

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. Andererseits 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, andererseits 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.

#### a) 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 cyclisches 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 7½ 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 flüchtig. Sdp.: 101° (WENZELL, A. 198, 365). Sdp. 98,43° (THORPE, A. 198, 367).

**Volungewicht.** 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. Dasselbst 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  $d_{17,0} = 0,565$  (?) 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 Azelainsäure 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.<sub>50</sub> = 98°; bei gewöhnlichem Druck destilliert zersetzt sich das Heptyljodid in Heptylen und Jodwasserstoff.

Heptylacetessigester  $C_{13}H_{24}O_3 = H_3C \cdot CO \cdot \overset{C_7H_{15}}{CH} \cdot COOC_2H_5$ . 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  $C_{10}H_{20}O = \overset{H}{\underset{H_3C}{C}} > CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  läßt sich durch Verseifen aus vorigem Ester gewinnen. Farblose, angenehm ketonartig riechende Flüssigkeit, spez. leichter als Wasser, Sdp. 196—198°.

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

Heptylmalonsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = HOOC \cdot \overset{C_7H_{15}}{CH} \cdot COOH$  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  $C_9H_{16}O_3 = \overset{C_7H_{15}}{CH_2} \cdot COOH$  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.

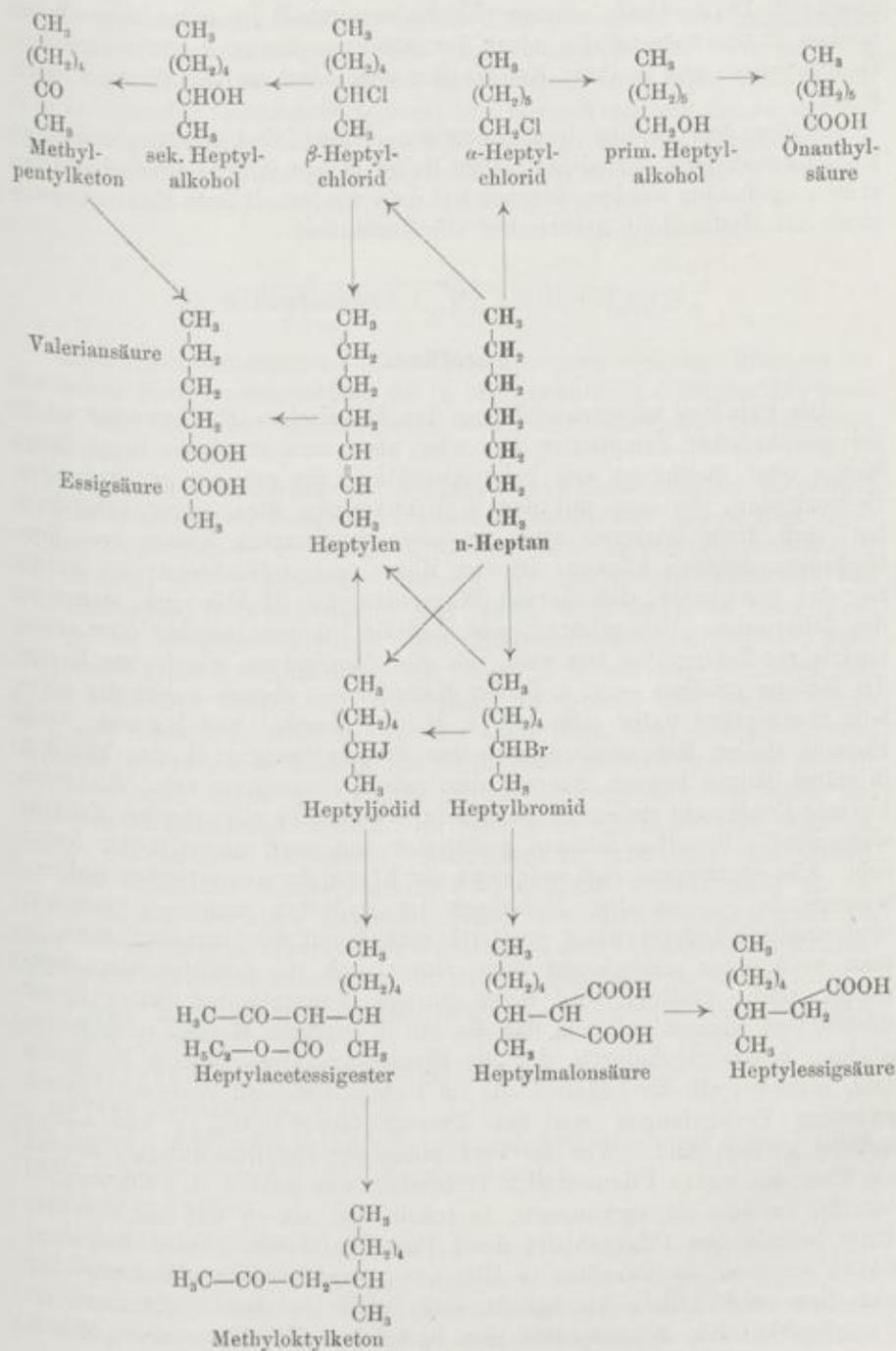
Identifizierung des n-Heptans. Über die Identifizierung finden wir keine Angaben; von allen Eigenschaften dürfte sich am besten die Analyse, das Volumgewicht, der Siedepunkt und der Brechungsexponent eignen. Von den chemischen Reagentien sind die wichtigsten die Überführung in das Heptylen durch das 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  $C_{15}H_{32}$ ). 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 Zusammensetzung  $C_nH_{2n+2}$  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-Methoxyzimsäureäthylesters, noch Zimsäureäthylester. 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 gewöhnlicher Temperatur flüssig, beim Abkühlen fest; Smp. + 10°.

