linalylacetat; diese Forscher nahmen zunächst Anstand, den durch Verseifen erhaltenen Alkohol als identisch mit dem Linalool zu erklären, trotzdem die meisten Reaktionen mit denen des Linalools übereinstimmten. Späterhin stellte es sich heraus, daß in der Tat dem Linalylacetat andere Ester beigemengt sind, nämlich das Geranyl- und Nerylacetat. Der Gesamtgehalt an Estern im Petitgrainöl schwankt zwischen 40 und 85 %, meistens beträgt er 50 %.

Im Citronenöl finden sich außer ev. Kampfen ev. Pinen, Phellandren, Limonen, Methylheptenon, Oktyl-, Nonylaldehyd, Citronellal, Terpineol und Citral auch Linalyl- und Geranylacetat, welche alle mit Wasserdämpfen flüchtig sind; ist das Öl durch Pressung erhalten, so gehen auch noch

andere, nicht flüchtige Bestandteile in dieses über. — Vgl. auch UMNEY und SWINTON (Pharm. Journ. **61** [1898], 196 und 370), welche Linalylacetat im Palermo-Citronenöl feststellen, in anderen nicht.

Im Orangenblütenöl finden SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 54), in den Anteilen vom $Sdp._5 = 70—90°$ Linalylacetat; auch TIEMANN und SEMMLER (B. **26**, 2711) hatten diesen Ester im Neroliöl bereits festgestellt. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66**, 495) weisen im Jahre 1902 im Orangenblütenöl 7 % Linalylacetat nach, im Orangenblütenwasseröl dagegen nur geringe Mengen dieses Esters. Ebenso konstatierten UMNEY und BENNETT (Pharm. Journ. **69** [1902], 146) in einem chinesischen Neroliöl Linalylacetat. — JEANCARD und SATIE (Bl. III, **23** [1900], 605) stellen fest, daß der Estergehalt bei Orangenblütenölen von 10—20 % schwankt. Da während der Gewinnung eine teilweise Zersetzung des Esters vor sich geht, so glauben J. und S., daß das Öl der Orangenblüten mindestens 23,76 % Ester enthält, und daß bei der Dampfdestillation 5—6 % verseift werden; hierbei muß jedoch noch entschieden werden, wieviel davon auf das Linalylacetat entfällt.

Im südamerikanischen Orangenöl, welches wahrscheinlich aus den Blättern und Blüten der bitteren Orange destilliert war, stellten UMNEY und BENNET (Pharm. Journ. **72** [1904], 217) einen Estergehalt von 36,5 %, auf Linalylacetat berechnet, fest.

Im italienischen Limettöl (*Citrus Limetta* Risso) findet GILDEMEISTER (Ar. **233** [1895], 174) 26,3 % Linalylacetat, so daß das Öl Limonen, l-Linalool und l-Linalylacetat enthält und somit dem Bergamottöl ähnlich zusammengesetzt ist.

Oleaceae.

HESSE und MÜLLER (B. **32**, 773 und 2619) studieren das Jasminblütenöl in ausführlicher Arbeit und konstatieren in ihm neben anderen Acetaten das Linalylacetat zu 7,5 %.

Labiatae.

Das Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) untersuchten SEMMLER und TIEMANN (B. **25**, 1184) und konstatierten darin Linalylacetat. Dasselbe Resultat erhalten gleichzeitig BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590). Der Wert des Lavendelöls hängt unter anderem von seinem Gehalt an Linalylacetat ab, das in französischen Ölen in Mengen von 30—45 % vorkommt, im englischen (Mitcham) Lavendelöl (SCH. **1894**, II, 31) wurden dagegen nur 7 % Linalylacetat festgestellt, während hier wahrscheinlich Cineol zugegen ist. Nach dem deutschen Arzneibuch soll der Gehalt des Lavendelöls mindestens 30 % an Linalylacetat betragen. Selbstverständlich tragen zur Güte eines Lavendelöls auch noch andere Bestandteile bei (SCH. **1902**, II, 50; vgl. auch SCH. **1903**, I, 40 und **1903**, II, 42, ferner PARRY, Chem. and Drugg. **61** [1902], 168; vgl. ferner LAUTIER fils Études etc. **1905**). Mit der Bildung der Bestandteile des Lavendelöls in der Pflanze beschäftigte sich CHARABOT (C. r. **130** [1900], 257), indem er teils 1) knospentragende, teils 2) blühende, teils 3) erblühte Pflanzen destillierte;

er erhielt 1) 36,6 %, 2) 40,4 %, 3) 39,75 % Linalylacetat. — Über *Lavandula pedunculata* Cav. vgl. Sch. **1898**, II, 33.

Im Muskateller Salbeiöl (*Salvia Sclarea* L.) ist ev. Linalylacetat vorhanden (Sch., **1889**, I, 44 und **1894**, II, 38).

Mentha citrata Ehrh., die in Florida einheimisch ist und als Bergamottminze bezeichnet wird, liefert ein Öl, welches 10,95 % Linalylacetat enthält; in einem anderen Falle, wo das Öl aus erfrorenen Blättern dargestellt war, wurden 38,95 % Linalylacetat nachgewiesen (Sch. **1904**, I, 98). Die Bezeichnung Bergamottminze ist insofern charakteristisch, als das Öl dieser Pflanze ebenfalls wie das Öl aus Bergamottfrüchten als Hauptbestandteil Linalylacetat enthält.

Rubiaceae.

Im Gardeniaöl, aus frischen zur Blütezeit gesammelten Gardenien gewonnen, findet Parone (C. **1902**, II, 703; Boll. Chim. Farm. **41**, 489) Benzylacetat (Hauptbestandteil), Styrolylacetat, Linalool, Terpineol, Anthranilsäuremethylester und Linalylacetat. —

In größeren Mengen kommt demnach das Linalylacetat besonders im Bergamott-, italienischen Limett-, Petitgrain- und französischen Lavendelöl vor. Aus diesen Ölen wird es am besten durch fraktionierte Destillation abgeschieden, wobei die bei einem Druck von 10 mm von ca. 105—115° siedenden Anteile besonders in Betracht kommen. —

Synthetisch gewinnt man das Linalylacetat, indem man nach Tiemann und Semmler durch Erhitzen von Natrium und Linalool im Vakuum das Natriumlinaloolat herstellt, dieses Einwirkungsprodukt in absolutem Äther löst und auf diese Lösung Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid einwirken läßt; vgl. auch Tiemann (B. **31**, 839) und Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **64**, 254). Nach Bertram (D.R.P. 80 711) kann man auch Linalool mit Eisessig und geringen Mengen anorganischer Säure acetylieren, wobei sich jedoch auch gleichzeitig Terpinylacetat bildet; vgl. auch Stephan (J. pr. II, **58**, 111) und Bouchardat (C. r. **116**, 1253).

Jedoch liefern alle diese Verfahren keine quantitative Ausbeute an Linalylacetat, da der Ester stark zur Zersetzung neigt.

Eig. des Linalylacetats. Nach Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **64**, 254), welche nach Tiemann und Semmler Linalylacetat darstellten, zeigte ein Produkt von 97,6 % Linalylacetat: Sdp.$_{10}$ = 96,5—97°, ferner d_{15} = 0,913, Sdp.$_{25}$ = 115—116°, Sdp.$_{762}$ = 220° unter Zersetzung, $[\alpha]_D = -6° 35'$. Für Linalylacetat aus Lavendel- bzw. Bergamottöl wurde erhalten: d = 0,912—0,916. — Das Linalylacetat zersetzt sich schon bei der Destillation mit Wasserdämpfen; vgl. Sch. u. Co. (Sch. **1893**, I, 20), welche zeigten, daß Bergamottöl von 40 % Linalylacetat nach dem Destillieren mit Wasserdampf nur noch 22 % Ester enthält; die sonstigen Eigenschaften sind jene der beiden Komponenten, der Essigsäure und des Linalools. Besonders ist der leichte Übergang des Linalools in Geraniol und Terpineol, bei den Versuchen die Ester darzustellen, zu berücksichtigen.

Zur **Identifizierung** wendet man am besten die fraktionierte Destillation an, bestimmt alsdann die physikalischen Daten, verseift und identifiziert die Essigsäure und das Linalool, letzteres durch das bei 65° schmelzende Phenylurethan und durch seine Überführung in Citral.

Die **Konstitution** des Linalylacetats ergibt sich aus jener seiner Komponenten. Als Reaktion auf Linalylacetat gibt Burgess (The Analyst **25**, 265 und C. **1900**, II, 1164) eine Lösung von 10 g Mercurisulfat in 25 %iger H_2SO_4 zu 100 ccm usw. an, hiermit tritt eine schöne Violettfärbung auf, bleibend und an Tiefe zunehmend.

Sowohl der Nachweis des Linalylacetats, als auch seine Synthese, sowie die Erschließung der chemischen Konstitution fallen in die letzten 15 Jahre und sind mit der Geschichte sowohl des Linalools, als auch der übrigen olefinischen Kampferarten eng verknüpft.

---

b) Acetate cyklisch-hydrierter Alkohole.

Bei dem Vorkommen der Acetate aliphatischer Alkohole bemerkten wir, daß sie gewöhnlich mit den zugehörigen Alkoholen gemeinsam auftreten. Dieselbe Erscheinung nehmen wir bei den Acetaten cyklisch-hydrierter Alkohole wahr. Menthol, Borneol, Tanacetylalkohol, Terpineol, Sabinol, Kessylalkohol usw. kommen in ätherischen Ölen frei, aber auch zusammen mit ihren Estern, namentlich den Acetaten, vor; verschieden ist allerdings das prozentische Verhältnis der Alkohole zu den Estern in den einzelnen Ölen, bald überwiegt der Alkohol, bald der Ester. Genau so wie diese Alkohole, so sind auch die Ester über das ganze Pflanzenreich verbreitet, wir werden sehen, daß bei den einzelnen Estern bald die eine, bald die andere Pflanzenfamilie bevorzugt erscheint. Die Abscheidung auch dieser Ester aus den ätherischen Ölen erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation. Ihre Synthese ist analog jener der Acetate aliphatischer Alkohole. Während es sich bei letzteren gewöhnlich um primäre handelte, haben wir es bei den Acetaten der Alkohole der cyklisch-hydrierten Reihe besonders mit sekundären zu tun, selten, wie beim Terpineol, mit tertiären. Die Esterifizierung erfolgt am besten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Natriumacetat oder ev. durch Kochen mit Acetylchlorid. Auch hierbei spalten z. B. die tertiären Terpineole ebenso wie Linalool leicht Wasser ab, so daß die Umwandlung in die Acetate keine vollkommene ist.

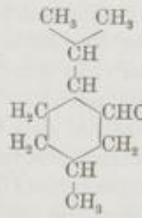
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Acetate der cyklisch-hydrierten Alkohole sind mut. mut. ähnlich jenen der aliphatischen; Bornylacetat ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, Smp. 29°. Die Siedepunkte liegen um ca. 20° höher als jene der Alkohole. Die chemischen Eigenschaften richten sich nach den Alkoholen, welche wir ausführlich in der cyklisch-hydrierten Reihe besprechen werden. Die Identifizierung erfolgt

nach fraktionierter Destillation durch Bestimmung der physikalischen Konstanten, ferner nach Verseifung durch genaue Charakterisierung der entstandenen Alkohole. Aus der Konstitution der letzteren ergibt sich alsdann auch die Konstitution der Acetate.

Vielfach finden die Ester in der Parfümerie Verwendung; ihr Geruch ist für einzelne ätherische Öle charakteristisch, so z. B. besitzt das Bornylacetat den charakteristischen Geruch des Tannenduftes. Geschichtlich betrachtet sind die Acetate der cyklisch-hydrierten Alkohole ebenfalls hauptsächlich erst in den letzten 15 Jahren aufgefunden und in ihrer Konstitution erschlossen worden, wie dies auch von den Alkoholen gilt, welche an ihrer Zusammensetzung beteiligt sind. Wegen der leichten Zersetzlichkeit bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, da der Siedepunkt über ca. 225° liegt, und wegen ihres in den Ölen in prozentischer Hinsicht zurücktretenden Vorkommens sind die Ester früher vielfach übersehen worden. Erst die Vervollkommnung der Vakuumdestillation, sowie die verbesserten technischen Anlagen zur vollkommenen Abscheidung der Ester bei der Wasserdampfdestillation der Pflanzenteile lehrten auch diese Acetate besser kennen.

α) Acetate gesättigter monocyklischer Alkohole.

109. Menthylacetat

$C_{12}H_{22}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Menthylacetat findet sich, wie das freie Menthol, im Pfefferminzöl (*Mentha piperita*); die Pfefferminze umfaßt eine Anzahl in ihrem Typus wenig beständiger Menthaarten, Abarten und Varietäten. Schon aus diesem Grunde ergibt sich, daß die aus diesen Pflanzen gewonnenen Öle verschieden zusammengesetzt sind, namentlich in prozentischer Beziehung. Hinzu kommt, daß der Standort einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Öles sowohl qualitativ, als auch quantitativ ausübt. Wir erkennen demnach, daß die geringe Stabilität in den einzelnen Typen der Pflanze mit der geringen Stabilität in der Erzeugung bestimmter chemischer Verbindungen zusammenfällt.

Der wichtigste Bestandteil der Pfefferminzöle ist das Menthol, welches sich in der Kälte abscheidet; der Gehalt an diesem Alkohol liegt von ca. 36 bis zuweilen über 50%; außerdem finden sich in dem Öl Kohlenwasserstoffe, das Keton Menthon und die Ester des Menthols mit der Essig-

und Ameisensäure. Man gewinnt das Acetat aus dem Pfefferminzöl durch fraktionierte Destillation, indem man die zwischen 220—230° übergehenden Anteile gesondert auffängt. Mit der Zusammensetzung des französischen Pfefferminzöls beschäftigte sich CHARABOT (Bl. III, **19**, 117). Er fand an verschiedenen Ölen im Vergleich zu japanischem, amerikanischem und englischem

	d_{18}	$\alpha_{D_{18}}$	Estergeh.	Menthol (Gesamtmenge)	Menthon
Franz. Öl:	0,918 bis 0,921	−5° 54′ bis 7° 6′	7,1 bis 10,0 %	43,7 bis 46,0 %	8,8 bis 9,0 %
Japan. Öl:	0,895 „ 0,905	−26 „ 37°	3 „ 7 %	60 „ 77 %	—
Amerik. Öl:	0,91 „ 0,92	−25 „ 33°	4 „ 15 %	45 „ 60 %	3 „ 12 %
Engl. Öl:	0,9 „ 0,91	−22 „ 31°	4 „ 8 %	58 „ 67 %	9 „ 12 %

CHARABOT und HÉBERT (C. r. **136**, 1009 und Bl. III, **29**, 612 und 698) untersuchten den Einfluß von Mineralsalzen auf den Gehalt der Pflanzen an flüchtigen Säuren. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Salze den Gehalt der Pflanzen an flüchtigen Säuren erhöhen, der Gehalt an esterifizierten und freien Säuren bleibt ziemlich der gleiche; ferner finden sie (C. r. **136**, 1678), daß durch Zufuhr von Chlorammonium die Entwicklung der Riechkörper wesentlich erhöht wird, auch Mangankalium- und Ammoniumsulfat scheinen in dieser Hinsicht günstig zu wirken, während Chlornatrium und Chlorkalium indifferent sein dürften. Über italienisches Pfefferminzöl berichtet ZAY (Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 816 und C. **1903**, I, 331); er findet $d_{15} = 0{,}916$ bis 0,9256, $\alpha_{D_{16}} = -2°34'$ bis $-10°41'$, $n_{D_{16}} = 1{,}467$ bis 1,468, Estermenthol 6,01—9,72 %, Gesamtmenthol 45,0—58,6 %, freies Menthol 38,99—51,5 %. SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 63) finden $d_{15} = 0{,}9122$ bis 0,916 $\alpha_D = -12°34'$ bis $-16°21'$, $n_D = 1{,}46733$—1,46783, Estermenthol 7,89—9,87 %, Gesamtmenthol 50,95—53,07 %, freies Menthol 41,08—44,61 %.

POWER und KLEBER (Ar. **232** [1894], 639) fraktionieren amerikanisches Pfefferminzöl, verseifen, führen die Säuren in ihre Äthylester über und erhalten zwei Ester, einen vom Sdp. 74—76°, also Essigsäureester, und einen solchen vom Sdp. 134—136°, Valeriansäureester.

Synthetisch läßt sich das Menthylacetat gewinnen, indem man Menthol mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflußkühler kocht.

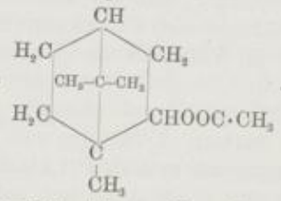
Eig. des Menthylacetats. KISHNER (Ж. **27**, 480) gibt an: Sdp. 227—228°, $d_{20/4} = 0{,}925$, $[\alpha]_D = -79{,}26°$. TSCHUGAEFF (B. **31**, 364) findet: Sdp.$_{15}$ = 108°, $[\alpha]_D = -79{,}42°$, $d_{20/4} = 0{,}9185$. BERTRAM (D. R. P. 80711): Sdp.$_{10-11}$ = 109°.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß das Menthylacetat synthetisch bereits von OPPENHEIM (A. **120** [1861], 351) erhalten, dagegen in ätherischen Ölen erst in den letzten 15 Jahren konstatiert wurde.

β) Acetate gesättigter bicyklischer Alkohole.

110. Bornylacetat

$C_{12}H_{20}O_2 =$



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Bornylacetat findet sich in einer großen Anzahl von ätherischen Ölen, die aus Coniferen, namentlich deren Nadeln, jungen Zapfen und jungen Zweigenden, gewonnen werden. Diese Öle enthalten im Gegensatz zu jenen, welche aus den Coniferenharzen gewonnen werden, besonders l-Pinen (vgl. unten), l-Limonen, ev. Phellandren und Ester des Borneols, während sich in den sogenannten Terpentinölen hauptsächlich l- bzw. d-Pinen findet. Außer in den Coniferen wird das Bornylacetat in Labiaten und Valerianaceen angetroffen. Sch. u. Co. (Sch. **1892**, II, 21) waren die ersten, welche durch eingehende Untersuchung diese Verhältnisse feststellten; in ihrem Laboratorium fanden Bertram und Walbaum das Bornylacetat. Vgl. ferner Hirschsohn (C. **1892**, II, 793), der ebenfalls auf das Bornylacetat aufmerksam gemacht hatte.

Pinaceae.

B. und W. (Ar. **231** [1893], 290) untersuchen das Edeltannenöl (*Abies pectinata* D. C.); es enthält: l-Pinen, l-Limonen, 4,5 % l-Bornylacetat und Sesquiterpen. — Tannenzapfenöl (*Abies pect.* D. C.) besteht im wesentlichen aus l-Pinen, l-Limonen und ca. 0,5 % l-Bornylacetat. — Canadisches Tannenöl (*Abies canadensis* L.) aus Nadeln und jungen Zweigen hergestellt, enthält: l-Pinen, Sesquiterpen und 36 % l-Bornylacetat. — Fichtennadelöl (*Picea vulgaris* Lk.), aus Nadeln und frischen Zweigen gewonnen, enthält: l-Pinen, l-Phellandren, i-Limonen, Sesquiterpen und 8,3 % l-Bornylacetat. — Latschenkiefernöl (*Pinus Pumilio* Hänke), gewonnen aus den Nadeln und Zweigen der Krummholzföhre, besteht aus: l-Pinen, ev. d-Pinen, l-Phellandren, Sylvestren, Sesquiterpen und 5 % l-Bornylacetat. — Schwedisches Kiefernnadelöl (*Pinus silvestris* L.) enthält: d-Pinen, d-Sylvestren und wahrscheinlich l-Bornylacetat. — Im deutschen Kiefernnadelöl finden wir: d-Pinen, d-Sylvestren, i-Limonen (?), Sesquiterpen und wahrscheinlich l-Bornylacetat. Die Öle aus *Pinus silvestris* enthalten demnach wie die Terpentinöle d-Pinen (vgl. auch Thujaöl, in welchem Wallach [Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1905**, 6—12] l-Bornylester nachweist).

In dem ätherischen Öl der frischen Nadeln und Zapfen von *Abies balsamea* Miller fand Hunkel (Am. Journ. of Pharm. **67**, 9) ebenfalls l-Bornylacetat. — Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 74) destillierten zweijährige Zapfen der Rottanne und bestimmten den Bornylacetatgehalt zu 2,8 %. — Umney (Pharm. Journ. **55** [1895], 161) destilliert junge Nadeln und Zweige von *Pinus silvestris*, und erhielt ein Öl, welches merkwürdigerweise

links drehte; Gehalt an l-Bornylacetat = 3,5%. — KREMERS (Pharm. Rundsch. **13** [1895], 135) fand in dem Öl aus den Zapfen und Zweigen von *Picea nigra* 48,85% l-Bornylacetat. — SCH. u. Co. (SCH. **1896**, II, 75) bringen weitere Mitteilungen über die Fichtennadelöle: Latschenkiefernöl aus Zweigenden = 7,9% Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus dem Holz der Zweigenden = 9,1% Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus einer anderen Quelle = 5,4% l-Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus einjährigen Zapfen = 2,5% l-Bornylacetat. Kiefernnadelöl, ebenfalls wieder rechtsdrehend, = 3,2% l-Bornylacetat, sibirisches Fichtennadelöl (*Abies sibirica*) enthält 51,1% Ester, und zwar l-Bornylacetat und vermutlich auch Terpenylacetat. HIRSCHSOHN (Pharm. Z. für Rußl. **1892**, Nr. 30, 593) fand gleichzeitig mit den ersten Untersuchungen von SCH. u. Co. in dieser Pinacee l-Bornylacetat in beträchtlicher Menge. — HUNKEL konstatierte in einem Hemlock- oder Sprucetannenöl (*Abies canadensis* Michx.) noch mehr Bornylacetat (51,5—52,0%) als BERTRAM und WALBAUM.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß GOLUBEFF (C. **1888**, 1622) eine Fraktion eines hierher gehörenden Öles untersuchte, die bei 230° siedete und eine feste Substanz ausschied, welche ev. Bornylacetat gewesen sein dürfte.

Schließlich beschäftigten sich SCH. u. Co. (SCH. **1897**, II, 66) mit dem Lärchennadelöl (*Larix europaea* D. C.), welches 6,53% verestertes Borneol enthält.

Hamamelidaceae.

Liquidambar styraciflum L. liefert amerikanischen Storax. Verschieden von den flüchtigen Bestandteilen des letzteren war ein ätherisches Öl, welches aus den Blättern dieses Baumes zu 0,085% gewonnen wurde (SCH. **1898**, I, 58); das Öl war im Geruch dem der Edeltanne ähnlich, es enthält anscheinend neben Terpenen Borneol und Bornylacetat.

Labiatae.

Das Ol von *Satureja Thymbra* L. weist nach SCH. u. Co. (SCH. **1889**, II, 55) Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat auf.

Gleichzeitig wurde von SCH. u. Co. das Öl von *Thymus capitatus* Lk., ebenfalls aus Spanien stammend, untersucht; es enthält Pinen, Cymol Dipenten und Bornylacetat.

Das canadische Goldrutenöl (*Solidago canadensis*) wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1897**, I, 53) einer Untersuchung unterworfen; es bestand zu 85% aus Terpenen, hauptsächlich Pinen, neben etwas Phellandren und Dipenten, ev. auch Limonen. Außerdem enthalten die höher siedenden Anteile 9,2% Borneol, wovon 3,4% Acetat sind, auch findet sich Cadinen. Mit Recht betonen SCH. u. Co. die auffallende Ähnlichkeit dieses Öles, welches aus einer Labiate gewonnen ist, mit Ölen aus Pinaceen.

Valerianaceae.

Im Baldrianöl (*Valeriana offic.*) finden wir Ester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure, und zwar 9,5% Bornylvalerianat nach GEROCK (Journ. d. Pharm. für Els.-Lothr. **19** [1892], 82) und je 1% des Borneolesters der übrigen drei Säuren; vgl. vorher BRUYLANTS (B. **11** [1878], 452).

Auch in dem japanischen Baldrianwurzelöl, Kessowurzelöl (*Val. offic.* L. *var. angustifol.* Miqu.), fanden BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. **228** [1890], 483) Bornylacetat.

Compositae.

Inula graveolens L. Desf. liefert bei der Wasserdampfdestillation ein braunes, grünlich fluoreszierendes Öl (SCH. **1905**, I, 83), $d_{15} = 0{,}9754$, $\alpha_D = -36^0 40'$, S.Z. 8,45, E.Z. 161,3, E.Z. nach Acetylierung 239,38; auf Zusatz von 70%igem Alkohol findet starke Paraffinausscheidung statt, enthält dem Geruch nach Bornylacetat. —

Physik. und chem. Eig. des Bornylacetats. Das Bornylacetat, welches den Tannenduft κατ' ἐξοχήν ausmacht, läßt sich aus aufgeführten ätherischen Ölen gewinnen, oder man kann es auch synthetisch darstellen. Die Synthese ist durch Kochen des Borneols mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid zu bewirken. Wir werden später das Borneol als optisch aktiv kennen lernen, demnach müssen wir auch d-, l- oder i-Bornylacetat erhalten, je nachdem das Borneol, von dem wir ausgehen, optisch aktiv ist oder nicht. In der Natur findet sich das l-Bornylacetat. MONTGOLFIER (A. ch. V **14**, 50) stellt das Bornylacetat durch Erhitzen von 3 Teilen Borneol und 2 Teilen Essigsäureanhydrid auf 150° her. Bei der Herstellung des Bornylacetats muß man darauf achten, daß sich das Borneol während derselben nicht ev. in Isoborneol umlagert, so daß zum Teil Isobornylacetat entsteht. Das dem Borneol entsprechende Chlorid ist der sog. künstliche Kampfer, das Pinenhydrochlorid. Dieses läßt sich mit Silberacetat usw. nicht umsetzen (WAGNER, BRICKNER, B. **32**, 2310); das sog. Bornylchlorid ist hauptsächlich Isobornylchlorid, der aus ihm mit Silberacetat gewonnene Ester (KACHLER, SPITZER, A. **200**, 352) ist demnach Isobornylacetat. — Schmelzpunkt des Bornylacetats 29° (BERTRAM und WALBAUM, J. pr. II, **49**, 7), $Sdp._{15} = 106—107°$, $d_{15} = 0{,}991$, bleibt lange flüssig; $Sdp._{10-11} = 96°$ (BERTRAM, D.R.P. 80711). Das l-Bornylacetat erhielt TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775) aus l-Borneol und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, $Sdp._{15} = 107°$, $[\alpha]_D = -44{,}40°$, $d_{20/4} = 0{,}9855$. — MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **134**, 609 und **136** [1902], 238 und Bl. III, **27** [1902], 593 und Bl. III, **27**, 683) untersuchten die Ester des Borneols in bezug auf ihr Drehungsvermögen; sie fanden für das Acetat: Sdp. = 223°, $[\alpha]_D = -45{,}61°$.

