

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

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

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

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

dagegen erweisen. Ungesättigte Alkohole entfärben Kaliumpermanganatlösung sofort beim Hinzufügen.

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

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

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

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

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

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

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

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

a) Gesättigte Alkohole der Methanreihe.

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

36. Methylalkohol: CH_3OH .

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

Pinaceae.

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

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

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

Gramineae.

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

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

Leguminosae.

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

Zu derselben Familie der Leguminosen gehört der Sappanbaum (*Caesalpinia Sappan* L.), welcher das zum Färben benutzte Sappanholz liefert. SCH. u. CO. (SCH. 1898, I, 57) machen Angaben über ein Öl, welches aus den frischen Blättern dieses Baumes auf Java von VAN ROMBURGH gewonnen war. Die Blätter lieferten 0,16—0,2% eines fast farblosen ätherischen Öles, welches das niedrige Volumgewicht $d_{25} = 0,825$ zeigte; in demselben wurde Phellandren nachgewiesen. Außerdem hat VAN ROMBURGH bei der Destillation dieser Blätter das Auftreten von Methylalkohol bemerkt.

Erythroxyloaceae.

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

Rutaceae.

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

Theaceae.

Der zu den Theaceen gehörige Teestrauch (*Thea chinensis* L.) enthält in den von ihm stammenden getrockneten Teeblättern ein ätherisches Öl. Bei der Extraktion mit Äther erhielt MULDER (A. 28 [1838], 313) ein Öl, welches im wesentlichen aus nicht flüchtigen Extraktivstoffen bestand. Das ätherische Teeöl dürfte zuerst von VAN ROMBURGH hergestellt sein (Verslag omtrent den Staat van S'Lands Plantentuin te Buitenzorg 1895, 119 und 1896, 166. — SCH. 1897, I, 42 und 1898, I, 53). Der Gehalt an ätherischem Öl ist außerordentlich gering und beträgt 0,006 $\frac{0}{0}$, das Volumgewicht $d_{20} = 0,866$; Pol. (200 mm) = $-0^{\circ} 11'$. Aus dem Destillationswasser wurde durch wiederholtes Destillieren und Trocknen mit entwässertem Kupfersulfat Methylalkohol vom Sdp. 66° isoliert. Die Identifizierung geschah durch die Reaktion mit Nitromethylmetaphenylen-dianin, ferner durch die Darstellung eines bei 51° schmelzenden Oxalsäuremethylesters, schließlich durch die Bildung von Methyljodid. Aus dem Öl selbst wurde ein ungesättigter Alkohol $C_6H_{12}O$ isoliert. Es wird von VAN ROMBURGH besonders betont, daß der Methylalkohol kein Produkt der Gärung sei, sondern daß er sich bereits in den frischen, nicht fermentierten Teeblättern findet.

Myrtaceae.

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

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

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

Umbelliferae.

Verschiedene zu den Umbelliferen gehörige Pflanzen liefern Destillationswässer, in denen in den siebziger Jahren der Methylalkohol nachgewiesen wurde. *Heracleum giganteum* L. enthält ein ätherisches Öl, welches wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. FRANCHIMONT und ZINCKE (A. 163 [1872], 193) untersuchten ein Öl, welches von einer ausländischen *Heracleum*art, wahrscheinlich *H. giganteum* gewonnen war, sie stellten darin Hexylbutyrat und Oktylacetat fest. Die nächste Arbeit über das Öl von *H. gigant.*, und zwar aus nicht völlig reifen Früchten, rührt von GUTZEIT her (A. 177 [1875], 344). Er gibt an, daß der Äthylalkohol bisher in ätherischen Ölen wohl vermutet, aber nicht nachgewiesen sei. Durch seine Untersuchung wurde nicht nur der Methyl-, sondern auch der Äthylalkohol zweifellos aufgefunden. Bei der chemischen Erforschung des Öles nicht völlig reifer Früchte konnte er aus den Destillationswässern eine bei 72—75° siedende Flüssigkeit gewinnen; diese bestand zu $\frac{1}{3}$ aus Methylalkohol, zu $\frac{2}{3}$ aus Äthylalkohol. Beide Alkohole wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und der Methylalkohol durch die Analyse nachgewiesen. Bei der Untersuchung der Destillationswässer reifer Früchte ergab dieselbe Erforschungsmethode ein Öl, welches zu $\frac{4}{5}$ aus Methylalkohol und zu $\frac{1}{5}$ aus Äthylalkohol zusammengesetzt war. Ebenso gaben die jungen Früchte beim Destillieren ein Destillationswasser und ein Öl; in dem ersteren konnte ein Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol nachgewiesen werden, wobei der letztere Alkohol diesmal die größere Menge bildete. Der Methylalkohol wurde durch das Methyloxalat charakterisiert, dessen Schmelzpunkt zu 54° gefunden wurde; auch mit andern Früchten, die sich durch verschiedene Reife unterschieden, erhielt GUTZEIT ähnliche Resultate.

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

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

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

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

Compositae.

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

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

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

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

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

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

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

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

1837—1857. Die Substitutionsvorgänge, die in dieser Periode bereits vielfach studiert wurden, ließen auch analoge Derivate des Methylalkohols entstehen. In diesen Zeitabschnitt fällt auch die wichtige Entdeckung, daß in den ätherischen Ölen die Elemente des Methylalkohols vorkommen, wenn CAHOUS auch vorläufig im Jahre 1843 (A. 48, 63) nur erst einen Ester auffand; es war dies der Salicylsäuremethylester; schon CAHOUS betonte ganz besonders, daß dieses Vorkommen überhaupt das erste sei, in welchem der Methylalkohol in organischen Molekülen des Pflanzen- bzw. Tierreichs aufgefunden wurde. Die Typentheorie, die die organischen Verbindungen auf anorganische zurückführte, faßte den Methylalkohol alsdann als Derivat des Wassers auf und schrieb ihn im Verein mit der Radikaltheorie $\text{CH}_3\text{—OH}$.

1857—1872. Die Ausbildung der Valenztheorie lehrte alsdann den Methylalkohol aufzufassen als $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$, eine Auffassung, der wir auch

heute noch huldigen.

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

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

37. Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

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

Gramineae.

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

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

Leguminosae.

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

Myrtaceae.

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

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

Umbelliferae.

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

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

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

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

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

Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

39. Gemenge von Isoamylalkohol und einem anderen Amylalkohol.

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

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

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

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

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

Physik. Eig. Sdp. ZINCKE gibt S. 3 (a. a. O.) den Sdp. zu 190—192° an; VAN RENESSE (A. 166 [1873], 82) findet den Sdp._{750,2} zu 196 bis 197° (g. i. D.), ZANDER (A. 224 [1884], 84) zu 195,5° (i. D.). — Volumgewicht: ZINCKE (S. 3) $d_{16} = 0,830$, $d_0 = 0,8399$, ZANDER $d_{16} = 0,8278$, $d_0 = 0,8375$.

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

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

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

Chem. Eig. ZINCKE gibt folgende Derivate an:

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

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

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

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

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

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

Oktylsulfid $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ C_8H_{17} \end{matrix} > S$. Darstellung aus Oktylchlorid und alkoholischer Schwefelkaliumlösung, die man miteinander am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Kochen erwärmt; Sdp. über 310°; $d_{17} = 0,8419$. Über Oktylschwefelsäure und deren Salze siehe MÖSLINGER (A. 185, 63).