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

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

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.  $10^\circ$ , 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  $+10^\circ$ , Sdp.<sub>760</sub> =  $270,5^\circ$ ;  $d_{20}$  (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 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  $240^\circ$  (KRAFFT) oder durch Destillation im Vakuum von palmitinsäurem Baryum mit essigsäurem 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 Heptan. 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. Als bald finden wir es auch in deutschen Arzneytaxen 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 zusetzen, 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  $-45^{\circ}$  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 DUVK (*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 HANBURY'S 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 sechseckige 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 vorlagte. BLANCHET hielt den Körper für ein Terpen, indem er ihn mit Terpentingöl 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  $33^{\circ}$  schmelzendes Paraffin aus Schiefeln 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 identifizieren.

**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 andererseits die Siedepunktangabe 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.  $22^{\circ}$  und  $40-41^{\circ}$  abscheiden konnten.

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

**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.  $65,5^\circ$ .

**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.  $\frac{1}{2}\%$

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.<sub>13</sub> = 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.  $\frac{1}{2}\%$ .

**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 Oles 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 Cannabehydrat 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 Cannabehydrat 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  $C_{20}H_{40}$ , eine Formel, welche sie bevorzugen, indem sie die Kohlenwasserstoffe KRAFFTS (B. 15 [1882], 1702) zum Vergleich heranziehen und für einen Kohlenwasserstoff von der Bruttoformel  $C_{20}H_{40}$ , den Smp. 63—64° und Sdp.<sub>15</sub> = 285—286° berechnen. Molekulargew. gef. 391, berechnet für  $C_{20}H_{40}$  = 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 Sassafrasblättröl (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 *Spiraeaspec.* (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  $-18^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  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 *Pelargonium*spezies

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. Andererseits hat das indische Geraniumöl, welches aus *Andropogon*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 *Pelargonium*öl vorhanden zu sein scheint.

**Geschichte.** So wie die Geraniumöle selbst, aus *Pelargonium*arten 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.

**Fig.** 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 salicifolius* 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 ambrähnliches 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 *Turneraspecies* (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 Entwicklungsstadien nur in prozentisch verschiedenem Verhältnis gebildet werden. Es stellte sich heraus, daß in den früheren Entwicklungsstadien 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.  $64^{\circ}$ .

**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 hauptsächlichsten 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.  $240^{\circ}$  Übergewende aufgefangen. Es hinterblieb ein geringer, zu einer braunen Masse erstarrender Rückstand; dieser wurde aus Petroläther umkristallisiert.