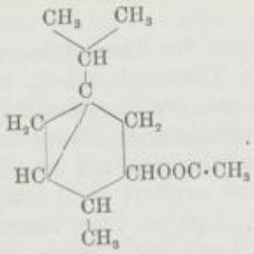
Die chemischen Eigenschaften des Bornylacetats ergeben sich aus denen des Borneols und der Essigsäure.

Die **Identifizierung des Bornylacetats** erfolgt durch fraktionierte Destillation; die zwischen 220 und 230° übergehenden Anteile kühlt man ab und impft sie ev. mit kristallinischen Bornylacetat. Erhält man nicht Kristalle vom Smp. 29°, so verseift man: Borneol schmilzt bei 204°, Isoborneol dagegen bei 212°.

Geschichtlich ist das Bornylacetat eins der am längsten bekannten Acetate der cyklisch-hydrierten Reihe. Bereits MONTGOLFIER stellte es dar. Über die Acetate aus Pinen, Kampfen usw. vgl. diese Kohlenwasserstoffe. In einem ätherischen Öl dürfte BRUYLANTS (B. **11**, 456) zuerst das Bornylacetat im Jahre 1878 scharf nachgewiesen haben. In späteren Jahren folgen alsdann die Nachweise des Bornylacetats in Coniferenölen usw.

111. Tanacetylacetat

$C_{12}H_{20}O_2 =$



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Außer dem Borneol kennen wir nur noch einen einzigen gesättigten bicyklischen Terpenalkohol, den Tanacetylalkohol, der zuerst von SEMMLER (B. **25**, 3344) künstlich durch Reduktion aus dem Tanaceton (s. d.) dargestellt wurde. Das Tanacetylacetat findet sich in denjenigen Ölen, in denen der Tanacetylalkohol bzw. das zugehörige Keton $C_{10}H_{16}O$ vorkommen. Es ist auch wiederum an diesem Beispiele zu erkennen, daß der Ester, der Alkohol und das Keton in bezug auf ihr Vorkommen in der Natur im engen Zusammenhange stehen.

Zur Abscheidung des Tanacetylacetats fraktioniert man am besten die Rohöle und fängt die um 220° übergehenden Anteile gesondert auf. SCH. u. Co. (SCH. **1897**, I, 51) untersuchten das Wermutöl (*Artemisia Absinthium* L.). SEMMLER hatte in diesem Öl Tanaceton festgestellt; SCH. u. Co. fanden außerdem Tanacetylacetat und Tanacetylisovalerianat, auf ersteres umgerechnet ergaben sich 17,6% Tanacetylacetat; da im ganzen 24,2% Tanacetylalkohol ermittelt wurden, so muß letzterer auch noch im freien Zustande vorhanden sein; außerdem wurden Cadinen, sowie Palmitinsäure und ein blaues Öl aufgefunden. — CHARABOT (C. r. **130**, 923 und Bl. III, **23**, 474) untersuchte zwei Wermutöle, welche in verschiedenen Entwicklungsperioden der Pflanze gewonnen waren.

	d_{24}	Estergeh.	Tanacetylalkohol			Tanaceton
			gebunden	frei	total	
Nr. 1.	0,9307	9,7%	7,6%	9,0%	16,6%	43,1%
Nr. 2.	0,9253	13,1%	10,3%	9,2%	19,5%	35,0%

In der Periode der lebhaften Vegetation nehmen daher die Ester beträchtlich zu, ferner wandelt sich das Tanaceton ev. teilweise in Tanacetylalkohol um, so daß analoge Verhältnisse eintreten wie besonders beim Pfefferminzöl.

GRIMAL (Bl. III, **31** [1904], 694) untersucht das ätherische Öl aus frischem, nicht blühendem Kraute der *Artemisia herba alba* Asso; er gewinnt 0,3% Öl, $d_{15} = 0{,}9456$, $n_D = 1{,}47274$, $[\alpha]_{D20} = -15°30'$; dieses enthält einen Ester, der auf $CH_3COOC_{10}H_{17}$ berechnet einen Estergehalt von 31,15% ergibt, ferner freien Alkohol 12,65%. Es wurde l-Kampfen, Cineol und Kampfer nachgewiesen, in den höheren Fraktionen eine geringe Menge eines Alkohols; aus der Verseifungslauge wurde ein Fettsäure-

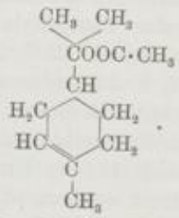
gemisch erhalten, welches wahrscheinlich auch Capryl- und Caprinsäure aufweist. Es ist anzunehmen, daß obige Ester ev. auch Tanacetylacetat enthalten.

Die Identifizierung des Tanacetylacetats erfolgt durch Verseifung zu Essigsäure und zum Tanacetylalkohol; letzterer ist mit Chromsäure zu Tanaceton zu oxydieren, dessen Oxim, Smp. 52°, charakteristisch ist (vgl. jedoch über die verschiedenen Tanacetone dieses Keton selbst). Das Tanacetylacetat kann sehr leicht mit dem Sabinolacetat verwechselt werden, jedoch liefert letzteres oxydiert nicht Tanaceton. Außerdem hat Sabinol die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$. — Das Tanacetylacetat gehört in bezug auf Darstellung und Nachweis der Chemie der letzten 10 Jahre an.

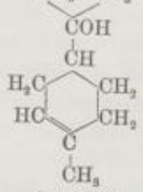
γ) Acetat eines monocyklischen ungesättigten Alkohols mit einer doppelten Bindung.

112. Terpinylacetat

$C_{12}H_{20}O_2$ =

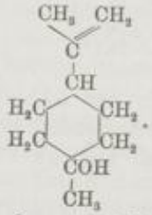


Vorkommen, Isolierung und Synthese. Während im Bornyl- und Tanacetylacetat gesättigte Alkohole mit zwei Ringen enthalten sind, liegt dem Terpinylacetat ein monocyklischer, einfach ungesättigter Alkohol zugrunde. Wir haben es im wesentlichen mit zwei Terpineolen zu tun, die sich von dem Glykol Terpin, bzw. von dem Kohlenwasserstoff Limonen ableiten und folgende Konstitution haben:



Smp. 35°

oder



Smp. 32—33°

Wir dürfen wohl annehmen, daß Ester beider Alkohole in der Natur vorkommen, obwohl es bisher erst gelungen ist, jene des Alkohols vom Smp. 35° mit aller Schärfe nachzuweisen. Die Geschichte des Terpineols Smp. 35° (vgl. dasselbe) reicht weit zurück. Zuerst hat man es, wenn auch in Gemischen, durch Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat erhalten;

DEVILLE (A. **71** [1849], 351), BERTHELOT, LIST, TILDEN, FLAWITZKI und WALLACH haben das Terpineol mehr oder weniger rein in den Händen gehabt. Aber erst französischen Forschern gelang es, diesen Alkohol in absolut reinem Zustande durch Kristallisation zu erhalten (BOUCHARDAT, VOIRY, A. ch. VI, **11**, 563 und J. **1887**, 1474; LAFONT, A. ch. VI, **18**, 394); es ist dies das Terpineol vom Smp. 35°. Daß dieses Terpineol so schwer kristallisierte, lag zweifellos zum Teil an der Anwesenheit des zweiten Terpineols vom Smp. 32—33°; letzteres ist inaktiv; es wurde von STEPHAN und HELLE (B. **35**, 2148) zuerst isoliert.

Das Acetat des Terpineols vom Smp. 35° kommt, wie der Alkohol selbst, in optisch verschiedenen Modifikationen vor. Das Rechtsacetat wurde von BOUCHARDAT und LAFONT (A. ch. VI, **16**, 244) bei 64stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Teil l-Pinen mit 2 Teilen Essigsäure in geringer Menge neben zwei linksdrehenden Acetaten erhalten. — Ferner läßt sich Terpinylacetat aus dem Pinen in wenigen Stunden durch Einwirkung von Eisessig bei 30—40° in Gegenwart von etwas anorganischer Säure (BERTRAM, D. R. P. 67255) oder $ZnCl_2$ (ERTSCHIKOWSKY, Ref. Bl. III, **16** [1896] 1584) herstellen. Auch das Limonen und alle Terpene, welche sich dabei in Limonen umwandeln lassen, geben bei analoger Behandlung Terpinylacetat. — Auch vom Kampfertypus aus kommt man zum Terpinylacetat, indem man nach WAGNER und BRICKNER (B. **32**, 2313) Silberacetat auf Pinenhydrojodid einwirken läßt (vgl. dagegen KONDAKOW bei Terpineol).

Auch aus den Alkoholen läßt sich Terpinylacetat gewinnen. Terpineol selbst geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, wenn auch nicht quantitativ, in Terpinylacetat über; ebenso bildet sich letzteres nach dem BERTRAMschen Verfahren aus Terpineol, Eisessig und anorg. Säure oder nach KONDAKOW mit $ZnCl_2$. Aus dem Geraniol entsteht durch Eisessig-Schwefelsäure nach STEPHAN (J. pr. II, **60**, 244) das Terpinylacetat neben Geranylacetat; auch bildet es sich in analoger Weise aus dem Linalool.

Da das Terpineol in den ätherischen Ölen sehr verbreitet ist, so ist anzunehmen, daß sich seine Ester, namentlich das Acetat und Isovalerianat vielfach in ihnen finden werden, da die Ester dieser beiden Säuren von allen am meisten in der Natur vertreten sind. Es ist jedoch nicht leicht das Terpineol als solches nachzuweisen. Aus diesem Grunde konnte bisher auch das Terpinylacetat nicht allzu häufig konstatiert werden. Am besten gewinnt man den Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum; unter gewöhnlichem Druck siedet er ungefähr bei 235—240°, aber nicht unzersetzt. Sein Vorkommen in den Ölen, die Stammpflanzen nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet, gestaltet sich folgendermaßen.

Pinaceae.

In einigen Fichtennadelölen tritt neben dem Bornylacetat auch das Terpinylacetat auf, so ev. im sibirischen Fichtennadelöl (*Abies sibirica*) (SCH. **1896**, II, 77). — Auch im deutschen Kiefernnadelöl (*Pinus silvestris*) dürfte sich ev. Terpinylacetat finden (BERTRAM und WALBAUM, Ar. **231**, 300). — Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) wiesen SCH. u. Co. (Sch. **1904**,

I, 34) Ester der Essigsäure und Valeriansäure nach, welche Säuren unter anderem an Terpineol gebunden sind; im ganzen konnten 8 % Ester konstatiert werden, die vielleicht auf Sabinol, einen anderen Terpenalkohol, (Geraniol, Citronellol [?]), bestimmt aber auch auf Terpineol entfallen.

Zingiberaceae.

Im Jahre 1897 konnten Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 8) aus dem Malabar-Cardamomenöl (*Elettaria Cardamomum* White et Maton) durch Verseifung Essigsäure und Terpineol erhalten; das letztere schmolz bei 35 bis 37° und war im Gegensatz zu dem aus dem Cajeputöl erhaltenen inaktiven optisch stark aktiv. Der Drehungswinkel (100 mm) wurde mit dem im geschmolzenen Zustande befindlichen Körper bei 21° bestimmt und betrug +83°31′ (auch im Liebstocköl, dessen Terpineol $\alpha_D = +79°18'$ aufweist, dürfte sich das Acetat finden). Das Terpineol wurde durch seinen Schmelzpunkt, ferner durch das Dipentendijodhydrat vom Smp. 78 bis 79°, durch das Phenylurethan vom Smp. 112—113°, durch das Nitrosochlorid und durch das aus letzterem dargestellte Nitrolpiperidid vom Smp. 151—152° charakterisiert. — Auch im Ceylon-Cardamomenöl findet sich das Terpinylacetat (vgl. G. u. H. S. 410).

Myrtaceae.

Im Cajeputöl (*Melaleuca* spec.) wird das Terpineol vom Smp. 35° sowohl im freien Zustande, als auch als Acetat angetroffen (Voiry, C. r. **106** [1888], 1538; Bl. II, **50** [1888], 108; Journ. de Pharm. V, **18** [1888], 149 und Sch. **1892**, I, 7).

In den Eucalyptusölen kommt wahrscheinlich ebenfalls Terpinylacetat (vgl. Bl. II, **50** [1888], 106) vor; es konnte essig-, butter- und baldriansaurer Alkohol nachgewiesen werden, der ev. Terpineol ist.

Im Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.) sind Spuren von Essig- und Buttersäureestern vorhanden, deren Säuren ev. an Terpineol gebunden sind, da ca. 30 % kristallisiertes Terpineol und dessen Valeriansäureester darin vorkommen (G. u. H., S. 686).

Labiatae.

Auch im Majoranöl dürfte sich Terpinylacetat finden (W. Biltz, Diss. Greifswald **1898**). —

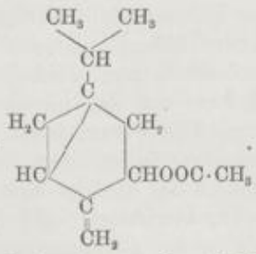
Physik. und chem. Eig. Das Acetat des Terpineols vom Smp. 35° ist flüssig und zeigt je nach dem Ausgangsmaterial, wenn es auf synthetischem Wege erhalten wurde, oder wenn es aus Ölen abgeschieden wurde, verschiedene Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl, indem es bald rechts bald links dreht oder inaktiv ist. Nach Bouchardat und Lafont (A. ch. VI, **16**, 244) siedet es unter 10 mm Druck bei 110—115°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 220°, sich jedoch teilweise in Essigsäure und i-Limonen spaltend, $d_{18} = 0{,}957$. Nach Bertram (Frdl. **IV**, 1307): $Sdp._{10-11} = 105-110°$.

Der **Identifizierung** des Terpinylacetats muß sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum vorausgehen, indem man bei 10 mm Druck die zwischen 110 und 120° übergehenden Anteile auffängt. Es werden die physikalischen

Daten bestimmt, alsdann verseift man. Wird das Terpineol nicht fest, so sucht man es durch das bei 112—113° schmelzende Phenylurethan, durch das Dipentendijodhydrat vom Smp. 78—79° und durch das aus dem Nitrosochlorid gewonnene Nitrolpiperidid vom Smp. 151—152° zu identifizieren. Die Konstitution ergibt sich aus jener des Terpineols. Die Geschichte des Terpinylacetats gehört den letzten 20 Jahren an und ist eng mit jener des Terpineols verknüpft. Nachdem es einmal gelungen war, letzteres kristallisiert zu erhalten und die Untersuchungen WALLACHS die angegebenen schön kristallisierten Produkte ergeben hatten, konnte man auch das Terpinylacetat leicht in ätherischen Ölen konstatieren.

δ) Acetat eines bicyklischen Alkohols mit einer doppelten Bindung.

113. Sabinolacetat

$C_{12}H_{18}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Sabinol steht im engen Zusammenhange mit dem Tanaceton, in welches es durch Destillation über Zinkstaub übergeführt werden kann, eine eigentümliche Umlagerung eines α,β-ungesättigten Alkohols in ein gesättigtes Keton. Das Sabinol und das Tanaceton bilden einen eigenen Typus, der sich durch physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnet und der auch im Sabinolacetat zutage tritt. Es findet sich das Sabinolacetat besonders in demjenigen Öl, welches auch freies Sabinol und den Kohlenwasserstoff Sabinen, ein nahe verwandtes Terpen, enthält. Es sind diese Verbindungen bisher hauptsächlich im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.) aufgefunden worden. In der Heilkunde spielte der Sadebaum bereits bei den Römern eine Rolle. Karl d. Gr. sorgte für die Kultur dieses Strauches. Über das destillierte Öl haben wir die erste Aufzeichnung in der Taxordnung der Stadt Frankfurt a. M. aus dem Jahre 1587.

Zur Wasserdampfdestillation werden die Blätter und Zweigenden des Sadebaums benutzt, welche 4—5% Öl liefern. Obwohl das letztere sehr lange bekannt ist, blieb seine chemische Untersuchung doch bis in die neueste Zeit unausgeführt. WALLACH (A. **238** [1887], 82) wies in dem Öl Cadinen nach. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 40) zeigten, daß das Sadebaumöl z. T. aus dem Essigester eines Alkohols besteht, außerdem wurden Ester hochsiedender Säuren aufgefunden. Die quantitative Verseifung zeigte, daß

die Menge des im Sadebaumöl enthaltenen Esters 40,2 % beträgt; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte der Estergehalt auf 54,25 % erhöht werden, also muß der Alkohol auch im freien Zustande vorkommen. Über die Natur des letzteren werden keine weiteren Angaben gemacht. FROMM (B. **31** [1898] 2025) wies nach, daß dieser Alkohol die Formel $C_{10}H_{16}O$ hat, und gab ihm den Namen Sabinol; in einer späteren Abhandlung (B. **33**, 1192) erfolgen weitere Mitteilungen FROMMS, indem er unter anderem eine Methylengruppe in Betracht zieht. SEMMLER (B. **33**, 1459) erbringt den Beweis, daß das Sabinol zu den Pseudoterpenalkoholen gehört, welche die Methylengruppe mit doppelter Bindung an den Kern gebunden enthalten. — Das Sabinolacetat läßt sich wie üblich durch Kochen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewinnen; jedoch findet hierbei teilweise Wasserabspaltung statt, wobei das Sabinol $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergeht, eine Umwandlung, welche aus vielen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ durch Säuren mit großer Leichtigkeit bewirkt werden kann.

Eig. des Sabinolacetats. Das Sabinolacetat siedet nach FROMM bei ca. 222—224°. Das Volumgewicht dürfte $d_{20} = 0{,}970$ betragen, auch der Siedepunkt dürfte etwas höher, und zwar bei ca. 225—230° liegen. Dem Nachweis des Sabinolacetats muß wiederholte Fraktionierung, am besten im Vakuum, voraufgehen; von den physikalischen Konstanten ist das hohe Volumgewicht wichtig. Die weitere Identifizierung erfolgt durch die Überführung in das Tanaceton, indem man Sabinol mit Zinkstaub destilliert. Für das letztere selbst ist das niedrige Volumgewicht $d_{20} = 0{,}915$ sowie sein Oxim vom Smp. 52° charakteristisch (vgl. jedoch Tanaceton). Auch die Überführung des Sabinols in die α-Tanacetogendicarbonsäure vom Smp. 142° eignet sich zum weiteren Nachweis dieses Alkohols. — Außer in dem Sadebaumöl dürfte sich das Sabinolacetat ev. noch im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) finden. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung konnten von SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 34 und **1904**, II, 21) im Cypressenöl nachgewiesen werden: Furfurol, d-Pinen, d-Kampfen, d-Sylvestren, Cymol, ein Keton, Sabinol (?), ein Terpenalkohol (?), d-Terpineol vom Smp. 35° als Ester, Valeriansäure, l-Cadinen, ein Sesquiterpenalkohol, der Cypressenkampfer und ein ladanumartig riechender Körper. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Sabinol darin auch als Acetat vorhanden ist.

Die **Konstitution des Sabinolacetats** ergibt sich aus jener des Sabinols. Sämtliche Untersuchungen über diesen Ester gehören der allerjüngsten Zeit, den letzten 10 Jahren, an; erst die Konstitutionsaufklärung des nahe verwandten Tanacetons ermöglichten es, daß dieser Ester näher untersucht und in seiner Konstitution erkannt werden konnte.

---

114. Pinocarveolacetat

$$C_{12}H_{18}O_2 = CH_3COO \cdot C_{10}H_{15}.$$

Im Öl von *Eucalyptus Globulus* (SCH. **1904**, II, 28 und H. u. G. S. **692**) findet sich ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ an Essigsäure gebunden. WALLACH

(C. **1905**, II, 674) weist nach, daß dieser Alkohol Pinocarveol ist, Sdp.$_{12}$ = 92°, d_{20} = 0,9745, $n_{D_{20}}$ = 1,49630, $[\alpha]_D$ = −52°,45 in 12,75iger ätherischer Lösung; durch Oxydation des Pinocarveols wurde ein Keton $C_{10}H_{14}O$ erhalten, dessen Oxim den Siedepunkt 140° bei 20 mm zeigte.

ε) Acetate hochmolekularer cyklisch-hydrierter Alkohole.

---

115. Betulolacetat

$$C_{17}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot COOC_{15}H_{23}.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. v. Soden und Elze (B. **38** [1905], 1636) untersuchten im Jahre 1905 das Birkenknospenöl (*Betula alba*), d_{15} = 0,975, Pol. −2°; S. Z. 2,1, E. Z. 67,2, A. Z. 177,8. Das Öl siedet in der Hauptsache von 265—295°; es enthält wahrscheinlich 47,4% eines freien Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{23}OH$, der Betulol genannt worden ist, und 31,44% von dessen Acetat; außerdem ist ein Paraffin vom Smp. 50° zu ca. 1% vorhanden. Das Betulolacetat wird durch fraktionierte Destillation abgeschieden; auch kann es synthetisch aus dem Betulol gewonnen werden, welches durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ acetyliert wird.

Eig. des Betulolacetats. Sdp.$_4$ = 142—144°, d_{15} = 0,986. Die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus jenen des Betulols; letzteres dürfte, da er mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung verestert wird, ein primärer Alkohol sein und zeigt Ähnlichkeit mit dem Amyrol, dem Sesquiterpenalkohol des westindischen Sandelholzöls. Die Untersuchung und Isolierung dieses Acetats fanden erst im laufenden Jahre statt.

---

116. Kessylacetat

$$C_{16}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot COOC_{14}H_{23}O.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Bertram und Gildemeister gewannen durch fraktionierte Destillation aus dem ätherischen Öl der japanischen Baldrianwurzel (*Valeriana offic.* L. *var. angustifolia* Miqu.) in den höchstsiedenden Anteilen neben blauem Öle den Essigester eines Alkohols $C_{14}H_{24}O_2$, den sie Kessylalkohol nannten (Ar. **228** [1890], 483). Durch Kochen dieses Alkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich das Kessylacetat darstellen.

Eig. des Kessylacetats. Das Kessylacetat bildet ein dickflüssiges, bei −20° nicht festwerdendes Öl, Sdp.$_{15-16}$ = 178—179°, bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°, α_D = −70° 6′. Die sonstigen chemischen Eigenschaften ergeben sich aus jenen des Kessyl-

alkohols, welcher durch Oxydation mit Chromsäure in einen Körper $C_{14}H_{22}O_2$ übergeht (vgl. Kessylalkohol). Die Untersuchung über das Kessylacetat stammt aus dem Jahre 1890.

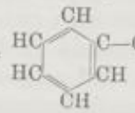
---

c) Acetate von Alkoholen der Benzolreihe.

Sowohl die Acetate der aliphatischen, als auch der cyklisch-hydrierten Alkohole finden sich hauptsächlich in denjenigen Ölen, in welchen auch die freien Alkohole, deren Aldehyde bzw. Ketone, sowie die Kohlenwasserstoffe, welche durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstehen, vorkommen. Das gleiche gilt vielfach von den Acetaten der Benzolalkohole. — Auch in der Benzolreihe finden wir, daß in der Natur besonders Ester der Essig- und Valeriansäure vorkommen, namentlich aber die der ersteren. Jedoch treten die Acetate der aromatischen Alkohole gegen die Acetate der aliphatischen und der cyklisch-hydrierten zurück.

α) Acetate von Benzolalkoholen mit gesättigter Seitenkette.

117. Benzylacetat

$C_9H_{10}O_2$ = 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Benzylacetat ist ein wichtiger Bestandteil vieler ätherischer Öle. Hauptsächlich kommt es im Jasminblütenöl (Hesse und Müller, B. **32**, 565 und 765; Hesse, B. **32**, 2611 und B. **33**, 1585) vor; auch im Jasminblütenextraktöl findet es sich (v. Soden, J. pr. II, **69**, 256). Nach Hesse ist das ätherische Jasminblütenöl zusammengesetzt aus 3,0 % Jasmon $C_{11}H_{16}O$, 2,5 % Indol C_8H_7N, 0,5 % Anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_2N$, 65,0 % Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$, 7,5 % Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$, 6,0 % Benzylalkohol C_7H_8O und 15,5 % Linalool $C_{10}H_{18}O$; dagegen konnte das Jasmal Verleys (C. r. **128**, 314) nicht aufgefunden werden. Vgl. auch Sch. u. Co. (Sch. **1901**, II, 28), welche 1895 Benzylacetat, Benylalkohol und Anthranilsäuremethylester als wesentliche Bestandteile des Jasminblütenöls erkannt hatten. Über Orangenblütenöl vgl. Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **64**, 245 und **66**, 481). — Das Benzylacetat läßt sich durch Kochen des Benzylalkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewinnen. —

Im Ylang-Ylangöl findet sich Benzylacetat (Sch. **1903**, I, 79).

Im Gardeniaöl, dem Öl einer Rubiacee, stellte Parone als Hauptbestandteil das Benzylacetat fest (Boll. Chim. Farm. **41**, 489 und C. **1902**, II, 703).

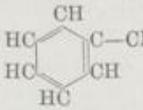
Eig. des Benzylacetats. Sdp. 215,5—216°, $d_{15} = 1{,}062$ (99 % Ester) (Hesse und Müller, B. **32**, 774). H. und M. geben daselbst auch die Trennung und quantitative Abscheidung des Benzylacetats an; die weiteren chem. Eigenschaften dieses Esters ergeben sich aus jenen des Benzylalkohols.