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

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

Valeriansäureoktylester $C_8H_{17}O_2C_8H_{17}$. Sdp. 249—251°; $d_{16} = 0,8624$; Gewinnung: Oktylbromid und valeriansaures Alkali in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

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

Benzoessäureoktylester $C_8H_{17}COOC_8H_{17}$; Sdp. 305—306°. — VAN RENESSE (A. 166, 84) gibt Darstellung des

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

sind; PARRY (Chemist and Druggist 56 [1900], 462 und 772) konstatierte Linalool. Um den Zweifeln über die Zusammensetzung des Apfelsinenschalenöls ein Ende zu machen, wurde in der Fabrik von SCH. u. Co. zweifellos reines Material verarbeitet. STEPHAN konstatierte, daß darin ca. 96 % Terpene, ca. 1 % sauerstoffhaltige Körper und 3 % Rückstand vorhanden sind; in bezug auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde festgestellt, daß von ihnen 5,7 % n-Decylaldehyd, 8,5 % Caprylsäureester ($C_7H_{15}COOC_8H_{17}$), 7,0 % Nonylalkohol, 39,4 % d-Terpineol und 39,4 % d-Linalool (Coriandrol) sind. Was die Isolierung des Nonylalkohols anlangt, so wurde das Rohöl verseift, das verseifte und rektifizierte Öl getrocknet und mit Phtalsäureanhydrid behandelt, die an Phtalsäure gebundenen Anteile verseift usw. Der erhaltene Alkohol wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt, so daß er schließlich bei einem Druck von 12 mm hauptsächlich zwischen 98° und 100° überging.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chem. Eig. Acetat $\text{CH}_3\text{COOC}_9\text{H}_{19}$. Sdp. 213—215°; $d_{20,5}^{20,5} = 0,8605$; Polar. $\alpha_D = -3^{\circ}3'$ im 50 mm-Rohr.

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

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

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

Konstitution. POWER und LEES wiesen durch die Analyse des durch das Acetat hindurch gereinigten Alkohols die Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ nach, indem sich die Alkoholnatur aus der Acetatbildung und aus der Oxydierbarkeit zum Keton ergab. Da die Konstitution dieses letzteren als Methyl-n-Heptylketon erwiesen ist, bleibt für den Alkohol selbst nur die Konstitution eines Methyl-n-Heptylcarbinols übrig, indem während der Oxydation zum Keton eine Umlagerung innerhalb des Moleküls wegen seiner gesättigten Natur unwahrscheinlich ist. Mit dieser Formel eines sekundären Alkohols stimmt auch die optische Aktivität überein, die natürlich bei der Überführung in das Keton verschwinden muß.

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

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

43. Isomerer Undecylalkohol (Methyl-n-Nonylcarbinol) $C_{11}H_{24}O$
 $= CH_3(CH_2)_9\dot{C}HOHCH_3.$

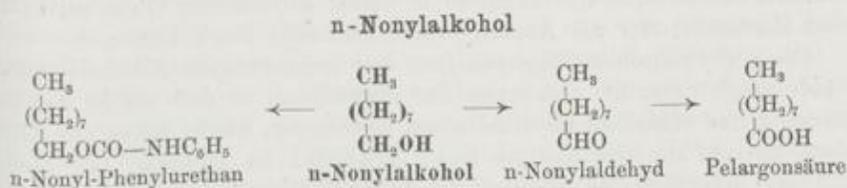
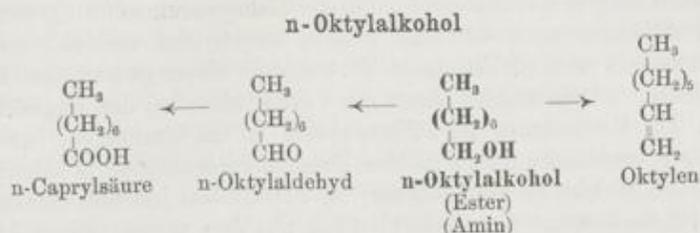
Vorkommen, Isolierung und Synthese. Genau so wie der Nonylalkohol erhalten wurde, konnten POWER und LEES (a. a. O.) aus einem algerischen Rautenöl nach Behandlung mit Bisulfit bzw. Semicarbazid Anteile des Öles gewinnen, welche sich mit diesen Reagentien nicht umgesetzt hatten und höher siedeten. Bei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

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

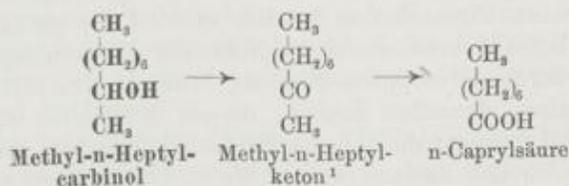
Chem. Eig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat $CH_3COOC_{11}H_{23}$; Sdp.: 245°. Durch Oxydation des aus diesem Acetat abgeschiedenen Alkohols mit Chromsäure wurde das Methyl-n-Nonylketon $CH_3COC_9H_{19}$ erhalten, welches ein Oxim vom Smp. 46—47° lieferte.

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

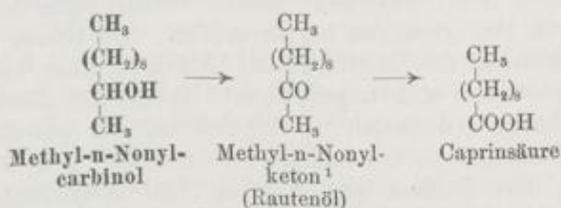
Geschichte. Auch der Undecylalkohol ist erst in den letzten Jahren sowohl dargestellt, als auch in der Natur konstatiert worden. MANNICH dürfte ihn zuerst im Jahre 1902 (B. 35, 2144) aus dem seit langer Zeit bekannten Rautenölketon $C_{11}H_{22}O$ gewonnen haben. Bei dieser Art der Darstellung konnte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



Isomerer Nonylalkohol (Methyl-n-Heptylcarbinol)



Isomerer Undecylalkohol (Methyl-n-Nonylcarbinol)



¹ Weitere Derivate vgl. in den Tabellen dieser Ketone.

β) Ungesättigte Alkohole der Methanreihe.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Alkohole $C_nH_{2n}O$.44. Hexylenalkohol $C_6H_{12}O$.

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

Physik. Eig. Sdp. $153\text{--}154^\circ$; stark stechend, fuselartig riechend, außerordentlich an Tee erinnernd.

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

Chlorid; Sdp. 120° . —

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

Acetat $CH_3COOC_6H_{11}$; Sdp. $160\text{--}165^\circ$.

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

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

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

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

45. Oktylenalkohol $C_8H_{16}O$.

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

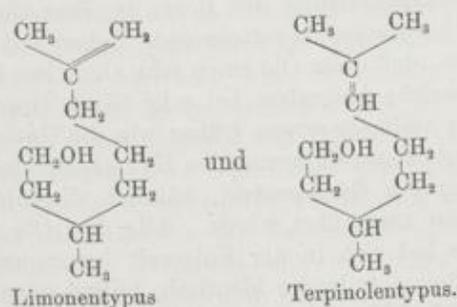
Physik. Eig. Sdp. 160—165°.

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

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

Geschichte. Vor dem Jahre 1895, in welchem POWER und KLEBER diesen Alkohol im Gaultheriaöl auffanden, ist weder auf anderem Wege, noch sonst in der Natur eine ähnliche Verbindung von der Bruttoformel $C_9H_{16}O$ aufgefunden worden; die meiste Ähnlichkeit dürfte noch mit dem Methylheptenon, einem sich in verschiedenen Ölen vorfindenden Keton $C_8H_{14}O$ ergeben, dessen Alkohol aber etwas höher siedet als vorliegender Oktylenalkohol; auch ist der Geruch des Ketons bzw. Aldehyds $C_8H_{14}O$ aus dem Gaultheriaöl ein anderer. — Besonders mag hier nochmals betont werden, daß die olefinische Natur dieses Oktylenalkohols durchaus nicht feststeht.