**Eig.** Bei  $64^{\circ}$  schmelzende farblose Blättchen; gegen konz. Schwefelsäure indifferent.

**Konstitution.** Der hohe Siedepunkt einerseits, die Indifferenz gegen konz. Säure andererseits 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 Korbelfrüchte 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 ambrähnlichen 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. — WINKLER, Pharm. Centralbl. 1837, 781. — Repertor. f. d. Pharm. 73 [1841], 35. — MÜLLER, Ar. 95 [1846], 153). Ihr Gehalt an ätherischem Öl ist äußerst 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  $C_{23}H_{46}$  bestehend an, dem Palmitinsäure beigemischt ist (Gemischmp. = 18,5°). Über Tricosan vgl. KRAFFT (B. 15, 1713; B. 21, 2261; B. 29, 1316); Smp. 47,7° und Sdp.<sub>15</sub> = 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 kristallinen 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 niedrigerer 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  $53-54^{\circ}$  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 niedrigerer Temperatur aufgeklärt und das Paraffin isoliert worden. In bezug auf das frühe Bemerkn 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  $0^{\circ}$  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 cyclisch-hydrierten gehört, so ist er dennoch hierher gestellt, da einmal der Unterschied im Wasserstoffgehalt bei der Analyse gering ist, andererseits 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  $63-64^\circ$  aufweisen. Der Kochpunkt liegt bei  $440^\circ$ , ohne daß dabei eine bemerkenswerte Zersetzung eintritt. Die Dichte bei  $15^\circ$  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 cyclischen Kohlenwasserstoff hindeuten, wie sie im kaukasischen Petroleum vorkommen. NAUDIN gibt diesem Kohlenwasserstoff den Namen Anthemien. Es ist wahrscheinlich, daß sich dieser Kohlenwasserstoff auch in dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Öl findet.

**Geschichte.** Der Kohlenwasserstoff Anthemien 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 meistens in getrocknetem Zustande der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen worden. FLÜCKIGER gibt 1883 an, daß die Blüten in diesem Zustande  $\frac{4}{10}$  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  $-20^{\circ}$  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  $63^{\circ}$  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 Richtung 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  $-15^{\circ}$  fällt eine geringe Menge eines festen amorphen Produkts aus; bei  $-24^{\circ}$  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.  $64^{\circ}$  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 herkommen.

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 ( $\text{KMnO}_4$  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 cyclischen 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. Als bald 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 cyclisches 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.<sub>768</sub> 123—124°.

Volumgewicht:  $d = 0,7275$ .

Molekulargewicht: Bestimmungen liegen nicht vor.

Optische Eig.:  $n_{D,20} = 1,4066$ .

Polarisation:  $[\alpha]_D = 0^\circ$ .

**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 cyclische 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.

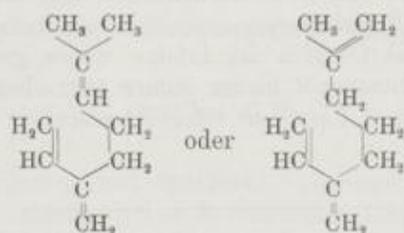
**Geschichte.** Das Oktylen ist infolge seines geringen Vorkommens im Bergamott- und Citronenöl bisher immer übersehen worden; erst 1904 gelang es BURGESS und PAGE auf seine Anwesenheit in diesen Ölen aufmerksam zu werden.

#### 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 meistens 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 cyclische Verbindungen vorliegen oder nicht, da die chemischen Reaktionen im Stiche ließen, indem z. B. das bicyclische Pinen genau so wie das monocyclische 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 cyclischen Verbindungen gehörten. Es gelang im Verein mit den chemischen Reaktionen festzustellen, daß wir tricyclische Terpene ohne doppelte Bindung, bicyclische mit einer doppelten Bindung, monocyclische mit zwei doppelten Bindungen, aliphatische mit drei doppelten Bindungen vor uns haben können. Alle näheren und ausführlichen Angaben über die Terpene siehe bei den cyclischen 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 voraus.

### 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° übergelenden 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  $\text{KHSO}_4$  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  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  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 Molekularefraktion 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

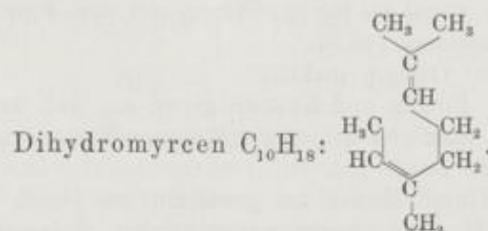
am besten durch Destillation im Vakuum über metallischem Kalium erfolgt, jedoch können nach SEMMLER geringe Mengen ohne Veränderung bei gewöhnlichem Druck destilliert werden. Auch VAN ROMBURGH (vgl. SCH. 1901, I, 11) gibt an, daß das Myrcen nicht so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist.