Identifizierung des Benzylacetats erfolgt, indem man zunächst fraktioniert destilliert, die zwischen 210—220° übergehenden Anteile auffängt, von diesen die physikal. Konstanten bestimmt, alsdann verseift; Benzylalkohol hat $Sdp._9 = 88°$, zu seiner Charakterisierung eignet sich vorzüglich das Phenylurethan vom Smp. 77—79°.

Obwohl das Benzylacetat von Cannizzaro (A. **88**, 130) bereits im Jahre 1853 dargestellt wurde, so sind sein Siedepunkt und seine sonstigen physikalischen Eigenschaften erst in letzter Zeit richtiggestellt worden. In den ätherischen Ölen erfolgt der Nachweis ebenfalls erst in dem letzten Jahrzehnt.

---

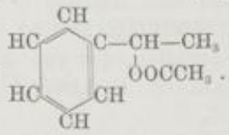
118. Phenylpropylacetat

$C_{11}H_{14}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Hauptbestandteil des chinesischen Zimtöls (Cassiaöls) (*Cinnamomum Cassia* Bl.) ist der Zimtaldehyd, welcher 90 % und darüber betragen kann je nach den Pflanzenteilen, welche destilliert worden sind (Sch. **1892**, II, 12). Außerdem findet sich in dem Öl Essigsäurezimtester, ferner Methyl-o-Cumaraldehyd (Cassiastearopten), außerdem machten Sch. u. Co. (Sch. **1889**, II, 19) die Anwesenheit des Essigsäurephenylpropyläthers wahrscheinlich. — Synthetisch läßt er sich durch Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erhalten.

---

119. Styrolylacetat (Acetat des Methylphenylcarbinols).

$C_{10}H_{12}O_2 =$ 

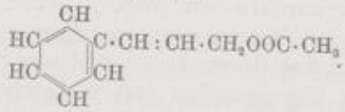
Vorkommen, Isolierung usw. Parone (Boll. Chim. Farm. **41**, 489 und C. **1902**, II, 703) fand im Gardeniaöl (von einer Rubiacee) außer dem Hauptbestandteil Benzylacetat auch Linalool, Linalylacetat, Terpineol und Anthranilsäuremethylester, sowie das Stryrolylacetat; letzteres ist für das Aroma des Gardeniaöls von besonderer Bedeutung.

Das Styrolylacetat siedet bei 217—220° (Thorpe, Z. **1871**, 132). Bei der Verseifung entsteht wenig Methylphenylcarbinol, Sdp. 202—204°, $d = 1{,}013$.

Der Ester wurde von THORPE 1871 dargestellt; er zerfällt bei der Destillation z. T. in Essigsäure und Styrol; auch die Verseifung liefert hauptsächlich Styrol und Metastyrol.

β) Acetate von Benzolalkoholen mit ungesättigten Seitenketten.

120. Cinnamylacetat

$C_{11}H_{12}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Bei der Untersuchung der Bestandteile der Nichtaldehyde im Cassiaöl erhielten SCH. u. Co. (SCH. **1889**, II, 19) als Hauptbestandteil den Essigsäurezimtester. Durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum resultierte eine Fraktion vom $Sdp._{11} = 135$ bis 145°. Der hieraus durch Verseifen gewonnene Zimtalkohol kristallisiert aus Äther in weißen, harten Kristallen, $Sdp._{11} = 137°$.

Die Identifizierung erfolgt am besten zunächst durch Fraktionierung, alsdann durch Verseifung. Der Zimtalkohol schmilzt bei 35°. Die Eigenschaften des Esters folgen aus jenen dieses Alkohols.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß der Ester zuerst 1889 durch SCH. u. Co. gewonnen wurde, sonst ist nichts über ihn bekannt.

---

d) 121. Acetate unbekannter Alkohole.

Es ist von vornherein klar, daß mit den angeführten Acetaten das Vorkommen der Ester der Essigsäure nicht erschöpft ist; in der Tat ist wiederholt beim Verseifen Essigsäure nachgewiesen worden, jedoch hat der Alkohol nicht bestimmt werden können. Hier sei nur erwähnt, daß TARDY im Boldoblätteröl (*Peumus boldus* Mol., eine Monimiacee,) ein Acetat (Journ. Pharm. Chim. VI, **19** [1904], 132), wenn auch nur in geringen Mengen, nachwies. Ferner sind Acetate in verschiedenen Eucalyptusölen aufgefunden worden (SCH. **1904**, II, 28 und H. u. G. S. 692). Im letzteren Falle wurde ein Alkohol erhalten, der von 215—220° siedete, $\alpha_D = -17°$ und $d = 0{,}96$ zeigt. (WALLACH, C. **1905**, II, 674) spricht diesen Alkohol als Pinocarveol an.

Betrachten wir das Vorkommen der Acetate in den ätherischen Ölen im ganzen, so erkennen wir, daß sie in den meisten Fällen prozentisch zurücktreten, zuweilen aber auch wie im Bergamott-, Lavendel- und Jasminblütenöl in größeren Mengen vorkommen; aber stets sind sie für das Aroma des betreffendes Öles von Bedeutung, wenn sie prozentisch auch in geringerer Menge vorkommen.

Propionate.

Stark treten gegen die Acetate die Propionate zurück; ebenso selten, wie sich die freie Propionsäure in den ätherischen Ölen findet, konnten auch ihre Ester nur in vereinzelten Fällen nachgewiesen werden, und zwar ist man bisher nur auf Ester von aliphatischen Alkololen gestoßen, während keine von cyklisch-hydrierten oder Benzolalkoholen bekannt sind. Der Ester kommt jedoch auch hier in Gemeinschaft mit dem freien Alkohol vor.

a) Propionat eines gesättigten Alkohols.

122. Oktylpropionat

$$C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO(CH_2)_7CH_3.$$

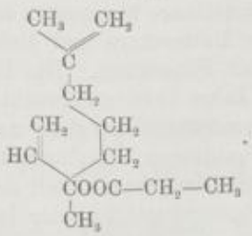
Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1873 fand van Renesse (A. **166**, 80) im Öl der trocknen Früchten des Pastinaks (*Pastinaca sativa* L.) Ester, deren Säuren besonders Buttersäure und Propionsäure waren. Durch fraktionierte Destillation erhielt er einen Hauptanteil vom Sdp. 244—245°. Diese Fraktion wurde verseift, als Alkohol resultierte n-Oktylalkohol, als Säure wurde hauptsächlich n-Buttersäure erhalten, daneben ist jedoch Propionsäure vorhanden, wie die Analyse des Silbersalzes ergab.

Eig. des Oktylpropionats. Sdp. 226,4°, $d_0 = 0{,}8833$ (Gartenmeister, A. **233** [1886], 266), daselbst vgl. auch weitere Eigenschaften.

Das Oktylpropionat ist außer von van Renesse im Jahre 1873 in ätherischen Ölen nicht weiter nachgewiesen worden.

b) Propionat eines ungesättigten Alkohols.

123. Linalylpropionat

$C_{13}H_{22}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45**, 590) untersuchten das Lavendelöl; sie konstatierten außer dem

Linalool auch Ester dieses Alkohols, namentlich das Acetat; außerdem gelang es ihnen nachzuweisen, daß auch Linalylbutyrat vorhanden war. Ferner sagen sie S. 594: „Wahrscheinlich sind auch noch andere Fettsäuren, Propionsäure und Valeriansäure, zugegen. Der Hauptmenge nach ist die Säure des Lavendelöls Essigsäure, alle anderen Säuren sind nur in geringeren Mengen vorhanden. Ameisensäure konnten wir im Gegensatz zu den Angaben Bruylants nicht auffinden.“ B. und W. stellten S. 598 a. a O. das Linalylpropionat synthetisch dar. $Sdp._{10} = 115^0$. Bertram (D.R.P. 80 711) gibt den $Sdp._{10-11} = 115^0$ an; dieses Produkt enthält wahrscheinlich auch Geranyl- und Terpinylpropionat.

Butyrate.

Im Gegensatz zu den Propionaten finden sich in der Natur die Butyrate etwas häufiger. Es treten Butyrate und Isobutyrate auf; leider ist es nicht in allen Fällen gelungen festzustellen, ob die eine oder andere Form vorliegt. Es sind Butyrate sowohl von aliphatischen, als auch von cyklisch-hydrierten Alkoholen konstatiert worden, dagegen nicht von Alkoholen der Benzolreihe.

---

a) n-Butyrate gesättigter aliphatischer Alkohole.

---

124. Äthyl-n-Butyrat

$$C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 .$$

Vorkommen, Isolierung usw. Gutzeit (A. **177**, 344) untersuchte im Jahre 1875 die Früchte von *Heracleum giganteum hort.* in verschiedenen Reifezuständen. Schon Zincke (A. **152**, 1) und Franchimont und Zincke (A. **163** [1872], 193) hatten vorher Heracleumöle untersucht und darin besonders Hexylacetat und Oktylacetat usw. konstatiert. Gutzeit fraktionierte und verseifte die zwischen 130 und 170° übergehenden Anteile, stellte den Äthylalkohol fest, als Säure die Buttersäure; er analysierte das Natriumsalz und setzte die Säure in Freiheit, S. 352 a. a. O. sagt er: „Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen entwickelte das Salz den durchdringenden Geruch der Buttersäure und gleichzeitig zeigten sich Öltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Gegenwart der Buttersäure ist somit erwiesen.“ Im Jahre 1876 untersuchte Möslinger (A. **185**, 26) das Öl von *Heracleum Sphondylium* und fand auch hier wie Gutzeit in den niedrigen siedenden Fraktionen Äthylbutyrat. S. 31 sagt er: „Ich habe nun gefunden, daß der Hauptbestandteil der niedrigen Partien des Öles von *H. Sp.* ebenfalls Buttersäureäthylester ist.“

Eig. des Äthylbutyrats. Sdp. 119,5—120°, $d_{18} = 0{,}8978$.

---

125. Isoamyl-n-Butyrat $C_9H_{18}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 40; **1903**, II, 42 und **1904**, I, 60) untersuchten das französische Lavendelöl. Es gelang ihnen aus den bei 155—172° siedenden Anteilen bei der Verseifung eine Säure zu erhalten, deren Silbersalz auf Buttersäure hinwies. Der in den neutralen Verseifungsprodukten enthaltene Alkohol roch deutlich nach Isoamylalkohol, konnte aber nicht weiter charakterisiert werden.

---

126. n-Hexyl-n-Butyrat

$$C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1872 studierten Franchimont und Zincke das Öl von *Heracleum giganteum* (A. **163**, 193), nachdem Zincke (A. **152**, 1) schon vorher die Gegenwart von Hexylverbindungen darin wahrscheinlich gemacht hatte. F. und Z. sagen a. a. O. S. 194: „Das ätherische Öl jener Umbelliferenfrüchte besteht aus Essigsäureoktyläther und Buttersäurehexyläther.“ Es folgt alsdann der Beweis der Konstitution des Hexylalkohols; „er ist primär, denn er geht in Capronsäure über.“ Aber erst später konnte nachgewiesen werden, daß diese die normale Capronsäure ist (vgl. auch van Renesse, A. **166**, 80).

Ehrenberg untersuchte (Ar. **231**, 345) im Jahre 1893 das ätherische Öl von *Aspidium filix mas.*; er verseifte das Öl, erhielt ein Gemenge von Säuren, von denen er Ag-Salze darstellte; den Alkohol charakterisierte er als Hexylalkohol neben wenig Oktylalkohol; er sagt a. a. O. S. 355: „Aus den vorläufig gewonnenen Anhaltspunkten geht hervor, daß das Filixöl z. T. aus freien Fettsäuren besteht, unter denen die Buttersäure vorherrscht, daß ferner eine Reihe von Estern der Fettsäurereihe von der Buttersäure an aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure des Hexyl- und Oktylalkohols vorhanden sind, und daß außerdem noch augenscheinlich Angehörige der aromatischen Reihe in geringen Mengen nachgewiesen werden können.“

Eig. des n-Hexyl-n-Butyrats. Sdp. 205,1°, $d_0 = 0{,}8825$ (vgl. Gartenmeister, A. **233** [1886], 270).

---

127. n-Oktyl-n-Butyrat

$$C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Auch diesen Ester fand, wie soeben beim Hexylbutyrat erwähnt, im Jahre 1893 Ehrenberg in dem Öl von *Aspidium filix mas.* Mit Sicherheit konnte er die Buttersäure nach-

weisen; den Oktylalkohol trennte er durch fraktionierte Destillation ab und wies ihn durch die Analyse nach. — Schon vorher, im Jahre 1873, hatte VAN RENESSE (A. **166**, 80) diesen Ester im Öl von *Pastinaca sativa* konstatiert; der Forscher stellte fest, daß sich dieses Öl im wesentlichen so fraktionieren ließ, daß der größte Teil zwischen 244—245° überging, daß alsdann das Thermometer schnell bis 295° stieg; vorher und nachher ging wenig über. Er konstatierte für die Hauptfraktion die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_2$ und verseifte letztere mit konzentrierter Kalilösung. Der Alkohol siedete zwischen 196—197° bei 756,2 mm Druck, stimmt somit ganz mit dem Oktylalkohol von ZINCKE (A. **152**, 3) überein. Von der Säure wurden das Natrium-, Silber- und Kalksalz dargestellt; die Säure wurde freigemacht, Sdp.$_{707,4}$ = 164—165°; ihr Kalksalz bildete sternförmig gruppierte Nadeln. Aus dem hohen Siedepunkt der Säure und den Eigenschaften des Kalksalzes muß man schließen, daß n-Buttersäure vorliegt

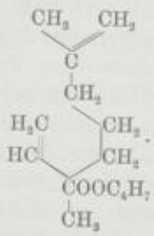
Eig. des n-Oktyl-n-Butyrats. Sdp. 244—245°, $d_0 = 0{,}8752$, $d_{15} = 0{,}8692$, (VAN RENESSE). GARTENMEISTER (A. **233** [1886], 272) fand: Sdp. 242,2°, $d_0 = 0{,}8794$ usw.

---

b) n-Butyrate ungesättigter alipathischer Alkohole mit zwei doppelten Bindungen.

128. Linalyl-n-Butyrat

$C_{14}H_{24}O_2$ =



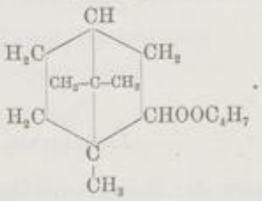
Vorkommen, Isolierung usw. Außer dem Äthyl-, dem Hexyl- und Oktylalkohol finden sich auch ungesättigte Alkohole mit der Buttersäure verestert in den ätherischen Ölen vor; es kommt hier der Alkohol Linalool in Betracht, und zwar tritt auch hier der Ester neben dem freien Alkohol auf. Das Linalylbutyrat wurde von BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590) gelegentlich ihrer Untersuchung des Lavendelöls in letzterem nachgewiesen. Das Lavendelöl wurde verseift; zum Nachweis der Säuren wurden diese mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen abdestilliert. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert usw. Es wurde Essigsäure aufgefunden; die höher destillierenden Säuren, die Fraktion 165—175°, welche in größerer Menge vorhanden war, wurden in ihre Silbersalze übergeführt, wobei sich feine Nadeln von der Zusammensetzung des buttersauren Silbers abschieden. Auch Propionsäure,

Valeriansäure und andere gesättigte Säuren waren vorhanden, hauptsächlich aber Essigsäure. Das Linalool wurde durch Überführung in Citral als solches erkannt; demnach ist im Lavendelöl Linalyl-n-Butyrat vorhanden.

---

c) n-Butyrate cyklisch-hydrierter gesättigter Alkohole.

129. Bornylbutyrat

$C_{14}H_{24}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1892 bringt GEROCK eine ausführliche Arbeit über das Baldrianöl (*Valeriana offic.* L.) (Journ. d. Pharm. f. Els. Lothr. **19** [1892], 82). Das Borneol ist im Öle als Ester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure zugegen, die bei weitem größere Menge des Alkohols ist an letztere gebunden; nach GEROCK enthält das Öl ungefähr 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % des Borneolesters der drei übrigen Säuren.

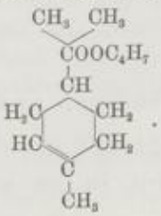
Eig. des Bornylbutyrats. Das Bornylbutyrat kann natürlich in verschiedenen optischen Modifikationen auftreten. BERTRAM findet für Bornylbutyrat (D. R. P. 80711): Sdp.$_{10-11}$ = 120—121°. TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775) für l-Bornylbutyrat: Sdp.$_{15}$ = 128°, $[\alpha]_D = -39{,}15°$, $d_{20/4} = 0{,}9611$. MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **134**, 609) beobachten: Sdp. 246—247°, $[\alpha]_D = -40{,}01°$; daselbst s. auch Weiteres über das Bornylbutyrat. Alle diese Verbindungen sind erst in den letzten 15 Jahren dargestellt und näher aufgeklärt worden. Man achte darauf, daß bei der Darstellung des Bornylbutyrats nicht ev. Isobornylbutyrat beigemengt ist.

Ev. findet sich im Baldrianöl auch noch das Butyrat eines Alkohols $C_{10}H_{20}O_2$ (OLIVIERO, C. r. **117**, 1096 und Bl. III, **11**, 150 und **13**, 917).

---

d) n-Butyrate ungesättigter cyklischer Alkohole.

130. Terpinyl-n-Butyrat

$C_{14}H_{24}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1888 untersuchte VOIRY (Bl. II, **50**, 107) das Eucalyptusöl (*E. Globulus*) und konstatierte in ihm die Anwesenheit von d-Pinen und Cineol. Ferner sagt er: „J'ai ensuite constaté dans les portions voisines (40 mm 140°) la présence des éthers acétique, butyrique et valérianique du terpilénol, que j'ai caractérisé nettement; j'en ai isolé les acides."

Auch im Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.) sind nach SCH. u. Co. (vgl. G. u. H. S. 686) 30 % kristallisiertes Terpineol und dessen Valeriansäureester vorhanden, außerdem Spuren von Essig- und Buttersäureestern.

Isobutyrate.

Neben den Estern der Buttersäure sind auch jene der Isobuttersäure verschiedentlich in ätherischen Ölen konstatiert worden.

a) Isobutyrate gesättigter aliphatischer Alkohole.

131. n-Butylisobutyrat

$$C_8H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 .$$

Vorkommen, Isolierung usw. FITTIG und KÖBIG (A. **195**, 97) untersuchten im Jahre 1879 das Römisch-Kamillenöl (*Anthemis nobilis* L.); vgl. auch FITTIG und KOPP (B. **9**, 1195 und B. **10**, 513). Es wurde festgestellt, daß das Öl aus Estern der Isobutter-, der Angelica- und Tiglinsäure mit dem Isobutyl-, Amyl- und Hexylalkohol besteht. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die Tiglinsäure als solche bereits vorkommt oder erst aus der isomeren Angelicasäure entsteht. Die Anwesenheit des Isobutylisobutyrats glauben F. und K. dadurch bewiesen zu haben, daß sie das bei der Verseifung resultierende Säuregemisch fraktioniert destillierten, Fr. 151—153° wurde analysiert; dem niedrigen Siedepunkt nach kann nur Isobuttersäure vorliegen; das Kalksalz kristallisiert in langen charakteristischen Prismen $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$. Daß Isobuttersäure zugegen ist, kann nicht bezweifelt werden; es hat sich aber herausgestellt (BLAISE, Bl. III, **29** [1903], 327), daß nicht der Isobutylalkohol, sondern n-Butylalkohol vorliegt.

---

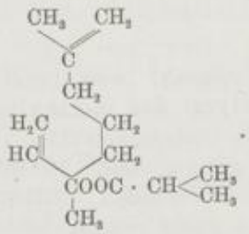
132. Isoamyl- und Hexylisobutyrat.

Vorkommen, Isolierung usw. Aus dem Römisch-Kamillenöl (vgl. n-Butylisobutyrat) erhielt BLAISE nach dem Verseifen von 500 g Öl

als neutrale Produkte der Verseifung 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiven Hexylalkohol, 33 g Anthemol und 30 g n-Butylalkohol, welcher durch seinen Siedepunkt und durch das bei 55—56° schmelzende Phenylurethan charakterisiert wurde; über Hexylalkohol vgl. auch VAN ROMBURGH (B. **20**, 375 und 468 Ref.).

b) Isobutyrate mit ungesättigten aliphatischen Alkoholen.

133. Linalylisobutyrat

$C_{14}H_{24}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Im Ceylon-Zimtöl (*Cinnamomum ceylanicum* Breyne) konnten SCH. u. Co. (SCH. **1902**, I, 64) teils von neuem konstatieren, teils neu auffinden: 1. Zimtaldehyd, 2. Phellandren, 3. Eugenol, 4. Methyl-n-amylketon, 5. Pinen, 6. Cymol, 7. Furfurol, 8. Benzaldehyd, 9. Nonylaldehyd, 10. Cuminaldehyd, 11. Linalool, 12. Caryophyllen und wahrscheinlich 13. Hydrozimtaldehyd und 14. Linalylisobutyrat. Beim Verseifen der innerhalb 80—111° bei 6—7 mm Druck siedenden, mit Bisulfit behandelten Fraktionen wurde außer einer stechend riechenden (vielleicht Ameisensäure) Säure eine solche von deutlichem Johannisbrotgeruch isoliert; die Analyse des Silbersalzes stimmte wegen ev. Beimengungen nicht genau.

134. Citronellyl- und Geranylisobutyrat

$C_{14}H_{26}O_2 = \frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot COOC_{10}H_{19}$ und $C_{14}H_{24}O_2 = \frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot COOC_{10}H_{17}$.

Vorkommen, Isolierung usw. BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **119**, 281 und C. **1894**, II, 479) untersuchten das Pelargoniumöl (*Pel. odor.*). Es sollen in diesem Öl Ester des Citronellols und Geraniols mit der Essig-, Isobutter-, Isovalerian-, Tiglinsäure und einer Säure vom Sdp. 250°, wahrscheinlich $C_5H_{15}COOH$, vorkommen. Citronellol wurde durch den Siedepunkt, das Volumgewicht usw. charakterisiert, Geraniol durch die Chlorcalciumverbindung nachgewiesen.

Eig. des Geranylisobutyrats. $Sdp._{13} = 135—137°$ (ERDMANN, B. **31**, 356).

c) 135. Anthemolisobutyrat

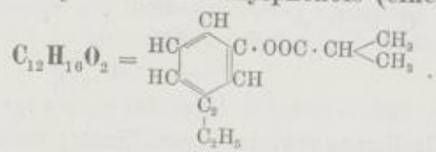
$$C_{14}H_{22}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOC_{10}H_{15}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Im Römisch-Kamillenöl fanden FITTIG und KÖBIG (A. **195** [1879], 107) nach dem Verseifen einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ den sie Anthemol nennen und der ev. an Isobuttersäure gebunden ist. BLAISE (Bl. III, **29** [1903], 327) isolierte aus 500 g Öl nach dem Verseifen 33 g Anthemol.

Über die Konstitution des Anthemols, ob aliphatisch oder cyklisch, ist nichts bekannt.

---

d) 136. Isobutyrat des m-Äthylphenols (eines Phlorols)



$$C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_4(C_2H_5) \cdot OOC \cdot CH(CH_3)_2.$$

Vorkommen, Isolierung usw. SIGEL (A. **170**, 345) untersuchte im Laboratorium von ERLENMEYER im Jahre 1873 das Destillationswasser und das ätherische Öl, welche bei der Destillation der Arnikawurzeln (*Arnica montana* L.) erhalten wurden. WALZ (Neues Jahrb. d. Pharm. **15** [1861], 329) hatte dieses Öl ebenfalls untersucht und wollte Capronsäurecaprylester in ihm gefunden haben. SIGEL kam zu anderen Resultaten. Im Arnikawasser wurde neben wenig Ameisen- und Angelicasäure besonders Isobuttersäure konstatiert. Das ätherische Öl wurde fraktioniert destilliert, Sdp. hauptsächlich 239—245° und verseift, der alkoholische Bestandteil entspricht Bruttoformel $C_8H_{10}O$ und hat Phenoleigenschaften. S. faßt ihn als Äthylphenol auf, Sdp. 224—225°, $d_{12} = 1{,}015$. Die Säure wurde durch ihr Silber- und Kalksalz als Isobuttersäure bestimmt. Hieraus schließt SIGEL, daß Phlorol-Isobuttersäureester vorhanden ist. Aus weiteren Untersuchungen ergibt sich, daß dieser Ester $^1/_5$ des Öles ausmacht, daß die übrigen $^4/_5$ durch den Methyläther des Hydrothymochinons, sowie in geringer Menge von dem Methyläther eines Phlorols gebildet werden.

Isovalerianate.

Von den Isomeren der gesättigten einbasischen Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen sind in Esterform in den ätherischen Ölen bisher nur Isovalerian- und Methyläthylessigsäure festgestellt worden. Es ist immerhin auffallend, daß die normale Säure bisher nicht konstatiert werden konnte, sondern daß mit dem Auftreten einer Verbindung mit 5 Kohlenstoffatomen

die Isoform erscheint. Besonders ist die Isovaleriansäure neben der Essigsäure in den ätherischen Ölen vielfach aufgefunden worden. Die Isovalerianate treten allerdings gegen die Acetate zurück. Während letztere häufig einen angenehmen Geruch des Öles verursachen, wie z. B. im Bergamott- und Lavendelöl, zeichnen sich die Isovalerianate nicht durch so angenehmen Geruch aus. Bei der Wasserdampfdestillation zersetzen sich diese Ester teilweise, das Auftreten von freier Isovaleriansäure bedingt alsdann einen unangenehmen Geruch des Öles.

---

a) Isovalerianate gesättigter aliphatischer Alkohole.

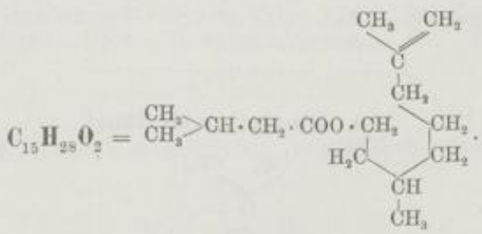
137. Hexyl-, Oktyl- usw. Isovalerianate.