46. Citronellol, Rhodinol (BARBIER), Roseol (MARKOWNIKOW und REFORMATZKY), Reuniol (HESSE), Dihydrogeraniol $C_{10}H_{20}O =$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

in Ligroin gelöst, auf -5° abgekühlt; hierbei scheidet sich fester Geranylphthalsäureester aus, während der Citronellylphthalsäureester in Lösung bleibt. Dieselben Forscher geben im Jahre 1898 (Bl. 19, 635 bzw. C. 1898, II, 482) an, daß diese Trennungsmethode keine quantitative und absolute sei; wahrscheinlich sei der Gehalt an Geraniol etwas größer. Zur Ausführung des ganzen Verfahrens sei noch angegeben, daß das zu untersuchende ätherische Öl zunächst verseift und alsdann im Vakuum fraktioniert wird. Die Fraktion $\text{Sdp.}_{30} = 120-140^{\circ}$ wird mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid und dem gleichen Volumen Benzol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Zusatz von Soda löst man in Wasser, äthert aus, zersetzt die wäßrige Lösung mit Salzsäure, wodurch die freien sauren Phthalsäureester abgeschieden werden, alsdann löst man, wie oben angegeben, diese in Petroläther usw. Vgl. über diese Trennungsmethode SCH. 1898, II, 67. Letztere geben an, daß sich die Methode zur Reindarstellung des Geraniols gut eignet; das Verfahren lieferte ebenso reines Geraniol wie das Chlorcalciumverfahren, jedoch könnte man nicht auf diese Weise reines Citronellol darstellen, sondern dieses enthält stets mehr oder weniger Geraniol beigemischt, ein Umstand, der seinen Grund darin hat, daß die Geranylphthalestersäure in Ligroin bei -5° wohl schwer löslich, aber nicht absolut unlöslich ist. Aus diesem Grunde eignet sich das Verfahren auch nicht zur quantitativen Trennung von Geraniol und Citronellol, so daß die von diesen Forschern angegebenen prozentischen Zahlen dieser Alkohole mit Vorsicht aufzunehmen sind; vgl. auch eine frühere Arbeit von FLATAU und LABBÉ aus dem Jahre 1898 (Bl. 19, 83 bzw. C. 1898, I, 463). Ferner liegt eine Notiz von FLATAU und LABBÉ vor im D. R. P. 101549 (C. 99, I, 1094) und ein Zusatz zu dem Patent aus dem Jahre 1900 (vgl. C. 1900, I, 882); sie betrifft ebenfalls die Trennung von Geraniol und Citronellol; die Kristallisation der Geranylphthalestersäure wird durch Hineinwerfen eines Kristalls bzw. durch sofortiges Hinzufügen eines solchen zu dem öligen Gemisch der Ester bewirkt. — LABBÉ studierte alsdann die Einwirkung des Natriumbisulfits auf Citronellol (C. 1900, I, 258); Natriumbisulfit lagert sich an die doppelte Bindung an, indem bei achtstündigem Kochen des Citronellols mit Bisulfit ein Salz von der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na}$ entsteht, das sich als leicht löslich in Wasser erwies.

Eine weitere Darstellung und Gewinnung des Citronellols müssen wir erwähnen; BOUVEAULT (Bl. III, 29 [1903], 1046) stellt aus dem Geraniumsäurenitril mit Natrium und Alkohol die Base Rhodinamin $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$ her. Aus diesem Rhodinamin läßt sich mit salpetriger Säure ein inaktives Citronellol gewinnen.

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

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

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

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

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

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

Das zweite wichtige Verfahren zur Darstellung dieses Alkohols geht von ätherischen Ölen aus, in denen sich das Citronellol findet; am meisten dürfte sein Vorkommen in freiem Zustande sich auf das Rosenöl und auf die Geraniumöle (*Pel. odor.*) beschränken. Die quantitative Bestimmung haben wir bereits erwähnt. SCH. u. Co. (SCH. 1904, II, 81) geben an, daß sich im bulgarischen Rosenöl ein Gesamtgehalt an Geraniol und Citronellol von 66—74 %₀, ausnahmsweise bis 76 %₀ findet, daß der Citronellolgehalt 26—37 %₀, meist 30—33 %₀ beträgt. In den Geraniumölen findet sich natürlich weniger Citronellol. TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 924) geben einige Daten über das Vorkommen, so z. B. enthält spanisches Geraniumöl 70 %₀ Alkohole, welche zu 65 %₀ aus Geraniol und zu 35 %₀ aus einem Gemisch von *d*- und *l*-Citronellol, in welchem die *l*-Konfiguration etwas überwiegt, bestehen. Von der Abscheidung des Citronellols aus diesen Ölen gilt dasselbe, wie von der Gewinnung und Abscheidung dieses Alkohols aus dem Citronellal usw.; nur liegen die Verhältnisse hier wegen der gleichzeitigen Gegenwart des Geraniols komplizierter. Bei der synthetischen Gewinnung ist es am vorteilhaftesten den Alkohol nach dem Phtalestersäureverfahren zu reinigen, da keine weiteren Alkohole zugegen sind. Bei der Abscheidung aus einem der obigen ätherischen Öle, in denen also gleichzeitig Geraniol zugegen ist, verfährt man am besten so, daß man das Geraniol zerstört, indem man also entweder mit Phtalsäureanhydrid mehrere Stunden auf 200° erhitzt oder nach BARBIER und BOUVEAULT mit Benzoylchlorid bei ca. 140—160° längere Zeit kocht, oder aber indem man nach WALLACH 6—8 Stunden hindurch auf 240—250° erwärmt. Man erhält hierbei alsdann entweder den sauren Phtalsäureester oder den Benzoessäureester des Citronellols oder schließlich das Citronellol selbst. Die beiden ersten Verfahren lassen sich aber nicht anwenden, wenn das Ausgangsmaterial nur wenige Prozente Citronellol enthält. Aus diesem Grunde wendet man alsdann entweder das Verfahren von TIEMANN und SCHMIDT an, welche eine gechlorte Citronellylphosphorigestersäure darstellen und aus dieser durch Verseifung das reine Citronellol gewinnen, oder aber man stellt nach SCH. u. Co. durch Formylierung mit konz. Ameisensäure das Citronellylformiat dar, indem gleichzeitig das Geraniol zerstört wird; aus diesem Ester kann man durch Verseifung das reine Citronellol gewinnen. Schließlich geht das Verfahren von FLATAU und LABBÉ ebenfalls von den Phtalsäureestern aus, indem die Geranylphtalestersäure bei -5° sich aus Petroläther kristallisiert abscheidet, die Citronellylverbindung dagegen gelöst bleibt; jedoch erhält man auf diese Weise kein ganz reines Citronellol. Nach diesen Erörterungen dürfte sich bei quantitativen Bestimmungen die Darstellung und Abscheidung durch das Formiat hindurch als das am meisten zu Empfehlende erweisen.

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

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

MARKOWNIKOW und REFORMATZKY geben für das Roseol, welches ziemlich reines l-Citronellol darstellt, an (J. pr. II, 48, 299): Sdp. 224,7 (kor.) bei 759 mm Druck; farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit einem an Geraniumöl erinnernden Geruch; $d_{20,5} = 0,87846$ und $d_{20,4} = 0,87498$; $n_D = 1,47018$; $n_{D_a} = 1,46742$; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion $R_a = 49,48$, $C_{10}H_{20}O$ mit einer doppelten Bindung erfordert 49,26; der Alkohol ist linksdrehend (vgl. auch Z. 1894, 197).

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

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

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

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

Ein nach dem Formylierungsverfahren dargestelltes Citronellol aus Rosenöl wurde von SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 56) mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.₁₃ = 112– 120° ; $d_{15} = 0,870$; Pol. $-4^\circ 30'$; wir erkennen, daß ein sehr stark linksdrehendes Citronellol vorliegt.

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

Citronellol.

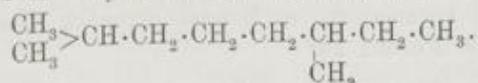
	Siedepunkt	d_{15}°	α_D	$n_{D_{22}}^\circ$	Schmelzpunkt des Ag-Salzes des Phtalesters
aus Java- Citronellöl	109° (7 mm)	0,8619	+ 2° 32'	1,45671	125–126°
	103° (5 mm)	0,8604	+ 2° 13'	1,45651	
	103° (5 mm)	0,8629	+ 2° 7'	1,45791	
aus Geraniumöl	225–226° (764 mm)	0,862	- 1° 40'	1,45611	125,5–126,5°
	114–115°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

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

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

Dihydrocitronellol $C_{10}H_{22}O$. Reduziert wurde das Citronellol von HALLER und MARTINE (C. r. 140 [1905], 1303) nach dem Verfahren von SABATIER und SENDERENS (also mittels reduzierten Nickels): sie erhielten dabei ein Dihydrocitronellol vom Sdp.₁₅ 109—111°. Der daraus dargestellte Brenztraubensäureester siedete unter 13 mm Druck bei 144—146° und lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 124—125°. — Das Dihydrocitronellol wurde ferner von BOUVEAULT und BLANC (Bl. III, 31 [1904], 1208) auf andere Weise gewonnen, indem sie den β -Isohexylcrotonsäureester mit Natrium und Alkohol reduzierten: Formel $C_{10}H_{22}O$; $d_{20} = 0,849$; Sdp.₁₅ = 118°, Brenztraubensäureester Sdp.₁₃ = 140—145°, dessen Semicarbazon Smp. 124°. — Eine Reduktion mit Jodwasserstoff wurde von MARKOWNIKOW und REFORMATZKY (a. a. O. S. 308) ausgeführt. Auf diese Weise gewannen sie den

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$. Darstellung: 5 g Roseol in drei Röhren wurden mit 30—40 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure während 12 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der in der üblichen Weise gereinigte, schließlich über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff hatte folgende Eig.: Sdp.: 158—160° (kor. B. = 745 mm); hauptsächlich bei 158—159°, farblose, geruchlose Flüssigkeit, die sich mit Bromdämpfen sofort färbt. Analyse: $C_{10}H_{22}$; Dampfdichte = 4,91; Volumg. $d_{20} = 0,77003$, $d_{15} = 0,75504$. Wenn keine Umlagerung stattgehabt hat, so dürfte diesem Kohlenwasserstoff die Konstitution eines dimethylierten Oktans zukommen.