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  $\frac{1}{3}$  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.<sub>13</sub> 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 überreibt, so erhält man das

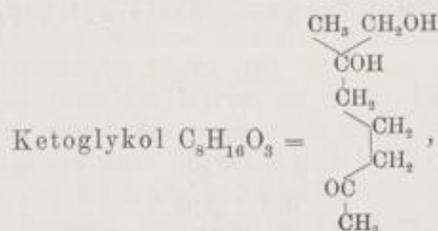


Sdp. = 171,5—173,5;  $d_{20} = 0,7802$ ; optisch inaktiv;  $n_D = 1,4501$ .

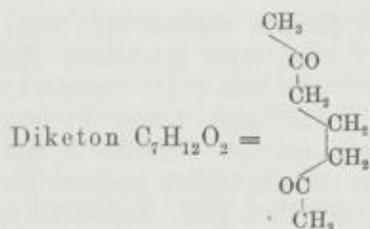
M. R. = 47,5, berechnet für  $C_{10}H_{18}^{\bar{v}} = 47,34$ ; hieraus muß geschlossen werden, daß Myrcen 2 H-Atome aufgenommen hat und in ein Dihydromyrcen  $C_{10}H_{18}$  übergegangen ist, dessen Konstitution sich wie angeführt ergeben hat.

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

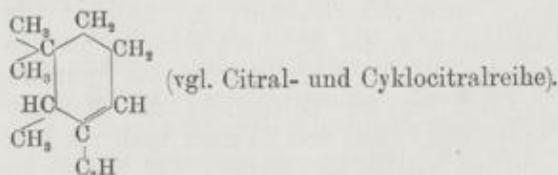


welches mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert ein



liefert, das wahrscheinlich ein  $\delta$ -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:

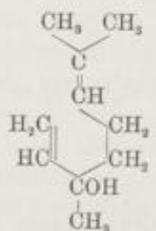


Sdp. 169—172°;  $d_{20} = 0,828$ ;  $n_D = 1,462$ , woraus sich die Molekularrefraktion zu 45,63 ergibt, wohingegen  $C_{10}H_{18}$  46,09 erfordert.

Das Cyklodihydromyrcen absorbiert zwei Atome Brom unter Bildung eines öligen Dibromids  $C_{10}H_{15}Br_2$  vom Volumgewicht  $d_{20} = 1,524$ . Bei der Oxydation liefert das Cyklodihydromyrcen eine Ketosäure  $C_{10}H_{15}O_3$ , 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 Hydrationsverfahren) 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:  $Sdp_{10} = 99-101^\circ$ ;  $d_{14,5} = 0,9012$ ;  $n_D = 1,47787$ ; 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:  $Sdp_{10} = 111-112^\circ$ . 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  $Sdp_{10} = 148-150^\circ$ ; aus diesem Oxim wird mit Oxalsäure der Aldehyd  $Sdp_{10} = 110^\circ$  regeneriert; das Semicarbazon des Aldehyds schmilzt bei  $195-196^\circ$ . 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 cyclischen Verbindungen stattgefunden hat; es ist bekannt, daß sich das Linalool und Geraniol in Terpeneol umlagern. Demnach ist es nicht ausgeschlossen, daß dem Linalylacetat Terpenylacetat beigemischt ist, so daß

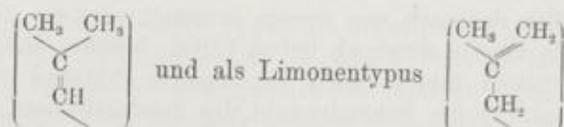
bei der Verseifung Linalool und Terpeneol entstehen. Durch diese Beimengung des Terpeneols wäre das spezifische Gewicht, welches BARBIER für Myrcenol (0,9012) erhalten hat, zu erklären, da dem Linalool nur ein solches von 0,87 zukommt. Die Existenz des Myrcenols als einheitlichen Alkohols müßte demnach 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  $\text{KMnO}_4$  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  $60-65^\circ$  übergehenden Anteile auf, deren physikalische Daten genommen werden. Als dann muß diese Fraktion nach der von SEMMLER angegebenen Methode reduziert werden; es findet hierbei Reduktion zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  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.