Ehrenberg (Ar. **231** [1893], 345) verseifte das von Säuren befreite ätherische Öl von *Aspidium filix mas*; der indifferente Alkoholanteil wurde fraktioniert; Fraktion 155—160° bestand aus Hexylalkohol, Fraktion 190—195° ev. aus Oktylalkohol, höher siedende Anteile waren wahrscheinlich Terpenalkohole. Von den Säuren sagt Ehrenberg a. a O. S. 355: „daß ferner eine Reihe von Estern der Fettsäurereihe von der Buttersäure an aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure des Hexyl- und Oktylalkohols vorhanden ist, und daß außerdem noch augenscheinlich Angehörige der aromatischen Reihe in geringeren Mengen nachgewiesen werden können.“ Ehrenberg analysierte ferner ein Ag-Salz mit dem Ergebnis: „daß hier Pelargonsäure, vermischt mit Spuren von Caprylsäure vorliegt“ (a. a. O. S. 355).

---

b) Isovalerianate ungesättigter aliphatischer Alkohole.

138. Citronellylisovalerianat



$C_{15}H_{28}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_9H_{15}$.

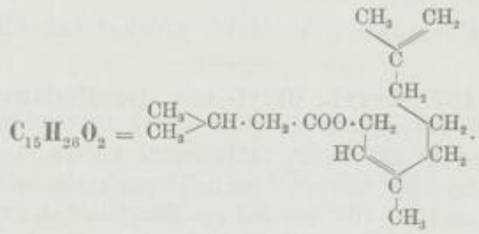
Vorkommen, Isolierung usw. Im Pelargoniumöl fanden Barbier und Bouveault (C. r. **119**, 281) Ester von Alkoholen, hauptsächlich vom Geraniol und Citronellol, und zwar Ester der Essig-, Butter-, Valerian- und Tiglinsäure; isoliert konnten natürlich die einzelnen Ester bisher nicht

werden. — Im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.) finden sich ebenfalls Ester der Essig- und Valeriansäure, die hauptsächlich an Citronellol gebunden sein dürften (KREMERS, Proceed. of the Am. Pharm. Assoc. **35** [1887], 571 und C. **1888**, 898).

Eig. des Citronellylisovalerianats. Sdp.$_{31}$ = 194—196° (FLATAU und LABBÉ, C. r. **126**, 1727).

---

139. Geranylisovalerianat



$C_{15}H_{26}O_2$

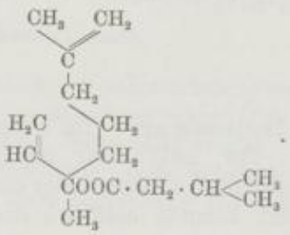
Vorkommen, Isolierung und Synthese. Dieser Ester kommt nicht häufiger vor als der Citronellylester. 1894 fanden BARBIER und BOUVEAULT ihn im Pelargoniumöl (C. r. **119**, 281); 1896 wurde er von POWER und KLEBER (Pharm. Rev. **14**, 103) im Sassafrasblätteröl neben dem Acetat und den entsprechenden Linalylestern konstatiert. —

1897 wurde das Liebstocköl (*Levisticum officinale* Koch) von BRAUN (Ar. **235**, 2 und 18) untersucht. Das Öl selbst war schon früher bereits um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts dargestellt worden. Als Resultat seiner Untersuchung hält BRAUN für nicht ausgeschlossen, daß Isovalerianate vorhanden sind; ob jedoch die Alkohole olefinisch sind, muß dahingestellt bleiben. SCH. u. Co. (G. und H. S. 745) isolierten als Hauptfraktion Anteile vom Sdp.$_{15}$ = 107—115°, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrten und sich als identisch mit d-Terpineol zeigten.

Eig. des Geranylisovalerianats. Sdp.$_7$ = 137—138° (ERDMANN, B. **31**, 356). FLATAU und LABBÉ fanden dagegen (C. r. **126**, 1725 und C. **1898**, II, 300): Sdp.$_{30}$ = 130—132°.

---

140. Linalylisovalerianat



$C_{15}H_{26}O_2$

Vorkommen, Isolierung usw.. Im Jahre 1892 stellten BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **45**, 590) fest, daß im Lavendelöl außer dem Linalylacetat Ester der Buttersäure und vielleicht auch solche der Propion- und Valeriansäure in geringen Mengen vorkommen.

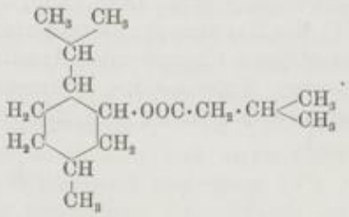
Das canadische Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense* L.) wurde von POWER (Diss. Straßburg **1880** und Pharm. Rundsch. N. Y. **6** [1888], 101) untersucht, unter anderem konnte ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ isoliert werden; dieser Alkohol ist im Öl auch als Acetat und Isovalerianat enthalten. Nach den physikalischen Daten des Alkohols zu urteilen liegt d-Linalool vor. —

Über den Gehalt des Pelargoniumöls an Linalylisovalerianat vgl. POWER und KLEBER (Pharm. Rev. **14** [1896], 103) und BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **119** [1894], 281).

---

c) Isovalerianate cyklischer Alkohole.

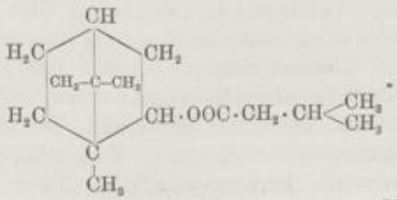
141. Menthylisovalerianat (monocyklisch gesättigt)

$C_{15}H_{28}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1894 konstatierten POWER und KLEBER (Ar. **232**, 639) im amerikanischen Pfefferminzöl eine große Anzahl neuer Verbindungen, unter denen sich auch Ester des Menthols befanden. Um die Säuren, welche an diesen Alkohol gebunden sind, kennen zu lernen, wurde ein Teil des Öles verseift, das Säuregemisch mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasserdampf übergetrieben. Die übergegangenen Säuren wurden in ihre Äthylester übergeführt, wobei zwei Anteile erhalten wurden vom Sdp. 74—76° = Essigsäureäthylester und vom Sdp. 134—136° = Isovaleriansäureester.

---

142. Bornylisovalerianat (bicyklisch gesättigt)

$C_{15}H_{26}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Am ehesten lassen sich Ester der Isovaleriansäure im Baldrianöl vermuten, aus dem diese Säure zuerst dargestellt wurde; in der Tat enthält auch dieses Öl als wesentlichen Bestandteil Ester, und zwar unter anderen Bornylester. GEROCK (Journ. d. Pharm. f. Els.-Lothr. **19** [1892], 82 und Journ. de pharm. **1892**, 445) fand in dem Öl 9,5 % Baldriansäureester und je 1 % der Borneolester der Ameisen-, Essig- und Buttersäure. Nach Verseifung glaubt er das Borneol durch Überführung in Kampfer identifiziert zu haben. Im Jahre 1890 verseiften BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. **228**, 483) das japanische Baldrianwurzelöl (KESSO), nachdem sie es durch Wasserdampfdestillation zerlegt hatten; Fraktion II vom Sdp. 220—290° fand für die Untersuchung auf Ester des Borneols Verwendung. Der alkoholische Bestandteil wurde zweifellos als l-Borneol erkannt, die Säuren als Essig- und Isovaleriansäure bestimmt. Die Untersuchungen von OLIVIERO (C. r. **117**, 1096 und Bl. III, **11**, 150 und **13**, 917) machen im Baldrianöl ev. die Anwesenheit eines Esters der Valeriansäure mit einem Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$ wahrscheinlich. Vgl. BRUYLANTS (B. **11** [1878], 452).

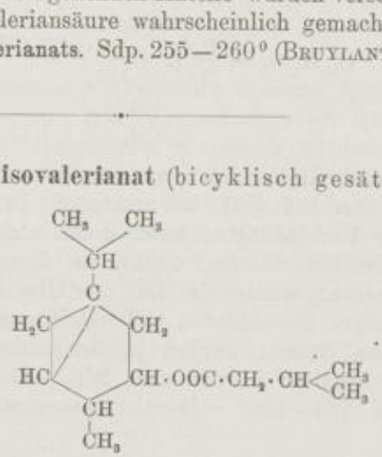
Das Cedernblätteröl (*Juniperus virginiana*) war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung (SCH. **1898**, I, 13); das Öl zeigt $d = 0{,}887$, Pol. $= +59^{\circ}\,25'$; die Hauptmenge destillierte bis 180° über und enthielt d-Limonen. Die alsdann übergehenden Anteile wurden verseift; es konnte Borneol nachgewiesen, Valeriansäure wahrscheinlich gemacht werden.

Eig. des Bornylisovalerianats. Sdp. 255—260° (BRUYLANTS, B. **11**, 456).

---

143. Tanacetylisovalerianat (bicyklisch gesättigt)

$C_{15}H_{26}O_2 =$



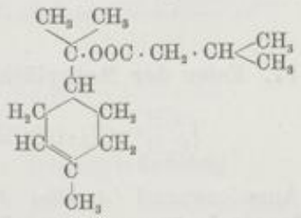
Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch von dem zweiten in der Natur vorkommenden gesättigten bicyklischen Alkohol, dem Tanacetylalkohol, ist das Valerianat in ätherischen Ölen festgestellt worden, wahrscheinlich findet es sich noch häufiger, als man es bisher konstatieren konnte. Im Jahre 1897 konnten SCH. u. Co. (SCH. **1897**, I, 51) durch Verseifung des Wermutöls (*Artemisia Absinthium*) feststellen, daß der Tanacetylalkohol sowohl frei, als auch als Ester der Essig-, Isovalerian- und wahrscheinlich auch der Palmitinsäure vorkommt. Vorher hatten sie das Tanaceton mit Bisulfit meistenteils herausgeschafft. — Über die Esterifizierung durch

Essig- und Baldriansäure in Gegenwart von Schwefelsäure, sowie über die Bildung der Ester in der Pflanze im allgemeinen siehe CHARABOT und HÉBERT (Bl. III, **25**, 892).

---

144. Terpinylisovalerianat (monocyklisch ungesättigt)

$C_{15}H_{26}O_2 =$

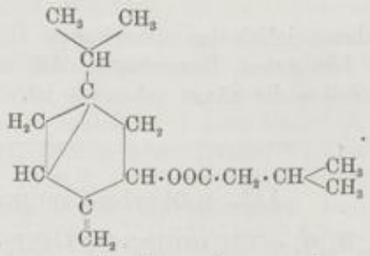


Vorkommen, Isolierung usw. VOIRY (Bl. II, **50** [1888], 107) wies zuerst darauf hin, daß sich im Eucalyptusöl Ester befinden, deren Alkohol das feste Terpineol ist; er konstatierte, daß das Acetat, Butyrat, und Valerianat dieses Alkohols in ihm vorkommen: „J'en ai isolé les acides." Vgl. auch WALLACH (C. **1905**, II, 674), welcher als alkoholischer Bestandteil im Öl von *Eucalyptus Globulus* Pinocarveol fand. VOIRY untersuchte das Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. und Gris. (Thèse, Paris **1888**). BERTRAND (Bl. III, **9** [1893], 432 und C. r. **116**, 1070) fand darin linksdrehendes Terpineol und dessen Valeriansäureester. — Im Cypressenöl (SCH. **1904**, I, 34) konnten ebenfalls Terpenalkohole und deren Ester nachgewiesen werden. Als Alkohol wurde d-Terpineol vom Smp. 35°, Pol. bei 22° = + 18° 16′ (50 mm) bestimmt konstatiert. An Säuren wurden aus den Esterfraktionen Essig- und Valeriansäure isoliert; von letzterer wurde das Silbersalz analysiert.

---

145. Sabinolisovalerianat (bicyklisch ungesättigt)

$C_{15}H_{24}O_2 =$



Vorkommen, Isolierung usw. Bei der soeben erwähnten Untersuchung des Cypressenöls wurde auch Sabinol wahrscheinlich gemacht; es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Alkohol gleichfalls an Isovaleriansäure gebunden in dem Cypressenöle vorkommt.

---

146. Valerianat eines unbekannten Alkohols.

Vorkommen, Isolierung usw. *Polygala Senega* L., in Nordamerika einheimisch, liefert nach Reuter (Ar. **227** [1889], 313) zu 0,25—0,33 % ein ätherisches Öl, in welchem Methylsalicylat und ein Ester der Baldriansäure vorkommen.

---

147. Ester der Methyläthylessigsäure

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH\cdot COOH.\right)$$

Das Öl der Angelicawurzel (*Angelica Archangelica* L.) ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Beilstein und Wiegand (B. **15** [1882], 1741), Naudin (Bl. II, **39** [1883], 407) und Sch. u. Co. (Sch. **1891**, I, 3) wiesen im wesentlichen Kohlenwasserstoffe nach, letztere d-Phellandren. Die hochsiedenden Anteile, an denen der moschusartige Geruch der Wurzel haftet, machten Ciamician und Silber (B. **29**, 1813) zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung. Das im Vakuum überdestillierte Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift; anwesende Sesquiterpene blieben unangegriffen, Sdp. 240—270°. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Schwefelsäure die Säuren abgeschieden, welche als Methyläthylessigsäure, charakterisiert durch das Kalksalz, und als Oxypentadecylsäure erkannt wurden. Es bleibt noch übrig genau festzustellen, an welchen alkoholischen Bestandteil die Säuren gebunden sind.

Capronate.

148. Hexyl- bzw. Oktylcapronat

finden sich wahrscheinlich im ätherischen Öl von *Aspidium filix mas* (Ar. **231**, 354). Die Arbeit Ehrenbergs läßt unentschieden, an welchen von beiden Alkoholen die Säure gebunden ist.

---

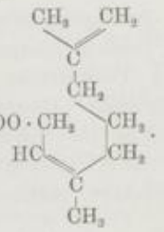
149. n-Oktyl-n-Capronat

$$C_{14}H_{28}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot COO\cdot CH_2\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Die Heracleumarten liefern, wie wir wiederholt sahen, ätherische Öle, welche reich an Oktylestern sind. Die Untersuchungen von Zincke (A. **152**, 1), Franchimont und Zincke (A. **163**, 193) und Möslinger (A. **185**, 26) haben Klarheit über diese Öle

erbracht. Letzterer isolierte aus dem Öl von *Heracleum Sphondylium* L. die Fraktion 210—240° und verseifte sie; er fand ein Gemenge von Säuren, sättigte partiell mit Baryumcarbonat und stellte aus drei Kristallisationen mittelst Silberacetat die Silbersalze dar. Er sagt a. a. O. S. 35: „Die Fraktionen, welche zwischen 210 und 240° übergenommen sind, bestehen daher aus einem Gemisch von Oktylacetat und Öktylcapronat ohne irgendwie bemerkbare Mengen von Oktylbutyrat. Die zwischen 240 und 275° übergehenden Teile sind in der Hauptmasse Oktylcapronat, wie ZINCKE gezeigt hat."

150. Geranylcapronat

$C_{16}H_{28}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Palmarosaöls (*Andropogon Schoenanthus*) verseiften GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **234** [1896], 321) dieses Öl. Die entstehenden Säuren wurden freigemacht, die niedriger siedenden Anteile bei gewöhnlichem Druck, die höhersiedenden im Vakuum fraktioniert. Auf diese Weise gelang es schließlich eine Fraktion vom Sdp. 199—201° zu erhalten, $d_{20} = 0{,}931$, erstarrte im Kältegemisch und wurde bei 0° wieder flüssig. Das Silbersalz gab auf Capronsäure stimmende Zahlen; der Äthylester siedete bei 165—168° — LIEBEN (A. **170**, 93) gibt für den Siedepunkt des Esters 167,3° an —; also liegt zweifellos n-Capronsäure vor. Diese Säure ist an Geraniol gebunden, da im Palmarosaöl kein anderer Alkohol bisher in größerer Menge nachgewiesen werden konnte.

LABBÉ (Bl. III, **21**, 159) untersuchte im Jahre 1889 das Lemongrasöl. Die höchstsiedenden Anteile unterwarf er ebenfalls der Verseifung; aus der Analyse der Baryumsalze schloß er, daß ein Gemenge von Capron- und Caprinsäure vorlag. — Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) stellten SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 43) in den hochsiedenden Anteilen Ester fest, welche verseift wurden. Die Säuren wurden destilliert. Eine bei 200—230° siedende Säure lieferte ein Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des capronsauren Silbers übereinstimmte. Da der Alkohol Geraniol ist, so muß n-capronsaures Geraniol vorliegen. Das französische Lavendelöl enthält außerdem Geranylacetat, ev. Geranylbutyrat bzw. -isovalerianat.

151. Ester der Önanthylsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. Es ist sehr zweifelhaft, ob die Ester zwischen Önanthylsäure und Hexyl- bzw. Oktylalkohol in ätherischen Ölen vorkommen. EHRENBERG (Ar. **231**, 355) sagt: „Daß indessen höhere Säuren bis zur Caprylsäure jedenfalls vorhanden sind, geht daraus hervor, daß die höher siedenden Anteile bei starker Winterkälte zum Erstarren zu bringen sind;“ vgl. über das Weitere die Originalarbeit.

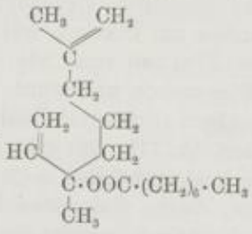
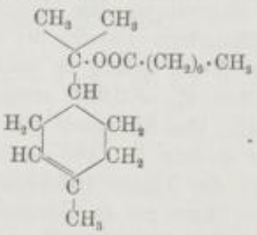
---

152. Ester der Caprylsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. Neben der Erwähnung des zweifelhaften Vorkommens der Önanthylsäureester findet sich bei EHRENBERG auch die Angabe über das Vorkommen des Hexyl- bzw. Oktylcaprylats im Öl von *Aspidium filix mas.* Caprylsaures Silber verlangt 43,06 % Ag, gef. 41,30 %; EHRENBERG sagt: „Bei der Analyse dieses Salzes wurden Zahlen erhalten, welche darauf hindeuten, daß die Pelargonsäure, vermischt mit Spuren von Caprylsäure, vorliegt.“

---

153. d-Linalyl- bzw. d-Terpinylcaprylat

$C_{18}H_{32}O_2 =$  und 

Vorkommen, Isolierung usw. Genaue Angaben und die Caprylsäure mit Schärfe nachgewiesen finden wir in der Arbeit STEPHANS (J. pr. II, **62**, 523) über das süße Pomeranzenschalenöl. Nachdem Kohlenwasserstoffe und Aldehyde bestimmt waren, wird a. a. O. S. 527 Untersuchung der Ester und Alkohole vorgenommen; es wird verseift. Die Alkohole müssen tertiär sein, da wenig oder keine Estersäuren mit Phtalsäureanhydrid usw. erhalten wurden. Die Säuren der Ester wurden isoliert, mit Äther ausgeschüttelt. Sdp.$_9$ = 123—125°, d_{15} = 0,924, mit einer geringen Menge einer N-haltigen Säure, Fluoreszenz. Silbersalz wurde analysiert. Zum Vergleich wurden auch aus dem n-Oktylalkohol des Heracleumöls Aldehyd und Säure hergestellt; die Eigenschaften beider Verbindungen decken sich. Brom wurde nicht addiert. „Außer Capryl-

säure war eine andere Säure nicht nachzuweisen.“ Die Alkohole wurden nach der Phtalestersäuremethode behandelt. An Phtalsäure ging ein Nonylalkohol $C_9H_{20}O$ (s. S. 393); der Hauptsache nach war ein tertiärer Alkohol = d-Linalool vorhanden, d_{15} = 0,869, Pol. + 19° 18′ usw.; außerdem d-Terpineol; letzterer Alkohol wurde fest und konnte durch seine chemischen Eigenschaften charakterisiert werden (Phenylisocyanat usw.). Es sind fast gleiche Teile des d-Linalools und d-Terpineols vorhanden. STEPHAN kommt zu dem Resultat, daß ca. 8,5 % Caprylsäureester in den sauerstoffhaltigen vorkommen, deren alkoholische Komponenten hauptsächlich d-Linalool und d-Terpineol sind.

---

154. Caprylsäureester im Öl von *Artemisia herba alba* Asso.

Vorkommen, Isolierung usw. GRIMAL (Bl. III, **31** [1904], 694) hat das ätherische Öl von *Art. h. alb.* untersucht; er ermittelt Kampfen, Cineol und Kampfer $C_{10}H_{16}O$, außerdem Spuren eines Alkohols, der oxydiert Geruch nach Citral gibt, also ev. Linalool, ferner Ester. Letztere wurden verseift; aus der Verseifungslauge des Öles schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure ein Gemisch von Fettsäuren ab; nach der Analyse des Silbersalzes dürften Capryl- und Caprinsäure vorliegen. — Der an diese Säuren gebundene Alkohol dürfte ev. Tanacetylalkohol sein.

---

155. Ester der Pelargonsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. EHRENBERG (Ar. **231**, 355) hat durch Verseifung des ätherischen Öles aus *Aspidium filix mas* verschiedene Ester konstatiert, aber nicht isoliert. Die Verseifungslaugen enthielten wahrscheinlich Pelargonsäure (vgl. önanthylsaures Hexyl bzw. Oktyl).

Ester der Caprinsäure.

156. Oktylcaprinat

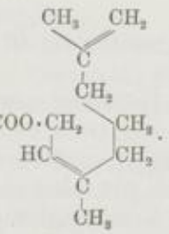
$$C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COO \cdot C_8H_{17}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. MÖSLINGER (A. **185**, 44) fand in den hochsiedenden Anteilen des Öles, Sdp. 275—320°, von *Heracleum Sphondylium* einen oder mehrere Ester; es wurde verseift. Als Alkohol stellte M. Oktylalkohol fest; die Säuren wurden durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Im Vakuum destilliert bleiben die zuerst übergehenden

Anteile flüssig, die höheren erstarren schon im Kühlrohr. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, nochmals gereinigt, schließlich mit Baryumacetatlösung fraktioniert versetzt. Die Baryumsalze wurden analysiert und aus den Salzen die Säuren in Freiheit gesetzt; Smp. 29,5°. M. sagt: „Zweifellos dagegen ist wohl nach dem vorher Gesagten, daß die Caprinsäure selbst in Form von Oktylcaprinat an der Zusammensetzung der Öle teilnimmt."

---

157. Geranylcaprinat

$C_{20}H_{36}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Labbé (Bl. III, **21**, 159) untersuchte im Jahre 1899 das Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D. C.). Den Rückstand verseifte er, schied die Säuren ab und stellte die Baryumsalze her; S. 160 sagt er: „En résumé, l'essence de lemon-grass contient donc environs 8 à 9% d'éthers caprique et caproique d'un alcool, qui est probablement le géraniol."

---

158. Ester der Caprinsäure in *Artemisia herba alba.*

Vorkommen, Isolierung usw. Grimal (Bl. III, **31**, 694) untersuchte 1904 das ätherische Öl aus *Artemisia herba alba*, wobei er unter anderem Ester der Capryl- und Caprinsäure (vgl. Caprylate) nachgewiesen hat.

---

159. Oktyllaurat

$C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COO \cdot C_8H_{17}$.

Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1877 konstatierte Möslinger (A. **185**, 44) im Heracleumöl mehrere Ester höherer Fettsäuren. A. a. O. S. 46 sagt er: „Es sind sonach Säuren bis zur Laurinsäure mit 12 C-Atomen, wenn nicht gar noch kohlenstoffreichere vorhanden; wenigstens deutet der Baryumgehalt der ersten Fällung darauf hin usw."

160. Methylmyristat

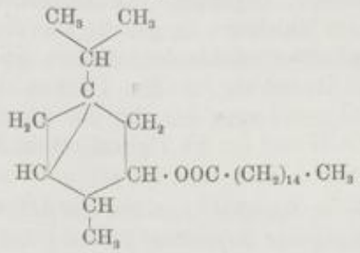
$$C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COO \cdot CH_3.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Tiemann und Krüger gelang es (B. **26**, 2677) im Jahre 1893 nachzuweisen, daß sich im Irisöl unter anderem auch Ester der Myristin- und Ölsäure finden. Zum Nachweis wird zunächst methodisch mit Wasserdämpfen fraktioniert, zuletzt gehen Anteile obiger Ester über usw.

Nach Entfernung der freien Säuren wird durch Behandlung mit Methylalkohol der Myristinsäuremethylester erhalten; Smp. unter 10°, $Sdp._{751} = 295°$. Der Ester wird verseift, Smp. der Säure 54°. Zur Kontrolle wird der Methylester der Myristinsäure synthetisch dargestellt. Dieser zeigt die gleichen Eigenschaften wie der natürliche. Außerdem ist, wie wir später sehen werden, im Irisöl Ölsäureester vorhanden.

Ester der Palmitinsäure.

161. Tanacetylpalmitat

$C_{26}H_{48}O_2 =$ 

Vorkommen, Isolierung usw. Sch. u. Co. (Sch. **1897**, I, 51) verseiften gelegentlich der Untersuchung des Wermutöls (*Artemisia Absinthium* L.) die nicht mit Bisulfit reagierenden Anteile (Tanaceton). Als alkoholischer Bestandteil des Esters wurde Tanacetylalkohol konstatiert, während die alkalischen Verseifungslaugen nach dem Ansäuern Essig-, Valerian- und Palmitinsäure lieferten. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß Palmitinsäure an Tanacetylalkohol gebunden ist, wenn auch ein Teil derselben in freiem Zustande vorkommt.