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

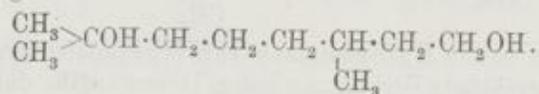
sofort entfärbt wird. MARKOWNIKOW und REFORMATZKY (a. a. O. S. 303) stellen genaue Versuche darüber an, wieviel Brom vom Citronellol absorbiert wird. Zu diesem Zweck wurde eine abgewogene Menge Substanz in Chloroform gelöst und die Bromlösung tropfenweise hinzugesetzt. Die Entfärbung des Broms ging zuerst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

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

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

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

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



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

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

Essigester des Glycerins $\text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$: 5 g Glycerin und 20 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 120° erhitzt; 5 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: Sdp.₄₀ = $215-220^\circ$; $d_{20} = 1,0594$ und $d_{20} = 1,0420$, in Wasser unl., in Alkohol und Äther ziemlich ll. — Auch WALLACH gibt (C. 1896, I, 809) die Bildung des Glycerins an; neutraler Sirup, löslich in Wasser, Sdp.₂₀ = 195° .

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

β -Methyladipinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, Smp. 86° , Sdp.₁₀ = 210° , welche mit der aus Menthon und Pulegon gewonnenen Säure identisch ist.

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

Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und

Citronellsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ist. Jedoch geben die Forscher nur an, daß der Rückstand einen deutlichen Citronen- bzw. Melissengeruch aufweise; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert und fuchsin-schweifige Lösung entfärbt.

Oxydiert man reines durch Reduktion aus Citronellal erhaltenes d-Citronellol mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man Citronellal, welches durch die Bisulfitverbindung hindurch gereinigt werden kann; dieses Citronellal ist wiederum mit dem Ausgangsmaterial identisch. Oxydiert man das Citronellal nach SEMMLER mit ammoniakalischer Silberlösung, so erhält man die Citronellsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$; vgl. Citronellal. Alle Derivate des Citronellals und der Citronellsäure vgl. man ebenfalls bei ersterem Molekül, da es sich ebenfalls frei in der Natur findet. — Oxydiert man dagegen mit Chromsäuregemisch nicht synthetisches, sondern aus ätherischem Öl abgeschiedenes Citronellol, so erhält man ebenfalls d- oder l-Citronellal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Die inzwischen und vorher von ECKART und BARBIER usw. dargestellten Ester des Rhodinols bzw. Reuniols sind ebensowenig Ester des reinen Citronellols wie jener des Roseols, indem alle Geranylacetat enthalten. Erst TIEMANN und SCHMIDT stellten reines Citronellylacetat her (B. 29, 907), indem sie durch Reduktion gewonnenes gereinigtes Citronellol mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzen. Sdp.₁₅ = 119—121°; $d_{17.5} = 0,8928$; Pol._{17.5} $[\alpha]_D = +2^\circ 37'$; $n_{D17.5} = 1,4456$; M.R. gef. 59,56, ber. C₁₂H₂₂O₂ $\bar{r} = 58,81$.

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

Citronellylacetat C₁₂H₂₂O₂ Sdp.₃₄ 172—173°, das

Citronellylvalerianat C₁₅H₂₈O₂ = C₁₀H₁₉OOCC₄H₉, das

Citronellylcaponat C₁₆H₃₀O₂ = C₁₀H₁₉OOCC₅H₁₁ Sdp.₃₃ 168—170°, und das

Citronellylcrotonat C₁₄H₂₄O₂ = C₁₀H₁₉OOCC₃H₅.

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

Citronellsäure-Citronellylester C₂₀H₃₀O₂ = C₁₀H₁₉OOCC₉H₁₇. Dieser Ester wurde von TIEMANN und SCHMIDT (B. 30, 33) gelegentlich der Oxydation der Citronellole mit BECKMANN'scher Chromsäurelösung erhalten. Als sie das Oxydationsgemisch ausätherten und den Äther absiedeten, hinterblieb ein Rückstand, der mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei ging nur ein Teil über, während ca. 20% zurückblieben. Diese 20% bestehen aus Citronellsäure-Citronellylester. Auch BARBIER und BOUVEAULT erhalten gelegentlich ihrer Arbeit über das Rhodinol (C. r. 122, 673 und C. 96, I, 922) im Jahre 1896 Resultate, welche ihnen gestatten den Schluß zu ziehen, daß das Rhodinol nach der Formel C₁₀H₂₀O zusammengesetzt ist. Sie reinigen ihr früheres Rhodinol durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, wobei sie wie oben angegeben wurde, das beigemengte Geraniol zerstören. Wir haben bei BARBIER und BOUVEAULT demnach zwei Rhodinole zu unterscheiden: ihr erstes Rhodinol war Citronellol + Geraniol, während das zweite Rhodinol reines Citronellol ist ($d_0 = 0,8731$ und $[\alpha]_D = -2,11^\circ$; Sdp.₁₀ = 110°; Acetat Sdp.₁₀ = 115°). In einer späteren Abhandlung geben BARBIER und BOUVEAULT die Oxydation mit Chromsäuregemisch an, wobei sie Rhodinal und Rhodinsäure erhalten (C. r. 122, 673 und C. 96, I, 922). Bei dieser Oxydation entsteht auch der Rhodin-

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

Citronellylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}OOC C_6H_5$. Gelegentlich der soeben erwähnten Reinigung des Citronellols durch Benzoylchlorid erhielten BARBIER und BOUVEAULT ein Benzoat Sdp.₁₀ 218—220°; dieser Ester dürfte im wesentlichen aus Citronellylbenzoat bestehen.

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

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

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

Citronellylphtalsäure Methyl $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOC}_{10}H_{19} \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$. Aus dem Silbersalz in Benzol und Jodmethyl dargestellt; dicker, farbloser Sirup. Aus diesem Methylester entsteht

das Phtalamid $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, Smp. 219—220°, wenn der Ester mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird.

FLATAU und LABBÉ (Bl. 19 [1898], 83) stellen ebenfalls die Citronellylphtalsäure dar; sie erhalten sie als goldgelbes Öl, $d_4 = 1,0452$.

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

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

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

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

Citronellylkampfersäure $C_{20}H_{34}H_4 = C_8H_{14} \begin{matrix} COOC_{10}H_{19} \\ COOH \end{matrix}$. HESSE

(J. pr. II, 50, 472) erwärmt die verseiften Geraniumöle usw. mit Kampfersäureanhydrid 8 Stunden lang auf 140°. Nach dem Erkalten wurde durch Vermischen der Schmelze mit Äther das unverbrauchte Kampfersäureanhydrid ausgeschieden. In den Äther geht unter anderem der saure Kampfersäureester des Reuniols, welcher nicht weiter gereinigt wurde.