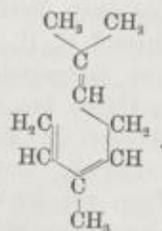
**Konstitution.** Die Bruttoformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  ist durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung festgestellt. Die Molekularrefraktion und die übrigen physikalischen Daten beweisen die olefinische Struktur. Die weitere Anordnung der Atome im Molekül ergibt sich durch die Überführung 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  $\text{CH}_2$  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 —



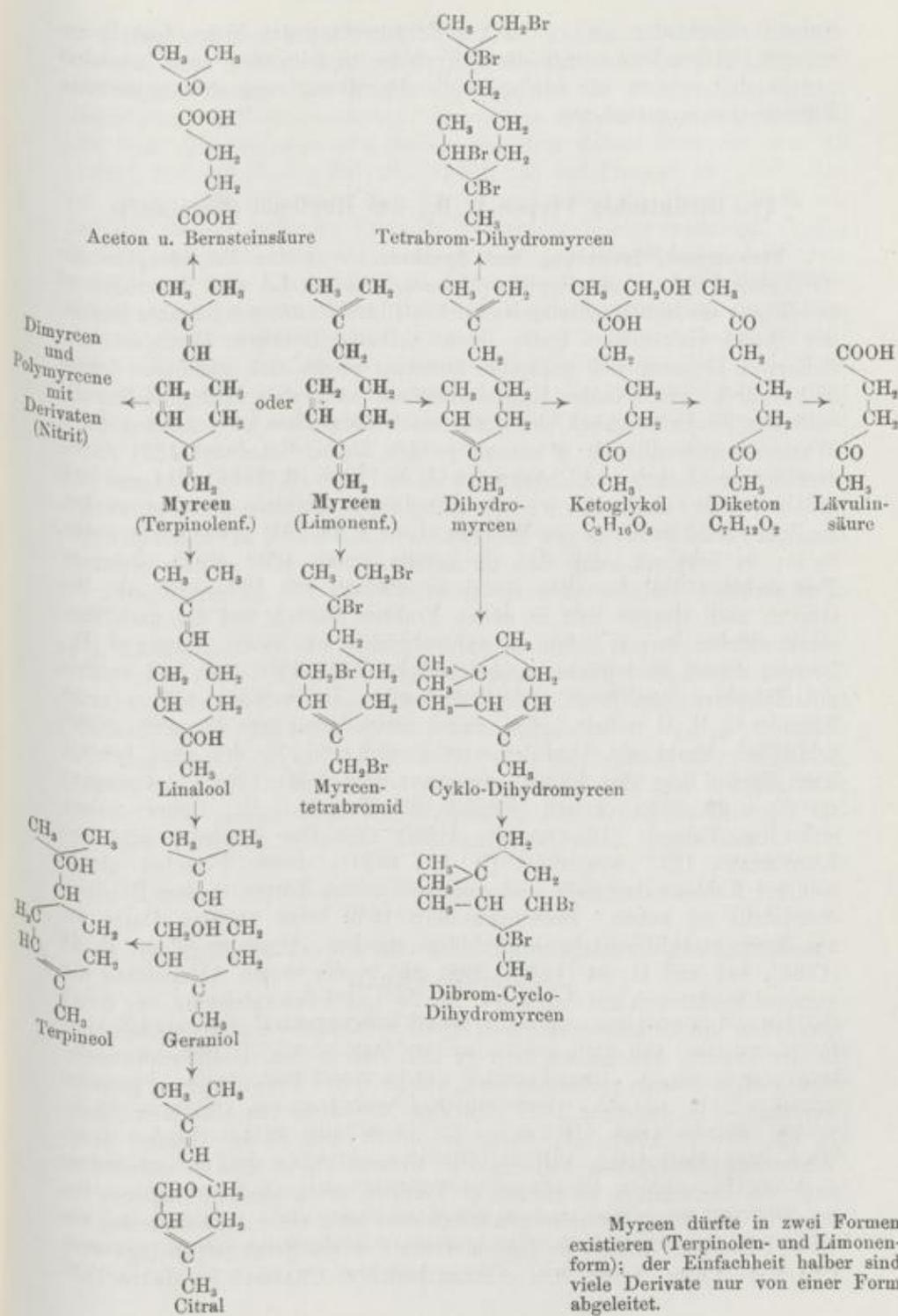
bezeichnen will. Es ist klar, daß bei dem ständigen Vorkommen von Säuren in den Pflanzen die eine Form sehr leicht in die andere übergehen kann, genau so wie Limonen durch Einwirkung von Säuren leicht in Terpinolen übergeführt wird. Ich werde deshalb häufig nur eine Form für diese Gruppe anführen, indem 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  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , 2. Myrcen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 3. Chavicol  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , 4. Methyleugenol  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , 5. Methylchavicol  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , 6. Phellandren, 7. Citral. Genannte Forscher brachten die Konstitution des Myrcens zu der des Linalools in Beziehung. BARBIER einerseits und SEMMLER andererseits 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 des Myrcens, durch welche versucht wird zu kautschukähnlichen Substanzen zu gelangen. (Vgl. Tabelle S. 361.)