Auch im japanischen Sternanisöl, welches Tardy (Thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris **1902**) untersuchte, dürften sich Ester der Palmitinsäure finden, da der nicht unbedeutende Destillationsrückstand Palmitinsäure vom Smp. 62° lieferte. —

Die palmitinsauren Ester mit hochmolekularen Alkoholen bilden schon einen Übergang zu den Estern der Palmitinsäure mit dem dreiwertigen Glycerin, den Fetten, insofern, als letztere mit Wasserdämpfen nicht mehr

flüchtig sind, sondern sich teilweise zersetzen. Aus demselben Grunde dürften die freien hochmolekularen festen Fettsäuren auch aus der Zersetzung esterartiger Verbindungen, deren alkoholische Bestandteile einwertig und hochmolekular sind, herrühren. Zweifellos kommt demnach noch eine bedeutend größere Anzahl derartiger Ester in den hochsiedenden Anteilen der ätherischen Öle vor. Für den Geruch letzterer dürften sie von ganz untergeordneter Bedeutung sein.

---

2. Ester ungesättigter Säuren der Methanreihe.

Betrachtet man die ungesättigten Säuren, welche in den Estern ätherischer Öle vorkommen, so sind es im wesentlichen die Angelica- und Tiglinsäure, die hauptsächlich in Frage kommen; in geringerer Menge finden sich dagegen die Methacryl- und Ölsäure. Es ist jedoch hierzu zu bemerken, daß die Tiglinsäure ev. primär in den ätherischen Ölen nicht vorkommt, sondern daß sie erst bei der Verseifung gebildet wird. Teilweise findet sich in diesen ungesättigten Säuren die Gruppierung $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}$, also eine Anordnung der Atome, wie wir ihr auch in Terpenen, z. B. beim Limonen, begegnen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Säuren mit diesen Molekülen in genetischem Zusammenhange stehen, daß sie vielleicht Spaltungsprodukte der letzteren sind; oder aber beide Gruppen verdanken ihre Entstehung in der Pflanze demselben oder ähnlichem Ausgangsmaterial. — Legen wir für die Angelicasäure die Konstitution: $CH_2:\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CH\cdot COOH$ und für die Tiglinsäure die Konstitution: $CH_3\cdot CH:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot COOH$ zugrunde, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß letztere aus ersterer durch Verschiebung der doppelten Bindung bei der Verseifung der Ester der Rohöle entstehen kann, daß also in diesen keine Spur Tiglinat vorhanden zu sein braucht.

Wir werden sehen, daß in der Tat, wenn bei der Verseifung Wärme ausgeschlossen wird, in einigen Fällen Tiglinsäure nicht nachzuweisen ist.

---

162. Ester der Methacrylsäure (n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexyl- und Anthemyl-).

Die Methacrylsäure $CH_2:\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot COOH$ ist in den sechziger Jahren vergangenen Jahrhunderts besonders studiert worden, ihr Smp. liegt bei 16°, Sdp. 160,5°, $d_{20/4} = 1{,}0153$.

Vorkommen, Isolierung usw. Fittig und Köbig (A. **195**, 82) untersuchten 1879 in eingehender Weise das Römisch-Kamillenöl, ebenso

vorher Fittig und Kopp (B. **9**, 1195 und B. **10**, 513). Es wurde gefunden, daß das Öl im wesentlichen aus Estern besteht, und zwar sind vier Fraktionen isoliert worden: Fraktion I, Sdp. 147—148°; sie besteht aus Estern der Isobuttersäure, als Alkohol glaubten Fittig und Köbig den Isobutylalkohol annehmen zu müssen. Blaise (Bl. III, **29**, 327) weist im Jahre 1903 dagegen nach, daß es n-Butylalkohol ist. Fraktion II, Sdp. 177 bis 178° wird im wesentlichen aus ziemlich reinem Angelicasäure-n-Butylester gebildet. Fraktion III, Sdp. 200—201° besteht aus Angelicasäureamylester. Fraktion IV, Sdp. 204—205°, soll nach Fittig und Köbig ein Gemisch der Amylester der Angelica- und Tiglinsäure sein. Blaise hat jedoch nachgewiesen, daß bei der Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur keine Tiglinsäure gebildet wird; demnach besteht auch diese Fraktion im wesentlichen aus Angelicasäureester. Fraktion V, der über 220° unter Zersetzung siedende Anteil, wurde mit Kalilauge verseift. Als Alkohol wurde ein Hexylalkohol, hauptsächlich aber Anthemol $C_{10}H_{16}O$, erhalten.

Dagegen sollen die Säuren nach Fittig und Köbig Tiglin- und Angelicasäure sein; auch diese Angabe muß daher berichtigt werden, daß nur Ester der Angelicasäure mit wenig Hexylalkohol, dagegen mit hauptsächlich Anthemol vorliegen. Von dem Hexylalkohol wies van Romburgh (R. **5** [1886], 219 und **6** [1887], 150, sowie B. **20**, Ref. 375 und 468) nach, daß er aktiver Methyläthylpropylalkohol ist. Er siedet bei 154°, $d = 0{,}829$ und $[\alpha]_D = +8{,}2°$. Dieser Alkohol wurde auch synthetisiert. Die Menge des im Öl enthaltenen Hexylalkohols beträgt etwa 4%. Das Anthemol siedet bei 213,5—214,5°, es ist ein farbloses dickes Öl von kampferartigem Geruch, welches sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt destillieren läßt.

Das Acetat des Anthemols siedet bei 234—236°. Durch Chromsäure wird das Anthemol vollständig zerstört, während es Salpetersäure zur p-Toluyl- und Terephtalsäure und zu einer dritten leichter löslichen Säure, ev. Terebinsäure, oxydiert. — Blaise fand bei seiner Untersuchung, daß 500 g Rohöl bei gewöhnlicher Temperatur verseift 150 g Rohsäure gaben, wovon 90 g als Angelicasäure, 25 g als Isobuttersäure und beträchtliche Mengen als polymerisierte Methacrylsäure, die als farbloses Pulver beim Destillieren der Säuren als Rückstand verblieb, konstatiert werden konnten. Als neutrale Produkte der Verseifung ergaben sich 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiver Hexylalkohol, 33 g Anthemol und 30 g n-Butylalkohol. Letzterer wurde durch den Siedepunkt und sein bei 55—56° schmelzendes Phenylurethan identifiziert.

Fassen wir demnach die Resultate über die Untersuchungen des Römisch-Kamillenöls zusammen, so ist der derzeitige Stand der, daß das Öl fast ausschließlich aus Estern besteht, daß diesen Estern die Säuren Isobuttersäure, Methacrylsäure und Angelicasäure zugrunde liegen; wird nämlich mit heißer Kalilauge verseift, so wandelt sich erstens die Methacrylsäure in polymerisierte Methacrylsäure um, bzw. sie geht in diese Modifikation beim Destillieren der Säuren über, zweitens lagert sich die Angelica-

säure unter Verschiebung der doppelten Bindung in die Tiglinsäure um. Die Alkohole, welche den Estern zugrunde liegen, sind n-Butylalkohol, Isoamylalkohol, Methyläthylpropylalkohol (Hexylalkohol) und Anthemol, so daß demnach Ester der Isobutter-, Methacryl- und Angelicasäure dieser vier Alkohole vorhanden sein können.

Die Methacrylsäure wiesen FITTIG und KÖBIG nach, indem sie die Säuren mit Wasserdämpfen übertrieben und das sich abscheidende Öl fraktioniert destillierten. Destillat 150—160° zeigt das eigentümliche Verhalten der Methacrylsäure usw. Nähere Angaben fehlen, auch konnte weitere Isolierung nicht ausgeführt werden. — Daß n-Butylalkohol und nicht, wie FITTIG und KÖBIG annahmen, Isobutylalkohol vorliegt, bewies BLAISE, wie oben erwähnt. Über den Beweis der Gegenwart des Isoamylalkohols, Sdp. 129—130°, vgl. ebenfalls die Originalarbeiten. Die Natur des Hexylalkohols wies VAN ROMBURGH nach, indem er ihm als Methyläthylpropylalkohol auch durch die Synthese charakterisierte. Über die Natur des Anthemols fehlen weitere Angaben.

---

163. Ester der Angelicasäure (n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexyl-, Anthemyl-).

Vorkommen, Isolierung usw. Die Angelicasäure $CH_2{:}CH \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot COOH$ ist eine der am längsten bekannten ungesättigten organischen Säuren; sie wurde von MEYER und ZENNER (A. **55**, 317) in der Angelicawurzel aufgefunden. FITTIG und KÖBIG zeigten alsdann, daß sie in dem Römisch-Kamillenöl leicht zugänglich ist; Smp. 45—45,5°, Sdp. 185°. In dem Römisch-Kamillenöl dürfte die Angelicasäure ebenfalls an die vier Alkohole n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexylalkohol und Anthemol gebunden sein. Der Siedepunkt des Angelicasäure-n-Butylesters liegt bei 177—177,5°, der des Isoamylesters bei 200—201°; der Hexylester sowie Anthemylester sieden über 220°.

Ester der Tiglinsäure dürften nach obigen Auseinandersetzungen demnach im Römisch-Kamillenöl nicht vorkommen. Die Tiglinsäure schmilzt bei 64,5° und siedet bei 198,5°. Schon ein Vergleich der beiden Siedepunkte der Angelica- und Tiglinsäure zeigt, daß von einer Stellungsisomerie nicht die Rede sein kann, sondern daß zwischen beiden Säuren eine chemische Isomerie vorhanden sein muß. Für das Römisch-Kamillenöl dürfte nach den Arbeiten von BLAISE demnach zu schließen sein, daß bei der Verseifung in der Wärme eine Verschiebung der doppelten Bindung in der Angelicasäure nach der Carboxylgruppe hin vor sich geht.

Ester der Angelicasäure dürften auch im Chrysanthemumöl vorkommen (*Chrysanthemum japonicum* Thbg.). PERRIER (Bl. III, **23**, 216) erhielt bei der Destillation der grünen Blätter dieser Pflanze 0,16% Öl, $d_{15} = 0{,}932$,

$n_{D_{15}} = 1{,}4931$; es enthält eine paraffinartige Substanz und Ester. Aus der Verseifungslauge wurde durch Salzsäure eine feste Verbindung von dem Geruch der Angelicasäure abgeschieden.

---

164. Citronellyl-, Geranyl-, Linalyltiglinat

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : C \cdot COOC_{10}H_{19} \text{ bzw. } C_{10}H_{17}. \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_3. \end{array}$$

Vorkommen, Isolierung usw. Das Geranium- oder Pelargoniumöl (*Pel.* spec.) wechselt etwas in der Zusammensetzung in bezug auf das prozentische Verhältnis der einzelnen Bestandteile, es finden sich in ihm d- und l-Citronellol, ferner hauptsächlich Geraniol, daneben auch wahrscheinlich Linalool. Diese Alkohole kommen der Hauptmenge nach in freiem Zustande vor, und zwar bis zu 80 %, außerdem finden sich aber in allen Pelargoniumölen Ester. Pless (A. **59**, 54, Anm.) will im Jahre 1846 Pelargonsäure in diesem Öl gefunden haben, welche demnach als Ester in ihm vorkommen müßte. Die neueren Arbeiten über dieses Öl, welche sich besonders mit den Estern befassen (Barbier und Bouveault, C. r. **119**, 281 und Sch. **1894**, I, 31) kommen zu anderen Ergebnissen. Sch. u. Co. fanden, daß nach der Verseifung ein Säuregemenge erhalten wurde, welches, von 100—210° siedend, teilweise aus Tiglinsäure bestand. Die umkristallisierte Säure schmolz bei 64—65°; der Schmelzpunkt der Dibromtiglinsäure lag bei 87°. Außerdem wurden Butter- und Valeriansäure nachgewiesen. Der Gehalt an Estern in den einzelnen Pelargoniumölen verschiedener Herkunft wechselt; am reichsten an Estern ist das Reunion-Öl mit ca. 31 %, afrikanisches enthielt 29,1 %, spanisches 23,7 %, Öl aus in Deutschland gezogener Pflanze 27,9 %. Auf Grund dieser Zahlen läßt sich unter Umständen die Reinheit der Geraniumöle bestimmen. Ev. entsteht auch hier die Tiglinsäure durch Umlagerung aus der Angelicasäure.

---

165. Ester der Säure $C_6H_{10}O_2$

$$C_{14}H_{24}O_2 = C_6H_9O_2C_8H_{15}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. Mit einem Ester einer ungesättigten Säure haben wir es im Wintergrünöl (Birkenrindenöl) (*Betula lenta* L.) zu tun.

Power und Kleber (Pharm. Rundschau N. Y. **13**, 228) untersuchten das Öl näher und stellten in ihm 99,8 % Methylsalicylat fest. Das Birkenrindenöl ist dem Wintergrünöl (Gaultheriaöl) gleich zusammengesetzt. Sowohl *Betula lenta*, als auch *Gaultheria procumbens* wachsen in Nordamerika; die aus ihnen erhaltenen Öle werden im Handel wenig auseinander-

gehalten. Die Ähnlichkeit beider Öle kannte man bereits im Jahre 1818 (Bigelow, Am. Med. Bot. Boston 1818. Vol. II, 28 und 241), jedoch erst im Jahre 1843 wurde durch Procter (Am. Journ. Pharm. **15**, 241) die chemische Identität des Hauptbestandteiles beider Öle festgestellt. Das Öl findet sich nicht fertig gebildet in den zur Destillation Verwendung findenden jüngeren Zweigen und Stämmen der Birke vor, sondern ist in ihm als ein Glykosid Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$ enthalten, welches durch Einwirkung des Ferments Betulase unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Salicylsäuremethylester und Traubenzucker zerfällt (vgl. ersteren). Power und Kleber entfernten aus dem Öl das Methylsalicylat durch wiederholtes Schütteln mit $7^1/_2$ %iger Kalilauge.

Die Bestandteile, die nicht mit letzterer reagierten, waren das bei 65,5° schmelzende Triacontan und ein Ester vom Sdp. 230—235°, Sdp.$_{25}$ = 135°, Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$; beim Verseifen zerfällt der Ester in einen Alkohol $C_8H_{16}O$ und eine Säure $C_6H_{10}O_2$. Weitere Angaben werden nicht gemacht; es ist sogar zweifelhaft, ob überhaupt eine aliphatische Säure vorliegt und nicht vielmehr eine hydriert-cyklische.

166. Ölsäureester.

Eine ungesättigte Säure mit einer doppelten Bindung haben wir ferner in der Ölsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Tiemann und Krüger (B. **26**, 2677) fanden im Irisöl Ölsäureester; man vgl. auch die Isolierung des Myristinsäuremethylesters. Der Ölsäuremethylester geht bei der Wasserdampfdestillation mit zuletzt über; er läßt sich aber nicht unzersetzt destillieren. „Durch Verseifen mit Alkalilauge kann daraus unschwer Ölsäure abgeschieden werden, die durch Überführung in ihr im warmen Äther lösliches Bleisalz als solche charakterisiert worden ist.“

167. Ester der Oxymyristinsäure (Methyl- bzw. Äthyl-).

Im Jahre 1881 untersuchte Müller (B. **14**, 2476) das ätherische Öl der Samen von *Angelica Archangelica*; er fand neben Methyläthylessigsäure eine feste Säure vom Smp. 51°, Analyse: $C_{14}H_{28}O_3$; es werden Salze, sowie das Benzoylderivat dargestellt. Müller läßt es unentschieden, ob die Säure frei oder in Esterform vorkommt; außerdem finden sich im Angelicasamenöl noch Terpene vor.

Im Jahre 1891 wurde von Opitz (Ar. **229**, 265) das in den Sabadillsamen (*Sabadilla officinalis*) enthaltene Öl einer Untersuchung unterworfen, die Ausbeute an Öl aus frischen Samen beträgt 0,32 %, d = 0,902—0,928. Die Hauptmenge des Öles destillierte von 190—250°, indem sich starke

Zersetzung der Ester bemerkbar machte. Das Öl wurde verseift; nach dem Verseifen wurde ein Hauptanteil vom Sdp. 220—250° und $[\alpha]_j = -9°10'$ erhalten. Aus den Verseifungslaugen konnten neben wenig niederen Fettsäuren eine Säure vom Smp. 51°, sowie Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$ vom Smp. 179—180° abgeschieden werden. Von ersterer Säure wurde das Baryumsalz analysiert; sie wurde danach als Oxymyristinsäure angesprochen. Opitz ist der Ansicht, daß Oxymyristin- und Veratrumsäure in dem Öl verestert mit Methyl- und Äthylalkohol vorkommen; außerdem finden sich im Sabadillöl Aldehyde der niederen Fettsäuren und hochsiedendes Polyterpen.

168. Oxypentadecylsäureester.

Vorkommen, Isolierung usw. Ciamician und Silber (B. **29**, 1814) beschäftigen sich im Jahre 1897 mit dem Öl der Wurzel von *Angelica Archangelica*, und zwar besonders mit den hochsiedenden Anteilen desselben. Durch Verseifung wurde ein Säuregemisch erhalten, welches größtenteils erstarrte; außerdem enthält das Öl geringe Mengen phenolartiger Bestandteile. In den Säuren konnte die Methyläthylessigsäure nachgewiesen werden. Die abgeschiedene feste Säure zeigte den Smp. 84° und besaß die Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$; sie wird als Oxypentadecylsäure bezeichnet und als Homologes der von Müller im Angelicasamenöl entdeckten Oxymyristinsäure angesprochen. Das Acetylprodukt $C_{15}H_{29}(C_2H_3O)O_3$ bildet bei 59° schmelzende Schüppchen; die Brompentadecylsäure $C_{15}H_{29}BrO_2$ schmilzt bei 65°, die Jodpentadecylsäure $C_{15}H_{29}JO_2$ zeigt den Smp. 78—79°. Ciamician und Silber sind der Meinung, daß die Hauptmenge des Ölnachlaufs der Wurzel von *Angelica Archangelica* aus einem hochsiedenden Terpen und einer Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$ besteht, daß die Oxypentadecylsäure nicht im freien Zustande im Öl enthalten ist, sondern erst bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht.

169. Menthylester einer ev. doppelt ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_2$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Power und Kleber (A. **232** [1894], 651) verseiften das amerikanische Pfefferminzöl und isolierten aus der alkalischen Lauge neben Essig- und Isovaleriansäure in geringer Menge eine Säure, der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$, welche von 221—223° siedete. „Wir erhielten sie aus dem Ester durch Verseifen und Ausäthern als gelbliches Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war; dasselbe absorbierte lebhaft Brom, doch konnte auch das anscheinend sehr zersetzliche Bromadditionsprodukt nicht in fester Form erhalten werden. Die Säure scheint

mit keiner der beiden bisher bekannten Säuren obiger Zusammensetzung, der Diallylessigsäure und der Suberoncarbonsäure, identisch zu sein." — Hiernach ist es durchaus nicht feststehend, daß eine aliphatische Säure vorliegt, es kann auch eine cyklisch-hydrierte sein.

170. Ester unbekannter Säuren.

In den gebrachten Mitteilungen über die in den ätherischen Ölen vorkommenden Ester sind solche besprochen worden, welche mehr oder weniger abgetrennt werden konnten und alsdann studiert wurden; es ist ganz selbstverständlich, daß sich in den ätherischen Ölen noch eine ganze Anzahl Ester der Beobachtung bisher entzogen hat, zumal da sie in den Ölen quantitativ in nur geringer Menge vorkommen. — Es sollen ferner die folgenden Angaben zum Hinweis dienen, in welchen Ölen man außerdem auf Ester gestoßen ist, deren Komponenten man aber bisher noch nicht hat isolieren und bestimmen können, so daß es auch zweifelhaft ist, zu welcher von den drei Reihen die Säure des betreffenden Esters gehört. Wir lassen die Öle folgen, indem wir die Pflanzen, welche sie liefern, nach dem natürlichen System geordnet anführen.

Polypodiaceen.

Auf Grund der wiederholt erwähnten Arbeit Ehrenbergs (Ar. **231**, 354) über das ätherische Öl von *Aspidium filix mas* muß betont werden, daß dieses Öl sehr reich an Estern ist, so daß anzunehmen ist, daß noch andere Ester als die von diesem Forscher erwähnten zugegen sind.

Pinaceae.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) konnten Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 34) die Gegenwart von Estern zeigen, besonders in den unter 3—4 mm Druck oberhalb 95° siedenden Fraktionen. Nach der Verseifung wurde ein Säuregemisch gewonnen, in welchem Essig- und Valeriansäure nachgewiesen wurden; außerdem war eine dritte Säure vorhanden, welche in langen, seidenartigen Nadeln vom Smp. 129° erhalten wurde.

Gramineae.

Das Gingergrasöl kommt häufig verfälscht im Handel vor. Sch. u. Co. (**1904**, I, 52 und **1904**, II, 41) erhielten Öle, welche den Eindruck der Echtheit machten und einer ausführlichen Untersuchung unterworfen wurden, $d_{15} = 0{,}938$, $\alpha_D = +22^0 40'$. Es wurde, nachdem verseift worden war, Phellandren nachgewiesen; das verseifte Öl enthielt als alkoholische Bestandteile Geraniol und einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der später als Dihydrocuminalkohol erkannt wurde, außerdem d- und i-Limonen und einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. V. Z. betrug 24 vor der Acetylierung, 166 nach derselben. Die bei der Verseifung des Gingergrasöls gewonnenen Säuren wurden durch Überführung in die Kalksalze gereinigt. Das in Freiheit gesetzte Säuregemisch destillierte bei 220—300° und erstarrte allmählich,

Schmelzpunkt der umkristallisierten Säure lag bei 106—107°; ihr Silbersalz wurde analysiert, den Silbergehalt zu 38,90 % gefunden. Es erscheint mir danach nicht unmöglich, daß eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vorliegt, deren Silbersalz 39,28 % erfordern würde.

Palmae.

Über das ätherische Öl aus *Sabal serratula* vgl. SHERMAN und BRIGGS (Pharm. Arch. **2**, 101) sowie LLOYD (Pharm. Rev. **18**, 221 (freie Säuren: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Palmitin- und Ölsäuren). — Capronsäureäthylester (?).

Araceae.

Das Calmusöl (*Acorus Calamus* L.) ist seit Mitte des sechzehnten Jahrhunderts bereits bekannt, seit 1832 ist es mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es sind in ihm vorhanden: ein Terpen, ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Sesquiterpenalkohole, ein blaues Öl und phenolartige Substanzen. Außerdem finden sich im Calmusöl verseifbare Anteile und geringe Mengen Alkohole. Vgl. auch SCH. u. Co. (SCH. **1899**, II, 8), v. SODEN und ROJAHN (Pharm. Z. **46** [1901], 243) und THOMS und BECKSTROEM (B. **34** [1901], 1021). Diese Forscher fanden neben freien Fettsäuren Eugenol, Asaron und den wiederholt nachgewiesenen festen Körper vom Smp. 166—167,5°; sie fanden ihn zu $C_{15}H_{26}O_2$ zusammengesetzt und stellten verschiedene Derivate dar. Über die Ester des Calmusöls ist weiter nichts bekannt.

Moraceae.

Das Hopfenöl (*Humulus Lupulus* L.) ist ebenfalls verschiedentlich untersucht worden. CHAPMAN (Soc. **86** [1903], 505 und Pharm. Rev. **21**, 155) wies in den mittleren Fraktionen Linalool sowie eine flüchtige Säure $C_9H_{18}O_2$, wahrscheinlich Isononylsäure, nach, ferner wird die Anwesenheit eines Geranylesters vermutet.

Santalaceae.

Das Sandelöl (*Santalum album* L.) enthält, wie zuerst von PARRY (Pharm. Journ. London **55** [1895], 118) nachgewiesen wurde, verseifbare Bestandteile, so daß man annehmen kann, daß ein Teil des Santalols in Esterform vorkommt.

Aristolochiaceae.

Das virginische Schlangenwurzelöl (*Aristolochia Serpentaria* L.) liefert 1—2 % ätherisches Öl von baldrianähnlichem Geruch, $d = 0{,}98—0{,}99$. SPICA (G. **17** [1887], 313) wies in dem Öl als wesentlichsten Bestandteil Borneol nach. PEACOCK (Am. Journ. Pharm. **63** [1891], 257) erhielt durch Wasserdampfdestillation der Wurzel von *Aristolochia reticulata* Nutt. 1 % Öl, $d = 0{,}974—0{,}978$, $\alpha_D = -4°$. In dem Öl ist neben ev. Pinen Borneol vorhanden, das an eine nicht näher bestimmte Säure gebunden ist.

Magnoliaceae.

Aus den Blüten von *Michelia Champaca* L. gewinnt man ein ätherisches Öl, welches zu den am angenehmsten riechenden gehört. Das Öl zeichnet

sich durch einen sehr hohen Estergehalt aus und liefert Benzoesäure, ähnlich wie das Ylang-Ylangöl (Sch. **1882**, I, 7; **1894**, I, 58; **1894**, II, 10 und **1897**, I, 11).

Lauraceae.

Molle (Diss. Basel 1903—1904) untersuchte das ätherische Öl der Lorbeerblätter (*Laurus nobilis*); es enthält Ester, als deren Säure unter anderen Essigsäure nachgewiesen wurde, außerdem finden sich wahrscheinlich Valerian- und Capronsäure in einem Mischungsverhältnis von 40 % Valerian- und 60 % Capronsäure. Ferner konnte Molle 0,07 % einer einbasischen, festen, ungesättigten Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (zur Benzolreihe gehörig?) isolieren, deren Smp. bei 146—147° lag; Molle ist zweifelhaft, ob diese Säure ursprünglich im Öl vorkommt.

Rosaceae.

Dupont und Guerlain (C. r. **123** [1896], 700) studierten die Zusammensetzung französischer Rosenöle; diese stellten sich als wesentlich verschieden vom bulgarischen heraus; sie fanden:

	Franz. Öl 1895	Franz. Öl 1896	Bulg. Öl
Spez. Gew. bei 30°	0,8225	0,8407	0,8650
Opt. Dreh. bei 30° (100 mm)	− 6° 45′	− 8° 3′	− 3° 30′
Stearoptengeh.	35 %	26 %	6—13 %

Das Stearopten wurde in zwei Kohlenwasserstoffe vom Smp. 39° und 24° zerlegt. Die flüssigen Anteile des Öles drehten − 10° 30′, nach dem Verseifen − 7° 55′. D. und G. sind der Ansicht, daß der Ester von wesentlicher Bedeutung für den lieblichen Geruch des Öles ist; als Alkohol konnte Geraniol nachgewiesen werden, als Säure wurde eine solche von sirupartiger Beschaffenheit erhalten.