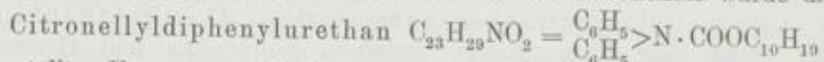
Citronellylbrenztraubensäureester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3COCOOC_{10}H_{19}$. Zur Darstellung dieses Esters verfahren BOUVEAULT und GOURMAND (C. r. 138 [1904], 1699) so, daß sie den von BOUVEAULT für die Gewinnung der Brenztraubensäureester im allgemeinen gegebenen Vorschriften folgen (C. r. 138 [1904],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

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

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

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

Von anderen charakteristischen Derivaten des Citronellols wurde das



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

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

Citronellylditolylurethan und Citronellyl- β -dinaphtylurethan = $(C_6H_5CH_2)_2NCOOC_{10}H_{19}$ bzw. $(C_{10}H_7)_2NCOOC_{10}H_{19}$. ERDMANN (J. pr. II, 56, 14) gibt an, daß das Ditolylcarbaminchlorid und das β -Dinaphtylcarbaminchlorid mit Citronellol usw. reagieren; im ersteren Falle bildet sich ein öliges Urethan, im zweiten scheint ein festes Produkt zu entstehen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

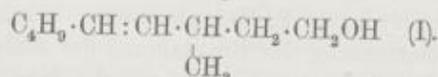
Etwas anders lagen die Verhältnisse bei dem in der Natur vorkommenden Citronellol. Recht lange hat der Streit gedauert, fast zehn Jahre lang wogte er hin und her, bis man sich auch hier über die Bruttoformel einigte. ECKART sowie die französischen Forscher nahmen zunächst in ihrem Rhodinol $C_{10}H_{18}O$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

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

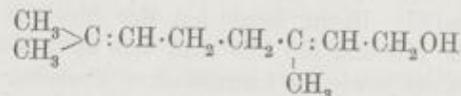
gewiesen, indem er durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung die Citronellsäure erhielt. Hiermit war demnach die Konstitution des Citronellols als primärer Alkohol außer allem Zweifel.

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

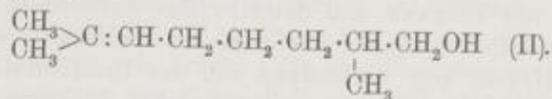
In der Folgezeit schließt sich die Erforschung der Lagerung der Atome im Citronellolmolekül an die Konstitutionsaufklärung des Citronellals bzw. der Citronellsäure an. Zunächst ist zu erwähnen, daß DODGE dem Citronellol im Jahre 1890 folgende Konstitution gibt:



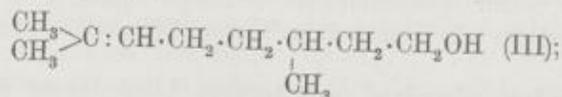
Die für das Rhodinol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ aufgestellten Formeln fallen natürlich hier fort. MARKOWNIKOW und REFORMATSKY äußern sich über die Konstitution des Roseols nur insofern, als sie diesen Körper mit dem Geraniol und Citronellal SEMMLERS in Verbindung bringen. Inzwischen hatte SEMMLER für das Geraniol und Citral eine Formel aufgestellt, welche der von ihm später angenommenen und jetzt allgemein anerkannten bereits sehr nahe kam. SEMMLER erhielt 1893 aus dem Citronellal eine Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, welche die größte Ähnlichkeit mit der aus dem Pulegon von ihm erhaltenen β -Methyladipinsäure hatte; immerhin zeigten sich einige Unterschiede, so daß er sich scheute die absolute Identität auszusprechen. Vorausgeschickt muß ferner werden, daß TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2126) für das Geraniol die Formel:



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

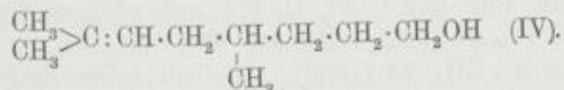


Kurz darauf wurde von TIEMANN und SCHMIDT 1896 (B. 29, 918) für das Citronellal eine Formel aufgestellt, aus der sich für das Citronellol folgende Konstitution ergibt:

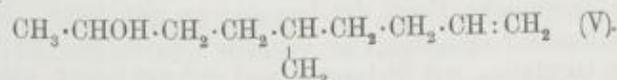


es war die Konstitution der Citronellapimelinsäure als aktive β -Methyladipinsäure erkannt worden, womit auch die Anordnung von sieben Kohlenstoffatomen im Citronellolmolekül gegeben war.

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



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



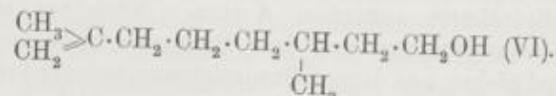
Hieraus erkennen wir, daß WALLACH sich für die sekundäre Alkoholnatur entschieden hat.

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

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

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

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



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

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

Schließlich halten die französischen Forscher an dieser Auffassung in der Verschiedenheit des Rhodinols und des Citronellols in einer Arbeit aus dem Jahre 1904 fest; vgl. BOUVEAULT und GOURMAND (C. r. 138, 1699). Sie gehen bei ihrer Totalsynthese des Rhodinols vom Geraniumsäureäthylester aus, indem sie für die Geraniumsäure die von TIEMANN und SEMMLER angenommene Formel zugrunde legen. Auf diesen Ester lassen sie Natrium und Äthylalkohol einwirken; sie erhalten das Rhodinol von $d_{40} = 0,877$, $\text{Sdp.}_{10} = 110^\circ$. Von diesem Rhodinol stellen sie den Brenztraubensäureester dar (Darstellung s. C. r. 138, 984), welcher eine farblose Flüssigkeit mit besonderem Geruche bildet, dessen Sdp. bei 143° (10 mm Druck) liegt. Dieser Brenztraubensäureester bildet ein Semicarbazon vom $\text{Smp. } 112^\circ$. Nach diesen Ausführungen soll demnach das Rhodinol, wie es im Rosen- und Pelargoniumöl vorkommt, mit dem Dihydrogeraniol identisch sein, während das natürlich vorkommende Citronellal ein Citronellol liefert, welches davon verschieden ist und dem der Limonentypus zukommt (vgl. dagegen SCH. 1904, II, 123).

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

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

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

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

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

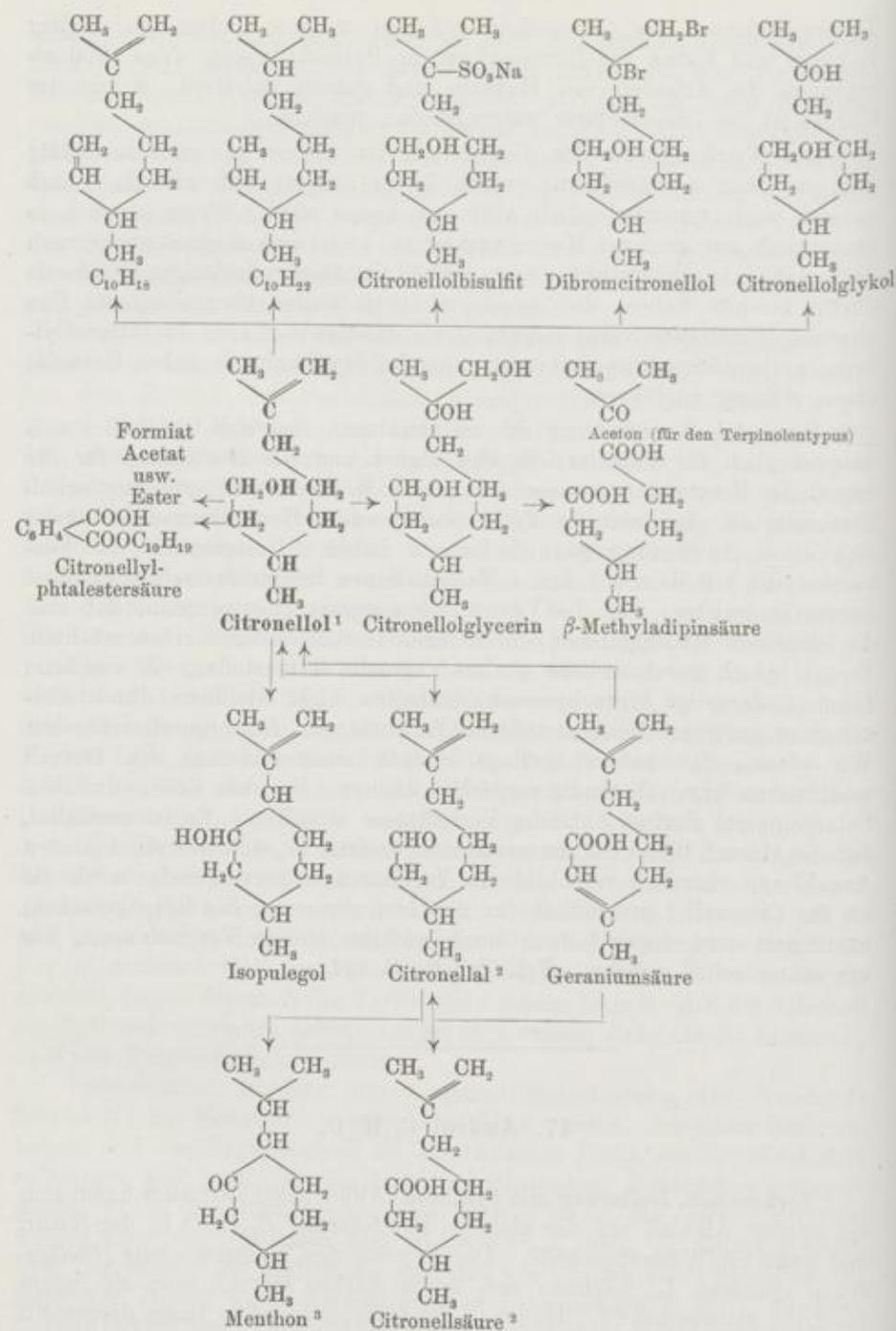
Terpinolenformel des Citronellols gefolgert werden, indem gleichzeitig BARBIER und LÉSER die Limonenform in Betracht zogen. Von 1900 ab beginnen die Arbeiten von HARRIES und seinen Schülern, welche im Citronellal die Limonenform wahrscheinlich machen.