In verschiedenen ätherischen Ölen finden sich Terpene  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , welche in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit Myrcen zeigen; andererseits ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sie dennoch von diesem



Myreen 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 anzugehen, 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  $C_{10}H_{16}O$  isoliert haben, ferner einen Anteil vom Sdp. 225—235°; schließlich bleibt ein Destillationsrückstand, der  $\frac{1}{6}$  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  $C_{10}H_{15}O$  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  $C_{10}H_{15}O$  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.<sub>33</sub> = 74—75°; Sdp.<sub>774</sub> = 166—168°. 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  $C_{10}H_{16}$  = 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°,  $d_4^{17}$  = 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 Sassafrasblättersöl (Lauraceae).

**Vorkommen, Isolierung und Synthese.** Über die Darstellung des Sassafrasblättersöls 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 kristallinen Derivate des Myrcens kennen, die ohne Umwandlung seines Moleküls zu erhalten sind, dürfen wir nicht ohne weiteres das olefinische Terpen des Sassafrasblättersöls mit dem Myrcen für identisch erklären.

**Geschichte.** Die Herstellung des Sassafrasblättersöls 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 Mittelmeerlandern 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  $\alpha_D = -3^\circ 28'$  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 Labiatae im natürlichen System der Pflanzenfamilien weit auseinanderstehen; andererseits tritt jedoch die Zugehörigkeit der Origanumarten zu einem engen Kreise von Labiatae 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 Basilicum-pflanze 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 Oles 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 Methylchavicol. Zu ähnlichen Resultaten gelangten BERTRAM und WALBAUM (Ar. 235 [1897], 176), als sie deutsches Öl untersuchten, indem sie Methylchavicol zu 24 %, Linalool und außerdem noch Cineol konstatierten. Im Basilicumöl von Réunion wurde von denselben Forschern Pinen, Cineol, d-Kampfer und Methylchavicol 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 vasictum*) 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 *Ocimum*art 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 Methylchavicol 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 mitübergangene geringe

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

**Physik. Eig.**  $\text{Sdp}_{21} = 73-74^\circ$ ; Volungew.  $d_{22} = 0,794$ ,  $d_{15} = 0,801$ ;  $n_D = 1,4861$ ; Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung stimmten auf ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 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  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . 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  $176-178^\circ$  bis auf  $195^\circ$ ; das überdestillierte Produkt hatte nunmehr ein bedeutend höheres Volungewicht und höheren Brechungsexponenten.

**Konstitution.** Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führen für das Ocimen zur Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Aus dem niedrigen Volungewicht 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 Volungewicht 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 Ermittlung 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 Multipolum 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 Brechungs-exponent 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 Kampherarten, 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 Kampherarten 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 Dipententetramid Smp.  $124^{\circ}$  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 Wasserdampffractionen 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  $146^{\circ}$  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.<sub>15</sub> =  $157^{\circ}$ , bei gewöhnlichem Druck  $270-280^{\circ}$

unter starker Zersetzung; Volumgew.  $d = 0,8643$ ;  $n_{D_{20}} = 1,51849$ ; Polarisation bei  $15^{\circ} = +1^{\circ}28'$ .

**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  $C_{15}H_{24}^{\bar{v}} = 69,5$  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 wiederum 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