Das Pelargoniumöl untersuchten 1894 Barbier und Bouveault (C. r. **119**, 281); sie fanden außer anderen Estern auch einen solchen einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche wahrscheinlich an Citronellol, Geraniol bzw. Linalool gebunden ist.

Rutaceae.

Flatau und Labbé (Bl. III, **19**, 361) haben das Pomeranzenschalen- und Mandarinenöl eingehender Untersuchung unterworfen; nachdem sie Kohlenwasserstoffe und Aldehyde abdestilliert hatten, blieb ein Rückstand, den sie verseiften. Von der Säure wurden Salze dargestellt; sie nimmt 4 Atome Brom auf, Smp. 94—96°. „On peut cependant dire que la probabilité pour une formule en C_{21} à deux doubles liaisons, est très grande étant donné que les analyses de Ba et de Br, conduisent à des chiffres très voisins de cette formule.“ Man kann die Säure noch reiner gewinnen, wenn man den Ester erst isoliert; er ist in Alkohol unlöslich und hat den Geruch der Öle.

Labiatae.

Im Majoranöl (*Origanum Majorana* L.) sind ebenfalls Ester vorhanden (W. Biltz, Diss. Greifsw. **1898**).

Im Lavendelöl konstatierten Bertram und Walbaum (J. pr. II, **45**, 593) Ester, deren Säuren im wesentlichen aus Essigsäure, daneben ev. Propion- und Valeriansäure, bestehen. „Die höheren Fettsäuren absorbierten Brom, scheinen also ungesättigte Säuren zu enthalten.“ Sch. u. Co. (Sch. **1903**, II, 44) konnten im französischen Lavendelöl niedrig siedende Fraktionen erhalten, welche hauptsächlich aus Estern bestanden, deren Alkohol Isoamylalkohol war; die Natur der Säure konnte nicht festgestellt werden.

Compositae.

Anthemis Cotula L. liefert bei der Destillation der frischen Blüten 0,013 % Öl (Hurd, Am. Journ. Pharm. **57** [1885], 376) während die frische Pflanze 0,01 % Öl ergab, $d_{26} = 0{,}858$; durch Abkühlen konnte eine kristallinische Säure abgeschieden werden, welche bei 58° schmolz; die letztere wurde auch durch Verseifen des Öles erhalten. Die alkoholischen Bestandteile siedeten nach dem Verseifen von 185—290° und hinterließen einen Rückstand von 20 %.

Das ätherische Öl des Quipitaholzes, dessen botanische Abkunft unbekannt ist, erhielten Sch. u. Co. (Sch. **1896**, II, 75) zu 1 %; es zeigte: Pol. (100 mm) = −34° 31′, $d_{15} = 0{,}934$; es sind Ester, wenn auch nur in geringen Mengen, vorhanden.

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß die Ester in den ätherischen Ölen sehr verbreitet sind, und daß es sich empfiehlt jedes Mal die Menge der vorhandenen Ester durch Verseifung in jedem Öl zu bestimmen. Auf diese Weise wird es möglich sein, Ester festzustellen, wo man sie bisher übersehen hat. — Esterartige Verbindungen sind außerdem beobachtet worden im Vetiveröl (Genvresse und Langlois, C. r. **135**, 1059), ferner im algerischen Rautenöl (v. Soden und Henle, Pharm. Z. **46** [1901], 277), ferner im Mandarinenblätteröl (Sch. **1902**, II, 89) usw.

Zusammenfassendes über das Vorkommen der Ester aliphatischer Säuren.

Von den aliphatischen Säuren kommen in veresteter Form die gesättigten Glieder in größerer Menge vor als die ungesättigten, ebenso wie dies auch bei den freien Säuren der Fall ist. Unter den gesättigten Säuren hinwiederum überwiegt bei weitem die Essigsäure in den Acetaten; nächst der Essigsäure treffen wir am häufigsten die Valeriansäure. Es ist als sicher anzunehmen, daß der liebliche Geruch vieler ätherischer Öle von Estern herrührt, die vielleicht häufig nur in ganz minimalen Mengen vorkommen; der angenehme Geruch verschwindet vielfach, in manchen Fällen dürfte hierzu die Zerstörung des Esters und seine ev. Spaltung in Säure und Alkohol die Veranlassung sein. Die alkoholischen Bestandteile

der Ester sind sowohl aliphatischer, als auch cyklischer Natur; gewöhnlich pflegen in einem Öl die Ester derjenigen Alkohole vorzukommen, welche sich in ihm auch in freiem Zustande befinden. Eine genaue Bestimmung des Estergehalts in den ätherischen Ölen ist demnach vor allem für die Parfümerie wichtig, besonders wenn es sich um geringe Mengen handelt.

---

g) Schwefel- und stickstoffhaltige ätherische Öle.

In der Einleitung wurde auseinandergesetzt, daß wir unter dem Begriff „ätherisches Öl" alle diejenigen Bestandteile einer Pflanze oder eines Pflanzenteils zu verstehen haben, welche sich mit Wasserdämpfen übertreiben lassen. Auch sahen wir bereits, daß wir bei dieser Destillation zwei Fälle unterscheiden müssen. Entweder können die übergehenden Anteile in der Pflanze bereits vor der beginnenden Dampfdestillation fertig gebildet sein, oder es kann sich ereignen, daß erst während der Einwirkung des Wassers und während der Dampfdestillation Zersetzung hochmolekularer Verbindungen eintritt, wie wir denn auch annehmen müssen, daß im Leben der Pflanze die ätherischen Öle aus Kohlehydraten, ev. durch die Eiweißstoffe hindurch, entstehen. Die esterartige Verknüpfung von mehreren Molekülen zu einem einzigen unter Wasserabspaltung, die Aufspaltung wiederum dieser Ester in ihre Komponenten unter Wasseraufnahme, kurzum, diese chemischen Umsetzungen unter Wasserabspaltung und Wasseraufnahme spielen bei sämtlichen chemischen Prozessen im Leben der Pflanzen eine große Rolle; ich erinnere nur an die Bildung der Kohlehydrate, ev. auch an jene der Eiweißstoffe.

So sind es nun auch die Glykoside, welche oftmals unter Wasseraufnahme ein ätherisches Öl liefern: aus dem Amygdalin entstehen Benzaldehyd und Blausäure, aus dem Sinigrin das Allylsenföl, aus dem Gaultherin der Salicylsäuremethylester, aus dem Salicin das Saligenin, aus dem Helicin der Salicylaldehyd; ebenso bilden sich das Eugenol und aus diesem das Vanillin wahrscheinlich durch ein Glykosid hindurch. Ein Glykosid des Eugenols kommt in den Wurzeln von Geum-arten vor; vgl. auch die Arbeiten von Bourquelot und Hérissey (C. r. **140**, 870). Auf die Wichtigkeit der Glykoside als Transportmittel der ätherischen Öle in der Pflanze, sowie überhaupt auf die große Rolle, die diese Körperklasse bei der Entstehung der ätherischen Öle spielt, ist in der Einleitung bereits aufmerksam gemacht worden.

Für die Entstehung der Alkohole teilweise durch die Glykoside hindurch haben wir demnach Beispiele genug. Aus diesen Alkoholen können einerseits Ester, anderseits Kohlenwasserstoffe entstehen. Auch die Aldehyde sahen wir durch die Glykoside hindurch sich bilden; außerdem aber werden viele Aldehyde und Ketone erst aus den Alkoholen durch Oxydation entstehen. Diese Oxydation kann gleichzeitig mit der Abspaltung aus esterartigen Verbindungen (Ester, Glykoside) während Einwirkung von Zymase eintreten. Auch Säuren dürften vielfach aus der Oxydation

der Aldehyde herrühren; daß durch Verseifung von Estern Säuren abgespalten werden können, haben wir oben bereits angeführt. — Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Aldehyde auch aus esterartigen Verbindungen entstehen können, wenn sich bei der Verseifung der letzteren mehrwertige Alkohole mit Hydroxylgruppen bilden, die an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Nach diesen Ausführungen können wir uns über die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern und Oxyden ein mehr oder weniger klares Bild machen, sicherlich erkennen wir vielfach ihren Zusammenhang in der Pflanze. Wie steht es nun mit der Entstehung von schwefel-, bzw. stickstoff-, bzw. schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen in der Pflanze? begegnen wir derartigen Verbindungen unter den Bestandteilen der ätherischen Öle oder nicht? welcher Klasse von Verbindungen gehören sie schließlich bei ihrem ev. Vorkommen an? Die Pflanze nimmt zu ihrer Ernährung schwefelhaltige Nahrung in den Sulfaten, stickstoffhaltige in den Nitraten auf, wenn wir von den Ammoniumsalzen und deren Derivaten absehen. Sie muß demnach sämtliche schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen, die sie in der lebenden Zelle produziert, aus den Sulfaten bzw. Nitraten gewinnen. Die schwefel- und stickstoffhaltigen ätherischen Öle sind, wenn sie überhaupt Sauerstoff enthalten, sehr arm an diesem Element; es ist deshalb ohne weiteres klar, daß starke Reduktionsprozesse der Sulfate und Nitrate in der Pflanze vor sich gehen müssen, wenn diese ätherischen Öle gebildet werden sollen. Die Bildung dieser Bestandteile der ätherischen Öle kann nun durch die Eiweißstoffe hindurch, die ebenfalls aus den Kohlehydraten, salpetersauren, schwefelsauren Salzen usw. unter Reduktion der letzteren entstehen müssen, erfolgen, oder aber es liegt auch die Möglichkeit vor, daß die ätherischen Öle sich vor der Bildung der Eiweißstoffe aus Molekülen aufbauen, die ihrerseits aus Kohlehydraten, Sulfaten und Nitraten unter Reduktion entstanden sind. Ich neige jedoch dazu anzunehmen, daß die schwefelhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle in vielen Fällen durch Zerfall der Eiweißmoleküle entstehen, indem sich ein Teil des Schwefels der letzteren, und zwar derjenige, welcher an Alkyle gebunden ist, unter Bildung von Disulfiden abspaltet. Darüber, wie diese Abspaltung vor sich geht, wissen wir nichts; wir können uns ferner vorstellen, daß es ebenfalls Reduktionsprozesse sind, die hierbei gleichzeitig eine Rolle spielen.

Außer den Disulfiden entstehen auch Polysulfide, in sehr seltenen Fällen Merkaptane. Es ist auch möglich, daß sich aus den Merkaptanen die Sulfide durch Oxydation bilden.

Ferner können die schwefelhaltigen Verbindungen unter Wasseranlagerung aus glykosidartigen Substanzen entstehen. So z. B. bildet sich das Senföl aus myronsaurem Kali nach folgender Umsetzung:

$$C_3H_5N:C\begin{matrix}OSO_3K\\SC_6H_{11}O_5\end{matrix} + H_2O = C_3H_5N:CS + HOSO_3K + C_6H_{12}O_6.$$

Durch diese eigentümliche Verbindung eines Kohlenstoffatoms, wie sie im myronsauren Kali vorliegt, mit einem Sauerstoff- und einem Schwefelatom ist die Bildung des Senföls möglich. Wir können uns auch denken, daß primär unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser die Verbindung $C_3H_5N:C<^{OH}_{SH}$ entsteht, welche ihrerseits sofort Wasser abspaltet. Es braucht wohl nicht nochmals besonders betont zu werden, daß auch die Disulfide auf analoge Weise aus Glukosiden entstehen können, indem ferner z. B. zunächst Sulfhydrate (Merkaptane) gebildet werden, welche sehr leicht durch schwache Oxydationsmittel, wie sie in der Pflanze vorhanden sind, in Disulfide übergehen, wobei selbstverständlich durch weitere Oxydation Polysulfide resultieren. (Vgl. S. 846).

---

a) Schwefelhaltige Bestandteile der Methanreihe in den ätherischen Ölen (N-frei).

Betrachten wir die anorganischen Ausgangsmaterialien, aus welchen die Pflanze organische Verbindungen aufbaut, so sind es die Kohlensäure, das Wasser, Nitrate, Phosphate, Sulfate und Salze der Alkalien und alkalischen Erden, zu denen ev. Eisen- und Manganverbindungen kommen müssen. Aus diesen sauerstoffreichen Verbindungen ist die Pflanze imstande Kohlehydrate und Eiweißstoffe aufzubauen, so daß, wie oben erwähnt, bei diesen Prozessen Reduktionen vor sich gehen müssen. Die Kohlehydrate sowohl, als auch die Eiweißstoffe sind, wenn wir sie mit den Kohlenwasserstoffen, den Terpenalkoholen, Ketonen, Aldehyden und Disulfiden vergleichen, sauerstoffreich, so daß letztere Verbindungen nur unter weiterer Reduktion aus ersteren entstehen können. Dieser Sauerstoffarmut ist es zuzuschreiben, daß die Moleküle, mit denen wir es in ätherischen Ölen zu tun haben, leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wenn wir wenigstens die eben erwähnten Gruppen besonders in Betracht ziehen. Diese Reduktionen müssen ev. mit Oxydationen an anderen Molekülen in der Pflanze verbunden sein, so daß wir uns die Entstehung der ätherischen Öle auch auf diese Weise vorstellen können, indem wir sie danach also nicht als Ausscheidungsprodukte anzusehen brauchen, sondern als Verbindungen, die, wie zuweilen Alkohole, noch sehr gut anderweitig in der Pflanze zum Aufbau von Zellen Verwendung finden können.

Bei den schwefelhaltigen und stickstofffreien Verbindungen handelt es sich weniger um Merkaptane, als hauptsächlich um Di- und Polysulfide; auch diese Verbindungen müssen in der Pflanze entstehen, indem anderweitig, wie erwähnt, Oxydationen stattfinden. Es ist mir jedoch zweifelhaft, ob die Disulfide usw. in der Pflanze Verwendung finden, sondern sie scheinen in der Tat aus Eiweißstoffen abgespalten zu sein, wobei der verbleibende Rest der letzteren anderweitig zum Aufbau von Pflanzensubstanz gedient hat. Es ist nicht unmöglich, daß wir in denjenigen Pflanzen, welche sich durch schwefelhaltige Öle auszeichnen, auch noch diese Spaltungsprodukte

antreffen, daß sich also auch diese Pflanzen durch den Gehalt an letzteren auszeichnen, nicht nur durch jenen an Disulfiden. —

Vielfach macht sich bei der Wasserdampfdestillation von Pflanzenteilen ein unangenehmer Geruch bemerkbar, der von Schwefelwasserstoff herrührt.

171. Schwefelwasserstoff H_2S.

Bei der Herstellung des Anisöls durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* L., ferner besonders auch des Kümmelöls macht sich stets eine stark auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar; wahrscheinlich sind es komplexe Schwefelverbindungen, die während der Wasserdampfdestillation zerfallen. —

Werden die Wurzeln der Schafgarbe (*Achillea Millefolium* L.) mit Wasserdämpfen destilliert, so erhält man nach Bley (Trommsdorffs N. Journ. der Pharm. **16**, II [1828], 96) 0,032 % Öl von unangenehmem Geschmack und an Baldrian erinnerndem Geruch. Spuren flüchtiger Schwefelverbindungen konnten nachgewiesen werden.

172. Schwefelkohlenstoff CS_2

ist ebenfalls wiederholt bei der Destillation ätherischer Öle wahrgenommen worden, namentlich bei der Gewinnung des Senföls. Gadamer (Ar. **235** [1897], 53) hat Versuche darüber angestellt, inwieweit Senföl sich ev. in Schwefelkohlenstoff umsetzt. Kocht man Senföl am Rückflußkühler mit Wasser, so bildet sich kein Schwefelkohlenstoff, dagegen ist letzterer neben Kohlensäure nachweisbar, wenn Senföl mit Wasser unter Druck mehrere Stunden auf 100—105° erhitzt wird. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei der Bildung des Senföls aus dem myronsauren Kali in statu nascendi der Bildung des Senföls folgende Spaltung eher vor sich geht: $2\,CSNC_3H_5 + 2\,H_2O = 2\,C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2$.

173. Merkaptane.

Im Bärlauchöl (*Allium ursinum* L.) wurden von Semmler (A. **241** [1887], 90) neben Vinylsulfid Spuren eines Merkaptans gefunden; man hat ev. in diesem Falle in der Pflanze primär entstandenes Vinylsulfhydrat, welches durch sofortige Oxydation in Vinyldisulfid übergeht oder unter Schwefelwasserstoffabspaltung aus 2 Mol. Vinylsulfhydrat Vinylmonosulfid liefert.

Gesättigte Sulfide bzw. Di- und Polysulfide.

174. Dimethylsulfid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>S$.

Vorkommen, Isolierung usw. Im amerikanischen Pfefferminzöl (*Mentha piperita*) konnten POWER und KLEBER (Ar. **232** [1894], 639) 17 verschiedene Verbindungen feststellen, unter denen auch das Methylsulfid erwähnt wird. Wird dieses Öl rektifiziert, so erhält man eine um 140° siedende Fraktion, diese erweist sich als schwefelhaltig, gibt mit Quecksilber- und Platinchlorid Niederschläge und läßt sich in der geringsten Menge nachweisen. Aber noch andere zersetzliche Schwefelverbindungen scheinen dem amerikanischen Pfefferminzöl eigentümlich zu sein.

Ungesättigte Sulfide bzw. Di- und Polysulfide.

175. Vinylsulfid und Polysulfide $(C_2H_3)_2S$.

Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER (a. a. O.) studierte 1887 das Öl des sich im Rosental bei Leipzig in großer Menge findenden Bärlauchs. Das Öl wurde fraktioniert destilliert, Fraktion Sdp. 95—100° besonders untersucht, $d = 0{,}9125$, Analyse stimmt auf Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$. Die höheren Fraktionen des Rohöls sind reicher an Schwefel, jedoch bleibt in ihnen das Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen wie 2:3. Es wird das Vinyloxyd $(C_2H_3)_2O$ dargestellt, ferner eine große Anzahl Doppelverbindungen des Vinylsulfids mit Quecksilber-, Platinchlorid und Silbernitrat usw.; auch Oxydationsversuche werden gemacht (vgl. Originalarbeit).

---

176. Propylallyldisulfid

$$C_6H_{12}S_2 = \begin{matrix}C_3H_7\cdot S\\C_3H_5\cdot S\end{matrix}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER untersuchte das Knoblauchöl (*Allium sativum* L.) (Ar. **230** [1892], 434) und fand im Gegensatz zu WERTHEIM (A. **51**, 289), daß es kein Allylsulfid enthält. Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert, da es sich bei gewöhnlichem Druck zersetzt. Es wurden vier Fraktionen aufgefangen; die Analyse der ersten Fraktion deutet auf Propylallyldisulfid hin, $d_{15} = 1{,}0231$. Gleichzeitig beschäftigte sich SEMMLER mit dem Zwiebelöl (*Allium Cepa* L.); auch in diesem Öl kommt wahrscheinlich Propylallyldisulfid und zwar in etwas größerer Menge vor.

---

177. Disulfid $C_7H_{14}S_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Die Untersuchung des Asafötidaöls (*Ferula Asa foetida* L.) wurde von SEMMLER (Ar. **229** [1891], 1) vorgenommen, nachdem HLASIWETZ 1849 (A. **71**, 23) Hexenylsulfid und Hexenyldisulfid darin aufgefunden haben wollte. Aus der Untersuchung SEMMLERS geht als wichtigste Tatsache hervor, daß das Öl aus schwefelhaltigen und schwefelfreien Verbindungen besteht. Es wurde im Vakuum fraktioniert und der erste Anteil über Kalium destilliert, wobei ein Terpen (wahrscheinlich Pinen) resultierte. Die höchstsiedenden Anteile wurden ebenfalls über Kalium destilliert, es wurde ein Sesquiterpen erhalten. Außerdem ist ein hochsiedendes blaues Öl vorhanden. Schließlich ergab sich für die schwefelhaltigen Öle die Bruttoformel $C_7H_{14}S_2$. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diesem Öl hartnäckig Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ anhaften, so daß auch im Asafötidaöl außerdem die Gegenwart von Allyldisulfid möglich erscheint.

---

178. Allyldisulfid

$$C_6H_{10}S_2 = \begin{matrix} C_3H_5 \cdot S \\ C_3H_5 \cdot S \end{matrix}.$$

Vorkommen, Isolierung usw. SEMMLER (a. a. O.) fand gelegentlich der Untersuchung des Knoblauchöls, daß es nicht, wie WERTHEIM angenommen hatte, aus Allylsulfid, sondern aus Allyldisulfid besteht. Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert: Fraktion II $Sdp._{14} = 70$ bis 84° hatte die Zusammensetzung des Allyldisulfids.

Lauchhederichöl (*Alliaria officinalis* Andr.) wurde, und zwar das aus den Wurzeln gewonnene, von WERTHEIM (A. **51**, 298 und **52**, 52) im Jahre 1844 untersucht; es soll Allylsulfid aufweisen. Das Öl des Samens besteht nach PLESS (A. **58**, 38) zu etwa $^9/_{10}$ aus gewöhnlichem Senföl und zu $^1/_{10}$ aus Knoblauchöl. Das Kraut (G. u. H. S. 533) scheint dem Geruch nach dieselben Bestandteile wie Knoblauchöl zu enthalten.

---

179. Allyltrisulfid und ev. höhere Polysulfide.

Das Knoblauchöl enthält nach SEMMLER (a. a. O.) zweifellos noch höhere Sulfide, deren Analyse sämtlich ein Verhältnis der Kohlenstoff- zu den Wasserstoffatomen von 3 : 5 ergeben, woraus zu folgern ist, daß Allylpolysulfide vorhanden sind. Durch Zinkstaub läßt sich diesen Verbindungen der Schwefel teilweise entziehen, so daß man schließlich zu dem

Allylmonosulfid $\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}>S$ gelangt. — Die weiteren ausführlichen Mitteilungen über alle diese Körper vgl. in den Originalarbeiten.

Aus den Untersuchungen der angeführten Öle, in denen die Disulfide usw. vorkommen, ist zu entnehmen, daß es sich im wesentlichen um Allylderivate handelt, daß dagegen selten Methyl-, Propyl- usw. Derivate vorkommen. Ferner dürfte als Regel aufzustellen sein, daß in den meisten Fällen Disulfide angetroffen werden, welche mehr oder weniger leicht den Schwefel abgeben und in Monosulfide übergehen. Das Vorkommen der Disulfide bzw. Monosulfide ist auf wenige Pflanzenfamilien beschränkt, und zwar sind es in dem natürlichen Pflanzensystem weit auseinanderstehende Familien, welche derartige schwefelhaltige Moleküle hervorbringen. Hauptsächlich zeichnen sich durch diese ätherischen Öle *Allium*arten aus, welche monokotyl sind und zu den Liliaceen gehören, wohingegen die den Asant liefernden *Ferula*arten dikotyle Umbelliferen sind; schließlich gehört *Mentha piperita,* in deren ätherischem Öl Methylsulfid nachgewiesen wurde, zu den dikotylen Labiaten. Jedoch kann in letzterem Falle von prozentisch nur geringen Mengen dieses Sulfids im Pfefferminzöl die Rede sein, während die Alliumöle fast nur aus Di- und Polysulfiden bestehen; in dem hier in Frage kommenden Ferulaöl schließlich finden sich außer den Disulfiden auch Terpene, Terpenalkohole, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole; die letzteren Verbindungen finden sich auch in den Harzen anderer *Ferula*arten.

Interessant ist das Vorkommen dieser schwefelhaltigen Öle in den *Ferula*arten dadurch, daß es nur ganz nahe verwandte Spezies dieser Gattung sind, welche Harze liefern, die schwefelhaltige Öle enthalten. Andere Spezies der Gattung *Ferula* liefern hinwiederum Harze, welche, wie das *Galbanum*harz, keine Spur Schwefel enthalten.

Die Abscheidung dieser Disulfide usw. aus den ätherischen Ölen erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation; will man sie entfernen, um etwaige schwefelfreie Bestandteile zu isolieren, so empfiehlt es sich, die schwefelhaltigen Bestandteile mittels Quecksilber- oder Platinchlorid auszufällen.

Die Synthese der Disulfide läßt sich durch Behandlung von Kaliumdisulfid mit den entsprechenden Jodalkylen sehr gut ausführen; für die Synthese des Knoblauchöls, des Allyldisulfids, hat man demnach folgende Umsetzung:

$$2\,C_3H_5J + \begin{matrix} KS \\ | \\ KS \end{matrix} = \begin{matrix} C_3H_5\cdot S \\ | \\ C_3H_5\cdot S \end{matrix} + 2\,KJ.$$

Durch Zinkstaub läßt sich auch diesen synthetischen Disulfiden ein Atom Schwefel entziehen, so daß man zu den Monosulfiden kommt.

In den physikalischen Eigenschaften zeichnen sich die Disulfide durch ein über 1,0 liegendes Volumgewicht aus; in chemischer Beziehung sind Derivate, welche mit den Chloriden der Edelmetalle erhalten werden, besonders wichtig. —

Alle erwähnten schwefelhaltigen Öle besitzen einen äußerst unangenehmen, lange anhaftenden Geruch; die geringsten Mengen genügen, um Gegenständen, welche damit in Berührung gekommen sind, tagelang ihren Geruch mitzuteilen. Die Intensität dieser Gerüche ergibt sich schon daraus, daß bei der Destillation des Knoblauchs nur 0,005—0,009 % ätherisches Öl erhalten werden (Sch. **1889**, II, 52 und **1890**, II, 25), $d = 1{,}046—1{,}057$. Die Zwiebel enthält 0,046 % Öl (Sch. **1889**, I, 44), $d_{19} = 1{,}036$, $\alpha_D = -5^0$. Der Bärlauch liefert 0,007 % Öl.

Wegen der Intensität dieser Gerüche dürfen bei dem Ersatz, den diese Öle z. B. für Knoblauch oder die Zwiebel finden sollen, nur geringe Mengen in Anwendung kommen.