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

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

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

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



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

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

³ Läßt sich ohne Umlagerung aus Terpinolentypus erklären.

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

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

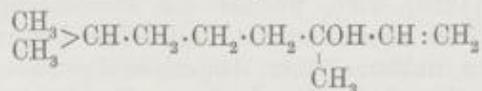
Chem. Eig. Mit Carbanil in bekannter Weise umgesetzt, liefert der Alkohol ein

Phenylurethan $C_{17}H_{23}O_2N$, wie aus der Analyse gefolgert wurde.

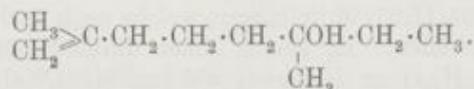
Identifizierung. Um diesen Alkohol, welchen SCH. u. Co. Androl nennen, zu identifizieren, dürfte die Entfernung der nichtalkoholischen Bestandteile durch Bisulfit usw. zuerst vorzunehmen zu sein, alsdann wird die Überführung in das Phenylurethan am besten darüber Aufschluß geben, ob derselbe vorliegt.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

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

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



oder



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

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

48. Alkohol C₈H₁₆O.

Im Gaultheriaöl (*Gaultheria procumbens* L.) haben POWER und KLEBER (Pharm. Rundsch. N.Y. 13 [1895], 228) außer einem Keton C₈H₁₄O den zugehörigen Alkohol C₈H₁₆O und einen Ester C₁₄H₂₄O₂ dieses Alkohols mit einer Säure, welche durch Oxydation des Ketons erhalten war, aufgefunden.

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

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

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

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

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

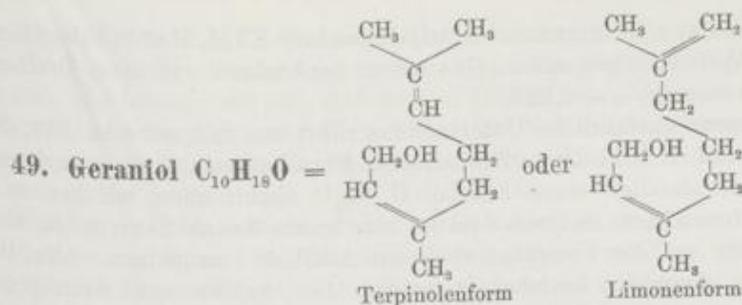
linalool ist, so können seine physikalischen Daten nicht so ganz mit jenen des Linalools verglichen werden. Aber selbst diese beiden Alkohole, mögen sie nun so eng zusammengehören oder nicht, lassen obige Regelmäßigkeiten deutlich hervortreten. — Unter sich werden diese Alkohole natürlich verschiedene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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Auch BARBIER und BOUVEAULT isolierten aus ihrem Rhodiol 1896 (C. 1896, I, 995) einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Gramineae.

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

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

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

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

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

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

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

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

Aristolochiaceae.

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

Anonaceae.

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

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

Lauraceae.

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

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

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

Rosaceae.

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

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

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

Leguminosae.

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

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

Geraniaceae.

Außer den Gramineen und Rosaceen enthält diese Familie Pflanzenspezies, welche ätherische Öle mit höchstem Geraniolgehalt liefern. Es handelt sich um das Genus *Pelargonium*, welches in verschiedenen Arten und Abarten kultiviert wird; *Pelargonium* ist von Syrien bis Südafrika einheimisch. Das ätherische Öl aus den Blättern scheint zuerst von RECLUZ (Pharm. Journ. [London] I, 11 [1852], 325) im Jahre 1819 in Lyon destilliert worden zu sein. Die einzelnen Öle aus den mannigfaltigsten und in verschiedenen Gegenden kultivierten Abarten unterscheiden sich mehr oder weniger voneinander, indem der eine oder andere Bestandteil vorherrscht. GINTL (J. 1879, 942) bringt einige Daten über dieses Öl; aber erst BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 119 [1894], 281 und 334) beschäftigen sich in ausführlich wissenschaftlicher Weise mit den Hauptbestandteilen der *Pelargonium*öle, welche auch nach der Zugehörigkeit der Stammpflanze zu den Geraniaceen Geraniumöle genannt werden. BARBIER hatte sich auch vorher mit dem Rosenöl beschäftigt und er bezeichnet zusammen mit BOUVEAULT den Hauptbestandteil des *Pelargonium*öls als „Rhodinol de *Pelargonium*“, welches von dem Rosenöl-Rhodinol nur geringe Unterschiede zeige. HESSE (J. pr. II, 50 [1894], 472 und 53 [1896], 238) bezeichnet diesen Hauptbestandteil als Reuniol; BARBIER und BOUVEAULT nehmen für ihr Rhodinol die Formel $C_{10}H_{15}O$ in Anspruch, während HESSE diese Frage unentschieden läßt. Schon vorher hatten auch MONNET und BARBIER (C. r. 117, 1092) beträchtliche Mengen von Rhodinol in franzö-

sischen Geraniumölen erhalten. 1894 wiesen nun BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 49, 191) nach, daß in dem Pelargoniumöle, also auch in dem Rhodinol der französischen Forscher, Geraniol vorhanden ist, indem sie es nach dem Chlorcalciumverfahren isolierten. Aber auch im Reuniol HESSES konnte Geraniol nachgewiesen werden, so daß im Jahre 1896 der Beweis für die Anwesenheit des Geraniols in allen diesen Präparaten erbracht war. Ebenso zweifellos war es aber, daß neben dem Geraniol noch ein anderer Alkohol vorhanden sein mußte, welcher wie im Rosenöl auch dieses Geraniol in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften modifiziert. Der Nachweis geschah 1896 gleichzeitig von drei Seiten; TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 921) wiesen im Pelargoniumöl Citronellol nach, indem sie angaben, daß die 75 % Alkohole eines afrikanischen Pelargoniumöls zu $\frac{4}{5}$ aus Geraniol und $\frac{1}{5}$ aus Citronellol bestanden; Reunion-Geraniumöl lieferte 80 % Alkohole, die sich je zur Hälfte aus Citronellol und Geraniol zusammensetzten, während spanisches Geraniumöl 70 % Gesamtalkohole ergab, die zu 65 % aus Geraniol und 35 % aus Citronellol bestanden. WALLACH (C. 1896, I, 809) wies neben dem Geraniol im Reuniol ebenfalls Citronellol nach, und die französischen Forscher nahmen auch von 1896 ab für ihr Rhodinol ebenfalls die Formel $C_{10}H_{20}O$ an; außerdem sei darin Geraniol enthalten. Hiermit war nunmehr von allen Seiten das Geraniol in den Pelargoniumölen anerkannt. Auf die übrigen Bestandteile dieses Öles muß an anderer Stelle eingegangen werden; besonders wurden Linalool und Ester der verschiedenen Alkohole nachgewiesen.