Über das Vorkommen schwefelhaltiger ätherischer Öle in den Pflanzen finden wir eine interessante Zusammenstellung in der Apotheker-Zeitg. **1902**, 339, welche von C. Hartwich herrührt. In diese Zusammenstellung sind nicht nur Pflanzen aufgenommen, in denen Öl wirklich aufgefunden ist, sondern auch solche, die sich durch einen scharf brennenden oder an Knoblauch erinnernden Geruch auszeichnen, bei denen also nur der Verdacht auf das Vorhandensein eines solchen Öles gerechtfertigt ist.

„Von den Kryptogamen dürften einige Pilze hierher gehören, allerdings eben nur dem Geruche nach, nämlich der schon eingangs erwähnte *Marasmius alliatus* und der ihm nahe verwandte *Marasmius alliaceus* (Jacq.) Fries.

Unter den Monokotyledonen liefert die Familie der Liliaceae in den zahlreichen Alliumarten ausgezeichnete Vertreter, deren Öle, soweit sie untersucht sind, keinen Stickstoff enthalten.

Phytolaccaceae: *Seguiera floribunda* und *S. alliacea* in Brasilien. Beide Pflanzen heißen wegen des lauchähnlichen Geruches: Pao d'alho = Knoblauchholz.

Cruciferae: Diese Familie liefert, wie bekannt, sehr zahlreiche Pflanzen, die zerrieben scharf und brennend riechen. Soweit die Öle untersucht sind, entstehen sie durch Einwirkung eines Fermentes auf ein Glykosid. Sie enthalten Stickstoff.

Capparidaceae: Ebenfalls mit zahlreichen Vertretern, wie der bekannte Kapernstrauch *Capparis spinosa*. Ich nenne noch als weniger allgemein bekannt *Crataeva Tapia* L. im tropischen Amerika, die ebenfalls Pao d'alho heißt.

Resedaceae: *Reseda odorata* L. Die Wurzel enthält Phenyläthylsenföl.

Moringaceae: *Moringa oleifera* Lam. Die scharf nach Rettig schmeckende Wurzel enthält in ihrem ätherischen Öl Schwefel und Stickstoff.

Die vier zuletzt genannten Familien gehören zur Reihe der Rhoeadales, in der diese Öle so zahlreich vorkommen, daß wir sie als für die ganze Reihe, mit Ausnahme der ebenfalls dahin gehörenden Papaveraceae, charakteristisch erklären dürfen.

Leguminosae mit dem neuen Vertreter *Scorodophloeus* Zenkeri, der die uns hier interessierende Bubimbi-Rinde liefert.

Tropaeolaceae: Das ätherische Öl von *Tropaeolum majus*, der bekannten Kapuzinerkresse, ist von GADAMER neuerdings untersucht, es enthält Stickstoff und Schwefel.

Meliaceae: *Dysoxylum alliaceum* Bl. in Hinterindien, riecht nach Zwiebeln.

Euphorbiaceae: *Rottlera foetidissima* hat einen ähnlichen Geruch.

Limnanthaceae: Die Arten der einzigen Gattung *Limnanthes* gehören nach den Untersuchungen von GUIGNARD, auf die ich nachher noch einzugehen habe, hierher.

Bombacaceae: *Durio zibethinus*, dessen Frucht, der bekannte Duriau, so köstlich schmeckt und so entsetzlich nach faulen Zwiebeln riechen soll, daß wohl kein Reisender, der seine Erlebnisse in Indien mitteilt, ihn zu erwähnen vergißt.

Caricaceae: *Carica Papaya*, der bekannte Melonenbaum. Die Samen und Blüten schmecken nach Kresse, das ätherische Öl der Samen enthält Stickstoff und Schwefel. In der ebenfalls scharf schmeckenden Wurzel ist Glykosid, ähnlich dem Kaliummyronat enthalten, das bei der Destillation der Wurzel mit Wasserdämpfen ein nach Senföl riechendes Destillat liefert.

Umbelliferae: Das ätherische Öl der *Asa foetida* enthält eine Anzahl von Sulfiden, die sämtlich stickstofffrei sind. Vielleicht gehört auch *Carum Carvi* hierher, wenigstens soll bei der Destillation der Früchte ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auftreten.

Labiatae: Ein Knoblauchgeruch wird angeführt von *Teucrium Scordium* L., *T. scordioides* Schrb., *T. canadense* L., *Scorodonia heteromalla* Mnch., *Sc. Arduini* Rchb.

Rubiaceae: Verschiedene Arten der Gattung *Paederia* dürften hierher gehören."

Über die Entstehung der schwefelhaltigen ätherischen Öle in der Pflanze vgl. auch GUIGNARD (Recherches sur la localisation des principes actifs des Crucifères. Paris **1890**. Recherches sur la nature et la localisation des principes actifs chez les Capparidées, Tropéolées, Limnanthées, Résédacées et Papayacées. Paris **1894**). Auch HUSEMANN-HILGER (Pflanzenstoffe **I**, 365) nimmt an, daß das Schwefelallyl oder, wie wir jetzt wissen, das Allyldisulfid in glukosidartiger Bindung ursprünglich im Öle vorhanden ist.

β) Stickstoffhaltige Bestandteile der Methanreihe in den ätherischen Ölen (S-frei).

Unter diesen stickstoffhaltigen Verbindungen können das Ammoniak selbst, alsdann substituierte Ammoniake (Basen: Amine, Imine), ferner Blausäure und ihre Ester (Nitrile), schließlich Cyansäure, Isocyansäure und deren Ester in Frage kommen. Von allen diesen Molekülen scheiden die beiden letzten Gruppen: die Cyansäure, Isocyansäure und ihre Deri-

vate aus; sie sind in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden worden. Auch treten die Basen in der Methanreihe stark zurück. — Hauptsächlich handelt es sich nur um wenige Moleküle, die man unter allen diesen stickstoffhaltigen Verbindungen als zur Methanreihe gehörig in den ätherischen Ölen gefunden hat.

180. Ammoniak NH_3.

Vorkommen, Isolierung usw. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß sich bei der Destillation vieler ätherischer Öle Ammoniak entwickelt. Wir haben in dem Ammoniak das letzte Reduktionsprodukt der Salpetersäure in der Pflanze, genau so wie Kohlenwasserstoffe die letzten Reduktionsprodukte der Kohlensäure darstellen. Immerhin ist es fraglich, ob das Ammoniak ein direktes Produkt der lebenden Pflanze ist, oder ob es nicht vielmehr nach dem Abpflücken und Absterben der Pflanze bei der Gärung und Zersetzung, die durch kleine Lebewesen eingeleitet werden, entsteht. Aus diesem Grunde wird auch eine erhöhte Ammoniakentwicklung wahrgenommen, wenn Pflanzenteile destilliert werden, welche längere Zeit gelagert haben.

Bei der Herstellung des Heracleumöls konstatierte Möslinger (A. **185**, 26 und 39) die Gegenwart von Ammoniak. — Während der Destillation der Cubeben (*Piper Cubeba* L.) ist eine deutliche Ammoniakentwicklung wahrzunehmen, ebenso wie bei der Dampfdestillation des Ingwers, Pfeffers, Piments und anderer Drogen (G. und H. S. 421).

181. Basen der Methanreihe.

Wie bereits vorhin angedeutet, treten die Basen der Methanreihe in den ätherischen Ölen stark zurück; es ist dies auch von Hause aus wahrscheinlich, da die Pflanzenteile, welche der Destillation unterworfen werden, in der Regel sauer reagieren, also etwa vorhandene basische Bestandteile an Säuren gebunden sein müssen. Erst nach dem Absterben der Pflanze tritt allmählich alkalische Reaktion ein, so daß auch alsbald die Bildung von Basen konstatiert werden kann. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß analoge chemische Prozesse auch bei vielen Blütenölen nach der Entfernung der Blüten von der Pflanze sich abspielen.

Dessaignes (J. **1851**, 481) und Wicke (A. **91**, 121) fanden, daß sich bei der Destillation von Pflanzenteilen von *Crataegus oxyacantha* Basen bemerkbar machen. Man sah sie zuerst als Propylamin an; A. W. von Hofmann wies darauf hin, daß wahrscheinlich Trimethylamin vorliegt; vgl. auch Erdmann (B. **32**, 1217). Es ist jedoch hierzu zu bemerken, daß die betreffenden Forscher, bevor sie destillierten, die Lösung alkalisch machten, daher Zersetzung und Freimachung basischer Körper eingetreten sein kann. — Es gehören die Basen der Pflanze, zu denen auch die Alkaloide

zählen, zu denjenigen Verbindungen, welche stark reduziert erscheinen. Basen und ätherische Öle haben auch aus diesem Grunde die größte Ähnlichkeit miteinander, sie erscheinen in den meisten Fällen als die Endprodukte der chemischen Reaktionen, die sich im Leben der Pflanze abspielen; sie sind in vielen Fällen aber noch für den weiteren Aufbau in der Pflanze zu verwenden. — Die mit Wasserdämpfen flüchtigen Alkaloide erhält man erst, wenn man zur Destillation der betreffenden Pflanzenteile Alkali hinzusetzt.

Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 50) beschäftigen sich mit der Untersuchung der Bestandteile des Kümmelöls außer Carvon und konstatieren unter anderem „eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base, die nicht näher untersucht wurde.“ Anm. „Derartige Basen haben wir auch aus dem Öle anderer Umbelliferenfrüchte, wie dem Anisöl und Ajovanöl, gewinnen können.“

---

182. Blausäure und deren Ester der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Vorkommen, Isolierung usw. Die Blausäure ist ein wichtiger Bestandteil vieler ätherischer Öle. Die Giftigkeit derjenigen Öle, in denen die Blausäure vorkommt, dürfte früh bemerkt worden sein. Das Bittermandelöl, das am längsten bekannte blausäurehaltige Öl, scheint in seiner Giftigkeit aber erst von Murray in Göttingen im Jahre 1784 erkannt worden zu sein (Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum in praxeos adjumentum consideratus. Gött. 1784, Vol. III, 215, 220 und 259). Scheele entdeckte bekanntlich im Jahre 1782 die Blausäure; er erkannte jedoch nicht den Blausäuregehalt des Bittermandelöls. Erst im Jahre 1785 vermuteten Remler in Erfurt (Crells chem. Ann. **1785**, II, 433) und im Jahre 1797 Lucas in Arnstadt (Crells chem. Ann. **18** [1797], 101) die Blausäure im Bittermandelöl; nachgewiesen wurde sie jedoch erst im Jahre 1803 von Bohm (Gilberts, Ann. d. Phys. **13** [1803], 503).

Vogel entfernte im Jahre 1822 die Blausäure aus dem Bittermandelöl durch Behandeln mit Barytwasser; Liebig und Wöhler (A. **3**, 252) schüttelten im Jahre 1832 Bittermandelöl mit Eisenoxydulsulfat oder Eisenchlorid und Kalkmilch aus und konnten so reinen Benzaldehyd gewinnen, während Bertagnini im Jahre 1853 (A. **85**, 183) durch die Bisulfitverbindung den Benzaldehyd rein darstellte.

Der qualitative Nachweis der Blausäure geschieht (G. und H. 576) folgendermaßen: 10—15 Tropfen des Öles werden mit 2—3 Tropfen starker Natronlauge durchgeschüttelt; hierauf setzt man einige Tropfen eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung hinzu, schüttelt wie bei der qualitativen Stickstoffprobe um und säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Bleibt ein blauer Niederschlag ungelöst oder scheidet sich ein solcher innerhalb 24 Stunden ab, so ist Blausäure zugegen. Die quantitative

Blausäurebestimmung geschieht nach folgender Methode: ca. 1 g Öl wird abgewogen und in der 10—20fachen Menge Alkohol gelöst; hierzu setzt man 10 g alkoholische Ammoniaklösung und eine wäßrige Lösung von 1 g Silbernitrat und säuert mit Salpetersäure an. Das ausgeschiedene Cyansilber wird abfiltriert und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Über die VIELHABERsche volumetrische Bestimmungsmethode der Blausäure vgl. Ar. **213** [1878], 408. — Nach KREMERS und SCHREINER (Pharm. Rev. **14** [1896], 196) wird 1 g Öl in einem ERLENMEYERschen Kölbchen genau abgewogen, hierzu fügt man mit etwas Wasser angeschlemmtes Magnesiumhydroxyd und einige Tropfen Kaliumchromatlösung. Es wird mit $^n/_{10}$-Silberlösung unter gutem Umschütteln titriert. Der Blausäuregehalt ergibt sich, wenn man die Anzahl der verbrauchten ccm $^n/_{10}$-Silberlösung mit 0,0027 multipliziert. Nach dieser Arbeitsweise läßt sich jedoch nur jene Blausäure bestimmen, die wirklich als solche vorhanden ist; die z. B. an Benzaldehyd angelagerte erhält man so nur unvollkommen. — Häufig ist man gezwungen Salzsäure und Blausäure nebeneinander nachzuweisen. Zum Unterschied vom Chlorsilber (SCH. **1904**, II, 57) verschwindet die durch Cyansilber hervorgerufene Trübung beim Erwärmen der Flüssigkeit bis beinahe zum Sieden, so daß man eine klare Lösung erzielt, während die durch Chlorsilber hervorgerufene Trübung bestehen bleibt.

Die Blausäure ist in verschiedenen Ölen konstatiert worden; am häufigsten findet sie sich in den Samen vieler Rosaceen, außerdem aber auch in anderen Pflanzen.

Ranunculaceae.

In den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* kommt ein Glukosid vor, welches Blausäure liefert (L. VAN ITALLIE, Pharm. Zeit. **1905**, 929).

Rosaceae.

In den bitteren Mandeln (*Prunus Amygdalus* Stokes) findet sich das ätherische Öl nicht fertig gebildet vor, sondern es ist, wie besonders WÖHLER und LIEBIG aufgeklärt haben, ein Glukosid, das Amygdalin, in ihnen vorhanden; das letztere spaltet sich durch Einwirkung von Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Glukose. Deshalb müssen am besten alle Pflanzenteile, Blätter usw., welche destilliert werden sollen, erst bei 50—60° längere Zeit stehen bleiben, bis das Ferment die Aufspaltung vorgenommen hat; wir haben folgende Umsetzung:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O = C_6H_5CHO + CNH + 2C_6H_{12}O_6.$$

Über die weiteren Reaktionen hierbei vgl. den Benzaldehyd.

Das Kirschlorbeeröl (*Prunus Laurocerasus* L.) liefert bei der Destillation der Blätter nach oben angegebener Behandlung ein ätherisches Öl, welches dem Bittermandelöl äußerst ähnlich ist; die Ausbeute beträgt 0,5 % (UMNEY, Pharm. Journ. London III, **5** [1875], 761). Den Blausäuregehalt des Öles entdeckten SCHAUB (Diss. medico-chym., sistens Laurocerasi qualitat. medic. ac venen. usw. Marburg **1802**) und SCHRADER (TROMMSD. Journ. d. Pharm. 11, **1** [1803], 259). Das ätherische Öl bildet sich aus dem

Glukosid Laurocerasin, welches mit dem Amygdalin verwandt, aber nicht identisch ist (LEHMANN, B. **18** [1885], Ref. 569). Das Laurocerasin $C_{40}H_{67}O_{30}N$ besteht aus einer Verbindung von 1 Mol. Amygdalin $C_{20}H_{27}O_{11}N$, 1 Mol. Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$ und 6 Mol. Wasser.

Wildkirschenrindenöl wird aus *Prunus virginiana* Mill. gewonnen, indem die Rinde destilliert wird, nachdem man sie gepulvert mit Wasser in der Wärme hat stehen lassen; es werden 0,2 % Öl erhalten, vgl. PROCTER (Am. Journ. Pharm. **6** [1834], 8 und **10** [1838], 197), ferner POWER und WEIMAR (Pharm. Rundsch. N. Y. **5** [1887], 203), sowie SCH. u. Co. (SCH. **1890**, I, 48). Nach POWER und WEIMAR ist auch hier kein Amygdalin vorhanden, sondern ein Körper, der sich ähnlich wie Laurocerasin verhält; auch Emulsin konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch die Blätter der wilden Kirsche liefern bei der Wasserdampfdestillation ein blausäurehaltiges Wasser (FLÜCKIGER, Pharmacogn. **1891**, III. Aufl., 765).

Ätherische Öle, welche aus Blausäure und Benzaldehyd bestehen, lassen sich aus den verschiedensten Teilen auch anderer Rosaceen erhalten, so nach G. u. H. S. 581 aus den Blättern, Zweigen und Kernen des Pfirsichbaumes (*Prunus Persica* Jess.), aus den Kernen und dem Fleisch der Kirsche (*Prunus Cerasus* L.), aus den Pflaumenkernen (*Pr. domestica* L.), aus der Rinde, den Blättern, Blüten und Samen der Weichselkirsche (*Pr. Padus* L.) und aus den jungen Blättern und Blüten der Schlehe (*Pr. spinosa* L.).

Ferner sind ätherische Öle zu erwähnen, welche von Spezies der Gattung *Spiraea* geliefert werden, die ebenfalls zu den Rosaceen gehören. WICKE (A. **81**, 241) stellte im Jahre 1852 fest, daß in gewissen *Spiraea*-spezies nicht Salicylaldehyd, sondern Amygdalin vorkommt; es sind dies *Sp. Aruncus*, *Sp. sorbifolia* und *Sp. japonica*, die alle zusammengesetzte und fiederteilige Blätter besitzen. Das Zusammenfallen eines derartigen morphologischen Merkmals mit der chemischen Identität einzelner Verbindungen in dem betreffenden ätherischen Öl ist sehr interessant.

Ulmaceae.

Im Garten von Buitenzorg sind die Blätter von *Sponia virgata* Planch. untersucht und Blausäure in ihnen konstatiert worden.

Leguminosae.

Die Blätter von *Indigofera galegoides* D. C. enthalten Amygdalin oder Laurocerasin, welches Blausäure und Benzaldehyd liefert; man erhält 0,2 % Öl, $d = 1{,}046$ (SCH. **1894**, II, 74); vgl. SCH. u. Co. (SCH. **1896**, I, 75), ferner VAN ROMBURGH (Verslag omtrent den Staat VAN S'LANDS Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43).

Euphorbiaceae.

In dem Bericht des bot. Gartens in Buitenzorg vom Jahre 1898 finden sich einige Mitteilungen über das Vorkommen von Blausäure in den Blättern folgender Pflanzen angegeben: *Elateriospermum Tapos* Bl., *Bridelea ovata* Don., *Euphorbia* spec. (Euphorbiaceae).

Melastomataceae.

In dem Jahresbericht 1897 dieses Gartens war Benzaldehyd, aber nicht Blausäure als in den Blättern zweier Spezies des Genus *Memecylon* vorhanden erwähnt worden. Beim zweiten Versuch wurde jedoch Cyanwasserstoff gefunden, ev. verflüchtigt sich die Blausäure schneller als der Benzaldehyd.

Kurz soll das Vorkommen von Blausäure in einigen Pflanzen aufgezählt werden, wie es ebenfalls im Garten von Buitenzorg gefunden wurde. Bei der Destillation der Blätter wurde Blausäure beobachtet:

Passiflora laurifolia L.	Passiflorae
„ *hybr.* Imp. Eugénie	„
„ *princeps* Lodet.	„
Tasconia spec.	„
Plectronia dicocca Brck.	Rubiaceae
Prunus javanica Miq.	Amygdaleae.

In den beiden zuletzt genannten Pflanzen kommt neben der Blausäure auch Benzaldehyd vor.

Caprifoliaceae.

In den Hollunderblättern (*Sambucus nigra*) findet sich ein Glukosid Sambunigrin, welches Blausäure liefert (Bourquelot und Danjou, Journ. pharm. Chim. [6] **22**, 219; C. **1905**, II, 1268). — Auch die *Saxifragacee Ribes rubrum* L. (Johannisbeerstrauch) enthält ein Glukosid, welches Blausäure gibt (Guignard, C. r. **141** [1905], 448).

---

183. Ester der Blausäure: Allylcyanid

$$C_4H_5N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Die Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra* L.) und des Sareptasenf (*Sinapis juncea* L.) enthalten das Glukosid $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$, welches Sinigrin genannt wird und dessen Bruttoformel von Gadamer (Ar. **235** [1897], 44) endgültig festgestellt wurde gegenüber den Angaben von Will und Körner (A. **125**, 257), welche im Jahre 1863 die Formel $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ angenommen hatten. Dieses Glukosid zerfällt nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = CSNC_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Außer dem Senföl entsteht aber gleichzeitig nebenher eine andere Verbindung in größerer oder geringerer Menge, und zwar das Allylcyanid. Daß neben dem Senföl noch eine spezifisch leichtere Verbindung vorkommt, haben bereits Robiquet und Bussy beobachtet (Journ. Pharm. **17**, 294 und **26**, 39 bzw. A. **34**, 223). Von letzterem Forscher stammt auch der Name Myronsäure (acide myronique von μύρον, Balsam). Dieses Cyanallyl wurde als solches von Will und Körner (a. a. O.) genau untersucht. Es wurde konstatiert, daß es auch synthetisch zu erhalten ist durch Fällen

des myronsauren Kalis mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S, ferner beim Stehen von Senföl mit Wasser, wobei folgender Prozeß vor sich geht: $C_3H_5NCS = C_3H_5NC + S$. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit des Senföls ist es nicht zu verwundern, daß sich bei seiner Herstellung stets mehr oder weniger Cyanallyl bildet.

Eig. des Allylcyanids. Das Allylcyanid oder Crotonsäurenitril siedet bei 119° und besitzt im Gegensatz zum Senföl einen angenehm lauchartigen Geruch und $d_{15} = 0{,}8351$. — Das Allylcyanid gehört nach diesen Mitteilungen zu den verhältnismäßig länger bekannten Bestandteilen der ätherischen Öle.

Weitere Nitrile mit Radikalen der Methanreihe sind bisher in den ätherischen Ölen nicht aufgefunden worden.

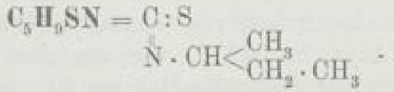
γ) Schwefel- und stickstoffhaltige Bestandteile der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Da die ätherischen Öle mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so kommen für vorliegenden Fall einmal die Rhodanwasserstoffsäure CNSH, sodann die Isothiocyansäure CSNH bzw. die Ester dieser beiden Säuren in Betracht. Rhodanwasserstoffsäure und ihre Ester scheiden aus, da sie bisher nicht konstatiert wurden; damit soll aber nicht gesagt sein, daß sie sich nicht doch in der Pflanze in statu nascendi bilden können und sich dann in die isomeren Verbindungen der Isothiocyansäure und ihrer Ester umlagern. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß diese Umlagerungsfähigkeit eine sehr große ist, so daß demnach diese Vermutung der Umlagerung bei der Bildung der Isothiocyansäureester schon früh ausgesprochen ist. In der Tat soll Rhodanallyl in sehr kleinen Mengen in dem bei 0° aus Senfsamen dargestellten Allylsenföl enthalten sein; bei nachfolgender Destillation dürfte es sich umlagern (B. **10**, 187). — Die Ester der Isothiocyansäure bezeichnen wir mit dem Namen Senföle; die freie Isothiocyansäure ist bisher ebenfalls nicht aufgefunden, auch sonst nicht erhalten worden.

Es sind in den ätherischen Ölen mehrere Senföle konstatiert worden; sie dürften aber sämtlich nicht fertig gebildet in der Pflanze vorkommen, sondern sie entstehen aus Glukosiden, die in einzelnen Fällen isoliert sind, in anderen nicht. Diese Glukoside spalten sich unter Wasseraufnahme in Zucker, Senföl und einen sauren Bestandteil. Wie die Verkupplung der einzelnen Atome in jedem speziellen Falle in den Glukosiden vor sich geht, muß dahingestellt bleiben. Es ist ev. anzunehmen, daß in dem myronsauren Kali, dem Glukosid des Senfsamens, die Schwefelsäure und das Senföl mit der Glukose esterartig verbunden sind, und daß bei der Einwirkung des Ferments Myrosin unter Zufuhr von Wasser eine Aufspaltung in Senföl, Traubenzucker und Kaliumhydrosulfat statthat.

Gesättigte Senföle der Methanreihe.

184. Sekundäres Butylsenföl



$$C_5H_9SN = \overset{\displaystyle C:S}{\underset{\displaystyle N}{\|}} \cdot CH{<}^{CH_3}_{CH_2 \cdot CH_3} \, .$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Senföl des Löffelkrauts (*Cochlearia offic.* L.) ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Bekannt dürfte es bereits um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts gewesen sein, denn es findet sich schon in der Taxe der Stadt Frankfurt 1587. — Nach GADAMER (Apotheker-Zeitg. **13** [1898], 679) gewinnt man das Öl aus trocknem Kraut, indem man es mit Pulver des weißen Senfes und Wasser stehen läßt und das gebildete Löffelkrautöl abdestilliert; Ausbeute 0,23 % und mehr.

Nach demselben Forscher ist das Löffelkrautöl optisch aktiv, $\alpha_D = + 55,27^0$. Bei der fraktionierten Destillation von 42,8 g Öl gingen von 150—154° = 6,3 g, von 154—156° = 12,2 g, von 156—158° = 10,0 g, von 158—162° = 12,0 g über, während 2 g im Rückstand blieben; das Volumgewicht der einzelnen Fraktionen schwankte von 0,941—0,943, der Drehungswinkel hingegen von + 51,41 bis + 62,78°.