Rutaceae.

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

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

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

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

Burseraceae.

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

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

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

Myrtaceae.

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

Verbenaceae.

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

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

Labiatae.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ERDMANN 1898 (B. 31, 359) stellt reines Geraniol aus dem Pseudo-*opiansäure*ester durch Verseifen dar: $\text{Sdp}_{10} = 110,5-111^\circ$.

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

1897 (J. pr. II, 56, 508) finden BERTRAM und GILDEMEISTER, $\text{Sdp}_{10} = 110-111^\circ$, $\text{Sdp}_{18} = 121^\circ$, $\text{Sdp.} = 230^\circ$ bei Atmosphärendruck.

Ebenfalls im Jahre 1897 stellen H. u. E. ERDMANN fest (J. pr. II, 56, 3 und B. 31 [1898], 359 Anm. 1): $\text{Sdp}_{10} = 110,5-111^\circ$ (kor.); $d_{15} = 0,8812$.

Im Jahre 1898 (J. pr. II, 58, 110) konstatierte STEPHAN: $d_{15} = 0,880$ bis $0,883$; $n_{D_{20}} = 1,4766-1,4786$. 1899 (J. pr. II, 60, 244) erhält STEPHAN für Geraniol $d_{15} = 0,882$, Pol. ± 0 , $n_{D_{20}} = 1,4770$, $\text{Sdp}_{107} = 229-230^\circ$ und $\text{Sdp}_{12} = 114-115^\circ$.

1900 (SCH. 1900, II, 43) wurde von SCH. u. Co. das Geraniol aus dem Linalöl abgeschieden: $\text{Sdp}_{18} = 128-130^\circ$, $d_{15} = 0,884$, Pol. $= \pm 0$, $n_{D_{20}} = 1,47646$.

Für das Geraniol aus dem Lavendelöl erhielten SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 43): $\text{Sdp}_{18} = 105^\circ$, $d = 0,8825$, Pol. $\alpha_D = -0^\circ 2'$.

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

Aus dem Jahre 1896 datiert eine Angabe von TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 907): $\text{Sdp}_{15} = 118-120^\circ$.

FLATAU und LABBÉ (C. r. 126 [1898], 1725) finden folgende Daten: $\text{Sdp}_{29} = 122^\circ$, $\text{Sdp}_{150} = 228^\circ$; $d_0 = 0,8965$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REYCHLER läßt auf Geraniol so lange Salzsäuregas einwirken, bis gemäß der Gewichtszunahme 2 Mol. HCl absorbiert worden sind; auch auf diese Weise gelingt es ihm den Körper $C_{10}H_{18}Cl_2$ zu erhalten. Um das Geranylchlorid darzustellen, erwärmt er Geraniol mit wäßriger Salzsäure während 20 Minuten und erhält eine Flüssigkeit von $d_{15} = 0.976$; dieses Produkt ist jedoch nicht einheitlich, sondern besteht wahrscheinlich aus $C_{10}H_{18}Cl_2$, $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{18}O$; also konnte er auch auf diese Weise nicht Geranylchlorid erhalten. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, als er nur 1 Molekül HCl in Geraniol einleitete. Durch Kochen mit alkoholischem Kali gewann er aus Fraktionen dieser Chloride ein Destillat vom Sdp. $195-225^{\circ}$ und $d_{15} = 0.8612$, $n_D = 1.46464$ (Sdp. $210-225^{\circ}$). REYCHLER spricht diesen Körper als Geraniol an, vgl. dagegen oben SEMMLER.

BARBIER (Bl. III, 11 [1894], 100) gibt für $C_{10}H_{18}Cl_2$ an: Sdp.₁₀ = $142-143^{\circ}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

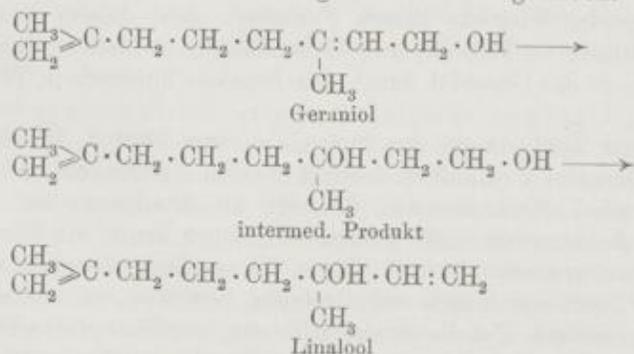
Im Jahre 1898 konnte von SCH. u. Co. (SCH. 1898, I, 25) dieser Übergang von Geraniol in Linalool bewirkt werden. WALLACH und NASCHOLD hatten Geraniol durch längeres Erhitzen im Autoklaven auf 250° vollständig in Kohlenwasserstoffe übergeführt, unter denen als Hauptprodukt Dipenten nachgewiesen wurde.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

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

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

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

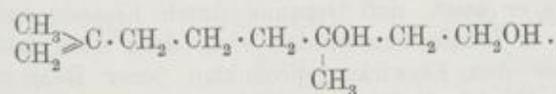
Diesen Übergang vom Geraniol in Linalool müssen wir uns so denken, daß zuerst Wasser angelagert, alsdann wiederum Wasser abgespalten wird, indem nach der Methode von SCH. u. Co. diese Wasseranlagerung bereits im Autoklaven bei 200° statthat, wobei gleichzeitig aber auch die Wasserabspaltung eintritt.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



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

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

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

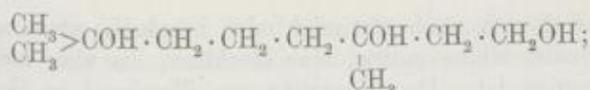


Wie verhält es sich nun mit der Bildung des Terpinhydrats bzw. des Terpeneols aus dem Geraniol? Geht die Bildung des Terpeneols jener des Terpinhydrats voran oder umgekehrt? Ferner, erfolgt die Bildung des Terpeneols bzw. des Terpinhydrats direkt aus dem Geraniol, oder hat vorher eine Isomerisation zu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

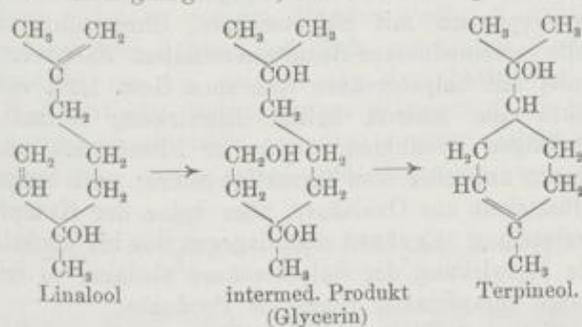
Aus dieser Umformung in Terpeneol geht hervor, daß wir sowohl Linalool, als auch Geraniol in Terpeneol umlagern können. Nun ist zuerst von BARBIER gefunden worden, daß bei der Behandlung von Linalool mit Essigsäureanhydrid eine Veränderung mit diesem Alkohole vor sich geht; er nannte den nach der Verseifung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

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

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



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



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

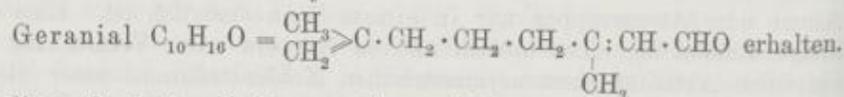
Diese Erklärung der Bildung des aktiven Terpeneols aus dem Linalool zwingt uns dazu, für den Übergang des Linalools in Terpinhydrat nach TIEMANN und SCHMIDT anzunehmen, daß dieses letztere erst aus dem primär entstehenden Terpeneol gebildet wird; hieraus ist es auch zu erklären, weshalb wir in der Natur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