Von älteren Untersuchungen liegt jene von SIMON vor (P. **50** [1840], 377): er konstatierte den Sdp. 156—159°, ferner, daß das Öl Schwefel enthält und mit Ammoniak eine Verbindung eingeht, welche dem Thiosinamin sehr ähnlich ist. GEISELER (Diss. Berlin **1857**) sieht dagegen das Öl für stickstofffrei und sauerstoffhaltig an, indem er es als Oxysulfid des Allyls anspricht. Erst die Untersuchungen von A. W. HOFMANN (B. **2** [1869], 102 und **7** [1874], 508) brachten mehr Klarheit in die Zusammensetzung des Öles; er analysierte das zwischen 160—163° Siedende und erkennt dies als Butylsenföl. HOFMANN findet ferner, daß dieses Butylsenföl nicht n-Butylsenföl ist, sondern Sekundär-Butylsenföl, und führt gleichzeitig die Synthese desselben aus; Sdp. der synthetischen Verbindung 159,5°, $d_{12} = 0,944$. HOFMANN läßt die optische Aktivität des Löffelkrautöls unberücksichtigt; erst GADAMER (Ar. **235** [1897], 570 und Ar. **237** [1899], 92, sowie Ar. **239** [1901], 283) legt Gewicht auf die optische Aktivität; er stellt durch Erhitzen des Butylsenföls mit Ammoniak auf 100° den optisch aktiven, bei 137° schmelzenden Sulfoharnstoff dar; es werden die verschiedensten Derivate gewonnen (vgl. Originalarbeit). Die Spaltung des razemischen Sekundär-Butylsenföls führte alsdann THOMÉ (B. **36**, 582) aus. Es gelang ihm durch d-Weinsäure das d-sekundäre Butylamin zu gewinnen $d_{20/4} = 0,724$, $[\alpha]_{D_{20}} = +7,44^0$. Aus der Mutterlauge erhielt er die l-Modifikation, Sdp. = 63°, $d_{20/4} = 0,725$, $[\alpha]_{D_{20}} = -7^0 40'$. Das Senföl selbst wurde nach der Methode von HOFMANN dargestellt, indem das Amin mit Schwefelkohlenstoff, alsdann mit Quecksilberchlorid behandelt, das Reaktionsprodukt am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und das gebildete Senföl mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das d-Sekundär-Butylsenföl siedet

bei 159°, $d_{20/4} = 0{,}943$, $[\alpha]_D = +61{,}88°$, die l-Modifikation hat Sdp. 159° $d_{20/4} = 0{,}942$, $[\alpha]_D = -61{,}80°$; GADAMER gibt für das natürliche Cochleariaöl $[\alpha]_D = +55{,}27°$ und für das aus dem d-Butylamin dargestellte $[\alpha]_D = +61{,}36°$ an.

Schließlich liegt eine Arbeit von GADAMER (Ar. **242** [1904], 48) und seinem Mitarbeiter URBAN (Ar. **242**, 51) vor; sie teilen mit, daß die Razemisierung beim Erhitzen des Sekundär-Butylsenföls mit Salzsäure ziemlich weit geht, ferner folgen Mitteilungen über das Butylamin und über das ätherische Öl aus den Samen von *Cochlearia offic.* (vgl. über Weiteres ebenfalls die Originalarbeit).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch das Sekundär-Butylsenföl in *Cochlearia offic.* nicht fertig gebildet vorkommt, sondern daß es erst aus einem Glukosid durch Einwirkung eines Fermentes gebildet wird; dieses Glukosid ist jedoch bisher nicht isoliert worden. —

Cardamine amara L. enthält etwa 0,036 % Sekundär-Butylsenföl; vgl. K. FEIST (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. zu Breslau 1905).

Ungesättigte Senföle der Methanreihe.

185. Isothiocyansaures Allyl (Allylsenföl)

$$C_4H_5SN = CSN \cdot C_3H_5.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Es wurde bereits mitgeteilt, daß im schwarzen Senf (*Sinapis nigra* L.) und im Sareptasenf (*S. juncea* L.) ein Glukosid Sinigrin vorkommt, welches durch Einwirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Traubenzucker und Kaliumhydrosulfat gespalten wird. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß der Senfsamen schon im Altertum bekannt war, indem sich diesbezügliche Stellen bereits in der Bibel finden. Auch die medizinische Anwendung des Senfs geht weit zurück. Ferner ist es klar, daß man sich chemisch sehr bald mit derjenigen Verbindung beschäftigte, welcher die Samen ihre Anwendung verdanken. Die Senfsamen an und für sich sind geruchlos; zur Spaltung des Glukosids ist die Gegenwart von Wasser nötig, wie GLASER 1825 (Repert. f. d. Pharm. I, **22**, 102), BOUTRON und ROBIQUET 1831 (Journ. d. Pharm. II, **17**, 294) und FAURÉ ebenfalls 1831 (Journ. d. Pharm. II, **17**, 299) nachwiesen. 1833 führten alsdann DUMAS und PELOUZE (A. ch. II, **53**, 181 und A. **10**, 324) die erste Elementaranalyse aus und stellten durch Einwirkung von Ammoniak auf Senföl das Thiosinamin her. Daß bei der Bildung des Allylsenföls ein Ferment wirksam ist, wurde von BOUTRON und FREMY (A. **34**, 230) im Jahre 1840 erkannt; die Genannten isolierten durch Extraktion des Samens mit Alkohol das Myrosin und ließen es auf einen wäßrigen Auszug des mit Alkohol extrahierten Senfs einwirken. Das Glukosid Sinigrin wurde zuerst von BUSSY (A. **34**, 223) gewonnen. WILL (A. **52**, 1) und

WERTHEIM (A. **52**, 54) haben im wesentlichen im Jahre 1844 die chemische Natur des Senföls aufgeklärt; letzterer hatte kurz vorher das Radikal Allyl entdeckt, und zwar im Knoblauch (*Allium sativum*), woher auch der Name des Radikals stammt; obwohl das Knoblauchöl Allyldisulfid enthält, so konnte nichtsdestoweniger von WERTHEIM auf die Existenz des Radikals Allyl geschlossen werden.

Das Glukosid (myronsaures Kalium) findet sich außer im schwarzen und im Sareptasenf auch im Meerrettig (*Cochlearia Armoracia* L.); in der Wurzel dieser Pflanze ist wahrscheinlich ebenfalls Sinigrin vorhanden (GADAMER, Ar. **235** [1897], 577), das beim Reiben der wasserreichen Wurzel durch ein gleichzeitig vorhandenes Ferment unter Bildung von Senföl gespalten wird; in gläsernen Gefäßen mit Wasserdampf destilliert erhält man eine Ausbeute von 0,05 %. Es wurde von HUBATKA (A. **47** [1843], 153) und SANI (Accad. Linc. **1892**) untersucht.

Auch die Wurzeln des Lauchhederichs (*Alliaria offic.* Andr.) liefern bei 0,033 % Ausbeute ein Öl, das mit dem Senföl übereinstimmt und einen Allylthioharnstoff (Thiosinamin) vom Smp. 74° liefert. Nach PLESS (A. **58** [1846], 38) liefern die Samen ein Öl, welches zu $^9/_{10}$ aus Senföl und $^1/_{10}$ aus Knoblauchöl besteht.

In der Wurzel von *Reseda odorata* glaubte VOLLRATH (J. **1871**, 408) Allylsenföl nachgewiesen zu haben, jedoch ist es in diesem Falle Phenyläthylsenföl, wie BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **50** [1894], 555) gezeigt haben. — Wenn man nach PLESS (A. **58** [1846], 36) das Kraut oder die Samen von *Thlaspi arvense* L. mit Wasser ansetzt und nach einiger Zeit destilliert, so entsteht ein Öl, welches Senföl (Thiosinamin Smp. 72°) und wahrscheinlich Allyldisulfid enthält. Auch die ätherischen Öle von *Capsella bursa pastoris*, *Cardamine* und *Sisymbrium* spec. weisen als Bestandteil Senföl auf. —

Die Abscheidung des Senföls geschieht am besten durch fraktionierte Destillation; vielfach ist das isothiocyansaure Allyl der einzige betreffende Bestandteil des ätherischen Öles.

Synthetisch läßt sich das Senföl durch Behandeln von Allylsulfid mit Rhodankalium (WERTHEIM, A. **55**, 297), ferner durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (ZININ, A. **95**, 128) erhalten. Es entsteht bei diesen Reaktionen zweifellos zunächst Allylrhodanid, welches sich aber bei der Destillation in das isomere Allylsenföl umlagert.

Eigenschaften des isothiocyansauren Allyls. Sdp. 150,7°, $d_{10,1} = 1{,}0173$. Das Senföl gibt in Verbindung mit Wasser seinen Schwefel zum Teil ab, so daß Allylcyanid entsteht.

Über die quantitative Bestimmung des Senföls im Senfsamen vgl. SCHLICHT (Fr. **30**, 661); GRÜTZNER (Ar. **237** [1899], 185) führt zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Senföl das Allylsenföl in Thiosinamin über und oxydiert das letztere mit Natriumsuperoxyd; die entstandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat oder auch titrimetrisch mit n-Chlorbaryumlösung bestimmt. Nach GADAMER (Ar. **237**, 110) wird Senföl quantitativ bestimmt, indem man sich zunächst einen Senfspiritus herstellt

(2 g Senföl und 98 g Weingeist); von diesem Senfspiritus läßt man 5 ccm in einem Meßkolben von 50 ccm Inhalt mit 25 ccm $^n/_{10}$ Silberlösung und 5 ccm Ammoniak verschlossen 24 Stunden stehen. Füllt man nunmehr zur Marke auf, so dürfen 25 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 4 ccm Salpetersäure und einigen Tropfen schwefelsaurer Eisenoxydlösung nicht mehr als 4,5 ccm und nicht weniger als 4,1 ccm $^n/_{10}$ Rhodanammonlösung bis zur eintretenden Rotfärbung verbrauchen (92,6 bis annähernd 100 % Allylsenföl). —

Der Schwefelkohlenstoffgehalt im Senföl läßt sich durch Überführung des CS_2 in xanthogensaures Kupfer und quantitative Bestimmung desselben ermitteln (MACAGNO, Z. für analyt. Ch. **21** [1882], 133). Sollen jedoch die in jedem Senföl enthaltenen geringen Spuren Schwefelkohlenstoff bestimmt werden, so verfährt man nach A. W. HOFMANN (B. **13** [1880], 1732) so, daß man die Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 + CS_2$ herstellt. — Aus neuerer Zeit finden sich Angaben über quantitative Bestimmungen des Senföls von ROESER (Journ. pharm. chim. VI, **15** [1902], 361), sowie von SCHLICHT (Pharm. Ztg. **48** [1903], 184). — Vgl. auch eine frühere Abhandlung von KREMEL (Pharm. Post **21** [1888], 828). Ferner ist eine Arbeit von VUILLEMIN (Pharm. Centralhalle **45** [1904], 384) zu erwähnen. — Eine Zusammenstellung aller Methoden s. HARTWICH u. VUILLEMIN (Apoth. Zeit. **20** [1905], 199).

Identifizierung des Allylsenföls. Das zu untersuchende Öl wird ev. zuerst fraktioniert, man fängt die um 150° siedenden Anteile für sich auf und bestimmt alsdann die physikalischen Daten; der Schwefel- und Stickstoffgehalt im Verein mit diesen Eigenschaften, sowie der eigentümliche Geruch dürften keinen Zweifel über die Identität lassen. Zur weiteren Identifizierung stellt man das bei ca. 78,4° schmelzende Thiosinamin her.

Konstitution des Allylsenföls. Die Bruttoformel des Allylsenföls ergibt sich aus der Analyse und Dampfdichte. Die weitere Konstitution ist aus der Synthese zu folgern, besonders, daß das Radikal Allyl vorliegt.

Da man nun vom Rhodankalium ausgeht, so könnte die Konstitution nur jene eines rhodanwasserstoffsauren Esters oder aber die des Isothiocyansäureesters sein. Daß eine Verbindung von der letzteren Konstitution vorliegt, wird durch die leichte Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Allylthioharnstoff bewiesen; letztere Reaktion ist vollkommen gleich der Umsetzung der Cyansäure mit Ammoniak zu Harnstoff bzw. der Amine mit Cyansäure zu alkylierten Harnstoffen oder schließlich der Isocyansäureester (z. B. Carbanil) mit Aminen, wobei dialkylierte Harnstoffe resultieren (Phenyl-Alkylharnstoff).

Geschichte des Allylsenföls. Die Geschichte des isothiocyansauren Allyls gehört den ersten ausführlichen chemischen Untersuchungen über die ätherischen Öle an, wenn sich auch die volle Aufklärung über alle Verhältnisse der Bildung des Senföls bis in die letzten Jahre hinein ausgedehnt hat. Daß die medizinische Verwendung und Herstellung des Öles in die vergangenen Jahrhunderte zurückgreift, haben wir bereits erwähnt, ebenso die Erkenntnis von seiten GLASERS, BOUTRONS, ROBIQUETS usw., daß zur Bildung des Senföls Wasser notwendig ist (1825

bis 1831). Daß ferner ein Ferment nötig ist, wurde 1840 von BOUTRON und FREMY gefunden. BUSSY isolierte das Senföl 1840 und untersuchte es mit ROBIQUET.

Kurz vorher, im Jahre 1839, stellte LOEWIG (J. pr. I, **18**, 127) im Gegensatz zu allen seinen Vorgängern fest, daß das Senföl sauerstofffrei ist; er erhielt eine richtige Analyse, stellte aber die Formel $C_8H_{10}S_2N_2$ auf. Die richtige Bruttoformel stammt alsdann von WILL und KÖRNER bzw. WERTHEIM aus dem Jahre 1844; auch erkennen sie, daß eine Allylgruppe vorhanden ist. Jedoch bleibt noch die Bindung des Schwefels aufzuklären, ob er einwertig oder zweiwertig an Kohlenstoff gebunden ist, ob also ein Thio- oder Isothiocyansäureester vorliegt. WILL sowohl wie WERTHEIM sehen das Senföl als Schwefelcyanallyl an, indem letzterer gleichzeitig aus dem Allylsulfid und Rhodankalium Senföl erhalten hat. Daß ein Ester der Thiocyansäure vorliegt, glaubte man besonders noch nach der Synthese ZININS aus Allyljodid und Rhodankalium, ferner BERTHELOTS und DE LUCAS (C. r. **41** [1855], 21) folgern zu müssen. Bereits ÖSER (A. **134**, 7) zeigte, daß dem Allylester der Rhodanwasserstoffsäure ganz andere Eigenschaften zukommen. Erst die Untersuchungen BILLETERS (B. **8**, 464 und 820) im Jahre 1875, sowie GERLICHS aus dem gleichen Jahre (B. **8**, 650 und A. **178**, 89) bewiesen, daß sich bei der Synthese das Rhodanallyl beim Sieden in das isomere Isothiocyanallyl umlagert.

Nun könnte man annehmen, daß auch bei der Aufspaltung des Sinigrins zuerst Rhodanallyl entsteht und daß dann beim Erhitzen die Umlagerung stattfindet. E. SCHMIDT (B. **10**, 187) führte im Jahre 1877 Gärungsversuche bei niedriger Temperatur aus, aber auch bei 0° entstand direkt Senföl, indem gleichzeitig nur sehr wenig Rhodanallyl gebildet wurde. Für die Konstitution des Sinigrins selbst kann man diese Bildung des Senföls auch bei niedriger Temperatur nicht verwerten, da die Umlagerung in statu nascendi schon in der Kälte vor sich gehen kann.

Zur Geschichte des Sinigrins ist noch nachzutragen, daß GADAMER (Ar. **235**, 44) endlich im Jahre 1897 die richtige Formel $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$ im Gegensatz zu $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ aufstellte, welche WILL und KÖRNER gefolgert hatten. ($C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = CSNC_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$.)

Die ausgebreitete Anwendung des Senföls in der Medizin hat bewirkt, daß man nicht nur dieses synthetisch darstellte, sondern daß man auch andere Senföle synthetisierte. Als Radikale führte man die verschiedensten ein, besonders interessant sind für uns jene Senföle, deren Radikale der Terpenreihe angehören. Vor allem haben sich v. BRAUN und RUMPF (B. **35** [1902], 830) mit der Darstellung derartiger Verbindungen beschäftigt (Pinyl-, Kampfyl-, Thujylsenföl).

---

186. Crotonylsenföl

$$C_5H_7SN = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2NCS.$$

Vorkommen, Isolierung und Synthese. SJOLLEMA (R. **20**, 237) untersuchte das ätherische Öl, welches aus *Brassica Napus* gewonnen war. Die

Samen dieser Pflanze werden zur Gewinnung des fetten Öles verarbeitet; die Rückstände liefern Kuchen, welche als Futter dienen; letztere sind absolut geruchlos, nehmen aber unter Umständen einen intensiven Senfölgeruch an. SJOLLEMA zeigte nun, daß, wenn man weißen Senfsamen zusetzt, welcher im Gegensatz zum schwarzen Senfsamen sehr reich an dem Ferment Myrosin ist, mit dessen Hilfe auch das Sinigrin aufgespalten wird, ein Senföl entsteht, welches durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden kann.

Eig. des Crotonylsenföls. $d_{0/4} = 0{,}933$, Sdp. 174° unter geringer Zersetzung, Dampfdichte gef. 4,191, ber. 3,914; es reduziert Permanganat und entfärbt Bromwasser. Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = SC(NH_2)NHC_4H_7$ wird aus dem Senföl durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak erhalten; farblose Nadeln vom Smp. 64°, $d_{78,1} = 1{,}0638$, $n_a = 1{,}57176$ (EYKMAN).

Identifizierung des Crotonylsenföls. Das Crotonylsenföl dürfte am besten durch seinen Siedepunkt, seine physikalischen Eigenschaften, sowie durch seinen bei 64° schmelzenden Thioharnstoff zu charakterisieren sein.

Konstitution des Crotonylsenföls. Die Konstitution dieses Senföls ergibt sich aus dem bisher Mitgeteilten insofern, als zweifellos ein Ester der Isothiocyansäure vorliegt, so daß nur übrig bleibt die Konstitution des Radikals C_4H_7 aufzuklären. Wir kennen bereits ein synthetisches Crotonylsenföl, welches A. W. HOFMANN (B. **7**, 516) aus Crotonylamin darstellte; diese Base war aus dem Isobutylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° gewonnen worden; ihr Siedepunkt liegt bei 179°, der Thioharnstoff schmilzt bei 85°. Vergleichen wir die Herstellungsweise sowie die Daten mit jenen des natürlichen Crotonylsenföls, so ist eine Identität beider ausgeschlossen. Vielmehr deuten die von EYKMAN ausgeführten refraktometrischen Messungen darauf hin, daß in dem Naturprodukt ein Homologes des gewöhnlichen Allylsenföls vorliegt, und zwar wurde die Dichte und der Brechungsexponent des Allylthioharnstoffs bestimmt, EYKMAN erhielt $d_{78,1} = 1{,}1100$, $n_a = 1{,}59362$. Diese Zahlen verglichen mit den obigen des Thioharnstoffs aus natürlichem Crotonylsenföl lassen eine Homologie des Crotonyl- mit dem Allylsenföl wahrscheinlich erscheinen, so daß man für ersteres die Formel $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCS$ in Betracht ziehen kann. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob diese Ansicht richtig ist.

Senföle liefernde Glukoside fand TER MEULEN (R. **19**, 37) in den Samen der Kapuzinerkresse, in den Wurzeln von *Sisymbrium alliaria* und *Isatis tinctoria*, den Blättern von *Cardamine pratensis*, den Samen des schwarzen und roten Rettigs und verschiedener Brassicaarten.

Zusammenfassendes über die Senföle der Methanreihe. In allen Fällen, in denen Senföle aus Pflanzenteilen erhalten wurden, müssen wir annehmen, daß sie nicht fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen, sondern daß sie sich mit Glukosen und Kaliumhydrosulfat verkuppelt in Form von Glukosiden, sowohl im Kraut, als auch in den Samen der Pflanzen finden. Ausnahmslos handelt es sich bei dem Vorkommen der Senföle

um Pflanzen, welche der Familie der Cruciferen angehören; es ist auffallend, daß diese Pflanzenfamilie nur schwefelhaltige Bestandteile in den ätherischen Ölen enthält. Die Spaltung der verschiedenen Glukoside erfolgt durch ein Ferment, welches sich in besonders reichlicher Menge in den Samen des weißen Senfes findet. Diese Samen enthalten nun nicht das Glukosid Sinigrin, sondern das Glukosid Sinalbin, welches bei der Spaltung p-Oxybenzylsenföl liefert. Wir werden später sehen, daß es auch noch andere Ester der Isothiocyansäure gibt, so daß das Vorhandensein von derartigen Glukosiden wie von der Natur des Sinigrins und Sinalbins verschiedentlich in den Pflanzen beobachtet ist. Die Senföle dürften das prägnanteste Beispiel sein, an dem wir die Bildung der ätherischen Öle aus komplizierteren Molekülen, wie z. B. aus denen der Glukoside, verfolgen können. Besonders sind die Glukoside der Senföle in den Samen verbreitet, finden sich aber auch im Kraut und in der Wurzel. Trotzdem nun aber in der Wurzel ziemlich viel Wasser vorkommt, findet die Spaltung der Glukoside erst statt, wenn man die Wurzeln zerreibt und stehen läßt. Danach scheint es so, als ob die Fermente, wenn solche zugegen sein sollten, erst außerhalb der lebenden Pflanze wirken, da wir ja die unverletzten Samen als einen Keimling ansehen müssen, dessen Leben nur stillsteht, bis geeignete Bedingungen entstehen, unter denen das Wachstum beginnt. Interessant ist es, daß der Hauptvertreter der Senföle eine Allylgruppe enthält, genau so wie der Hauptvertreter der schwefelhaltigen und stickstofffreien ätherischen Öle, das Allyldisulfid, ebenfalls dieses Radikal aufweist. —

Besonders sind es demnach drei Pflanzenfamilien, die Liliaceen, Umbelliferen und Cruciferen, in denen schwefelhaltige Öle vorkommen; die letzteren enthalten in den Senfölen gleichzeitig Stickstoff. Schon aus diesem Vorkommen ist zu ersehen, daß die ätherischen Öle, in denen sich schwefelhaltige Bestandteile befinden, ihrer Zahl nach beschränkt sind. In denjenigen Ölen, welche Senföl enthalten, ist bisher kein Terpen oder Terpenalkohol nachgewiesen, ebensowenig in den schwefelhaltigen Ölen der Liliaceen, während das aus dem Harz des Stinkasants gewonnene Asafötidaöl Terpene, Terpenalkohole, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole enthält. In diesem Umbelliferenharze haben wir eben ein Gemisch der genannten Moleküle, wie sie sich auch sonst in den Harzen finden, mit den Disulfiden, die einigen wenigen Ferulaarten eigentümlich sind. Die ätherischen Öle aus letzteren Pflanzen bilden demnach gewissermaßen einen Zusammenhang der schwefelfreien ätherischen Öle mit den schwefelhaltigen.

Zusammenfassende Mitteilungen über sämtliche aliphatische Bestandteile ätherischer Öle. Über das ganze Pflanzenreich verbreitet treffen wir in den ätherischen Ölen Moleküle an, welche der Methanreihe angehören. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Schwefel und Stickstoff enthaltende Verbindungen scheinen regellos in den ätherischen Ölen der einzelnen Familien vorzukommen; dennoch dürften sich vielfach

Zusammenhang und Gesetzmäßigkeiten ergeben, dennoch dürften gewisse Verbindungen dieser Hauptgruppen charakteristisch für die einzelnen Pflanzenfamilien sein, wenn wir die Bestandteile der ätherischen Öle einmal betrachten, wie sie prozentisch in den verschiedenen Ölen vorkommen, alsdann auch, wenn wir nicht zu großes Gewicht auf die einzelnen Verbindungen legen, ob sie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde usw. sind, sondern, wenn wir den ganzen Bau der Moleküle mehr in Betracht ziehen.

So z. B. können wir von einem charakteristischen Vorkommen von Verbindungen der Tanacetonreihe sprechen, gleichgültig, ob sich Tanaceton, Tanacetylalkohol, Tanacetylacetat und vielleicht auch Tanaceten in dem Öl finden, ferner z. B. von einem charakteristischen Vorkommen von Verbindungen der Kampferreihe, gleichgültig, ob wir auf das Keton Kampfer, den Alkohol Borneol, den Ester Bornylacetat oder den Kohlenwasserstoff Kampfen stoßen. Ebenso verhält es sich mit dem Terpineol und Limonen; schwerer ist schon, wie z. B. in den Koniferennadelölen, ein Zusammenhang zwischen dem l-Limonen und dem Bornylacetat zu konstatieren, aber wir stehen noch im Anfang aller dieser Betrachtungen von diesem Standpunkte aus. In der aliphatischen Reihe besteht sicherlich ein physiologischer Zusammenhang zwischen den olefinischen Terpenen wie Myrcen, den Alkoholen — Geraniol, Linalool, Citronellol — ihren Estern und den zugehörigen Aldehyden — Citronellal und Citral. — Schwerer ist es natürlich einen Zusammenhang zwischen den einzelnen gesättigten Säuren, Ketonen und Kohlenwasserstoffen zu finden, wenn sich auch hier sicher Regelmäßigkeiten zeigen werden. Es muß eben eine unserer Aufgaben sein, durch weiteres Studium der Bestandteile der ätherischen Öle sowohl in bezug auf ihre Konstitution, als auch ihr prozentisches Vorkommen in den einzelnen Ölen, weiteres Material herbeizuschaffen. Vielleicht gelingt es, noch kompliziertere Moleküle bei allen diesen Gruppen zu fassen, aus denen wir die einzelnen ätherischen Öle ursprünglich abspalten können, wie die Senföle aus den Glukosiden.

Zweifellos ist es uns, wie verschiedentlich konstatiert wurde, gelungen, einen Zusammenhang der aliphatischen Verbindungen sowohl mit den cyklisch-hydrierten, als auch mit den Benzolderivaten herzustellen, so daß es den Anschein gewinnt, als ob diese beiden Gruppen von Verbindungen auch in der Pflanze aus der ersteren entstehen. —

Eine große Anzahl von aliphatischen Molekülen, die in den ätherischen Ölen vorkommen, haben wir kennen gelernt, aber mit Ausnahme der olefinischen Terpenalkohole und in sonstigen wenigen Fällen tritt das prozentische Vorkommen der einzelnen Bestandteile zurück. Selten ist es immerhin, wenn das Öl fast vollkommen aus aliphatischen Molekülen besteht, wie z. B. das Palmarosaöl, gewisse Eucalyptus-, Rosen-, Pelargonium- und Rautenöle. Gewöhnlich finden sich die aliphatischen Verbindungen vergesellschaftet mit cyklisch-hydrierten, selten mit Benzolderivaten.