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

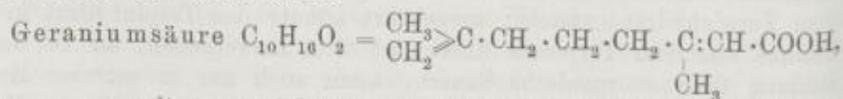
sich dann aus diesem auch Geraniol oder Linalool, wenn auch nur in geringer Ausbeute, bilden müßte, eine Reaktion, die aber bisher niemals beobachtet worden ist. Der Übergang von Terpeneol in Geraniol oder Linalool bzw. überhaupt die Bildung von olefinischen Körpern aus cyclischen in der Pflanze ist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

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

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

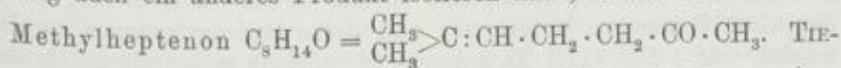


Bei dieser Oxydation darf man anfangs nicht zu stark erhitzen und muß die Reaktion unter fortwährendem Umschütteln vor sich gehen lassen; zur Abscheidung des Citrals macht man nach beendigter Oxydation die Lösung neutral und treibt mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wird ausgeäthert und der Rückstand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

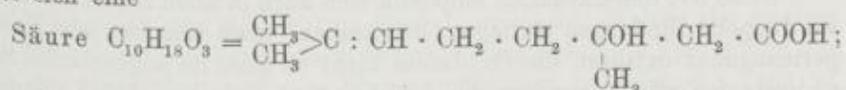


indem er es mit ammoniakalischem Silberoxyd oxydierte (vgl. Citral). Durch diese Überführung des Geraniols in Geranial bzw. Geraniumsäure war seine primäre Alkoholnatur endgültig bewiesen. 1891 (B. 24, 201) konnte SEMMLER alsdann die Identität des Geraniols mit dem Citral, einem Körper, den SCH. u. Co.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

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



MANN und SRMMLER (B. 26, 2718) verfahren im Jahre 1893 zu seiner Herstellung derartig, daß sie in Eiswasser verteiltes Citral allmählich unter gutem Umschütteln in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von verdünnter BECKMANN'SCHER Chromsäuremischung eintragen; die Reduktion der Chromsäure findet in wenigen Stunden statt. Man äthert aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches als Hauptbestandteil das Methylheptenon $C_9H_{14}O$ enthält, das zuerst von WALLACH durch trockne Destillation des Cineolsäureanhydrids gewonnen wurde. Gleichzeitig entsteht bei dieser Oxydation wenig Citral und Geraniumsäure, hauptsächlich bildet sich eine



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

Bei dieser Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhält man unter den indifferenten Produkten auch in geringen Mengen den geraniumsauren Geranylester $C_{10}H_{15}OOC_{10}H_{17}$; dieser kann, da er sehr hoch siedet, durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden.

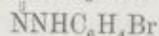
Die Oxydation mit Chromsäure läßt das Kohlenstoffskellett des Geraniols zuert unverändert und oxydiert nur die Alkoholgruppe zur Aldehyd- bzw. Karboxylgruppe; erst in zweiter Linie tritt Sprengung des Moleküls zwischen den doppelten Bindungen unter Bildung von Methylheptenon ein. Parallel mit diesen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

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

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

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

Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ welches durch das bei $94-95^\circ$ schmelzende p-Bromphenylhydrazon $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$ charakterisiert wurde.

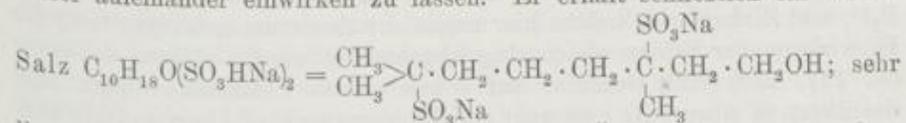


Diese Art der Oxydation empfiehlt sich auch in allen ähnlichen Fällen, wo doppelte Bindungen vorliegen, da nämlich, wenn man nur mit Kaliumpermanganat oxydiert, die Oxydation nicht so glatt im angegebenen Sinne zu verlaufen pflegt, sondern die Aufspaltung zwischen den Kohlenstoffatomen schwieriger vor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

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

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

Die Säuren der zweiwertigen Metalloide, sowie deren saure Salze reagieren mit dem Geraniol in doppelter Weise, indem sich entweder die Alkoholgruppe oder die doppelten Bindungen beteiligen. Freie schwefelige Säure wird von Geraniol unter ganz bedeutender Wärmeentwicklung absorbiert. Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Geraniol liegt eine Arbeit von LABBE aus dem Jahre 1898 (Bl. III, 21, 1079) vor. Dieser Forscher läßt käufliche Bisulfitlösung 8 Stunden hindurch mit Geraniol reagieren, indem er etwas Alkohol hinzufügt, um die Körper besser aufeinander einwirken zu lassen. Er erhält schließlich ein weißes



ll. in Wasser, in der Wärme l. in Methyl- und Äthylalkohol; die Analyse ergab für obige Formel stimmende Werte, so daß sich diese Verbindung nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen von dem von TIEMANN aus Citral erhaltenen $C_{10}H_{16}O(SO_3HNa)_2$ in der Bruttoformel unterscheidet.

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

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

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

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

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

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

Fassen wir sämtliche Resultate betreffend die Wasserentziehung aus dem Geraniol durch anorganische oder organische Säuren, deren Anhydriden und Chlorzink zusammen, so entstehen aus dem Geraniol $C_{10}H_{15}O$ zweifellos

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

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

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

80711; FRDL IV, 1306) Sdp.₁₀₋₁₁ = 104–105°. BERTRAM gewinnt diesen Ester, indem er 100 g Geraniol mit 200–300 g Ameisensäure unter Zusatz von 5–10 Teilen Schwefelsäure mischt; es wird abgekühlt, so daß Temperatur von 20–25° bestehen bleibt, darauf in Wasser gegossen usw.; diesem Geranylformiat ist Terpinylformiat beigemischt; vgl. ferner BÉHAL (Bl. III, 23 [1900], 752).

Geranylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$. BARBIER (Bl. III, 11, 100) gewinnt diesen Ester, indem er Geraniol mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 110° behandelt: Sdp._{14.5} = 129–130°, $d_4^{20} = 0,9388$, $n_D^{20} = 1,4614$, $n_D^{25} = 1,4758$; $\lambda_D = 645$, $\lambda_B = 452,6$.

BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 49, 188) kochen Geraniol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler zwei Stunden lang, sie erhalten: Sdp.₁₆ = 127,8–129,2°, Sdp._{76.4} = 242–245°, $d_{15}^{20} = 0,9174$, $n_{D_{15}} = 1,4628$. Die Acetylierung geht auf diese Weise quantitativ vor sich.

BERTRAM (D. R. P. 80711 und FRDL IV, 1307) stellt Geranylacetat aus Geraniol, Eisessig und wenig Schwefelsäure wie das Formiat dar: Sdp.₁₀₋₁₁ = 110–115° (enthält Terpinylacetat).

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

JEANCARD und SATIE (Bl. III, 25, 521) bringen Daten über die Oberflächenspannung und Viskosität des Geranylacetats.

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

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

Geranylisobutytrat $C_{14}H_{24}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{17}$ nach ERDMANN (B. 31, 356) Sdp.₁₃ = 135–137°; wird ebenso wie das Butyrat gewonnen.

Geranylisovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{17}$: Sdp.₇ = 135 bis 138°, ERDMANN (B. 31, 356) gewinnt diesen Ester analog den vorigen.

Geranylcapronat $C_{16}H_{29}O_2 = C_5H_{11}COOC_{10}H_{17}$. SCH. u. CO. (SCH. 1903, I, 43) weisen diesen Ester im französischen Lavendelöl nach.

Geranylpalmitat $C_{26}H_{48}O_2 = C_{15}H_{31}COOC_{10}H_{17}$. ERDMANN (B. 31, 357) gibt folgende Darstellung: Zwei Teile Pyridin und drei Teile Geraniol werden langsam mit fünf Teilen Palmitinsäurechlorid versetzt, alsdann wird die Mischung $1\frac{1}{4}$ Stunde auf $130-140^\circ$ erhitzt; im Gegensatz zu den niederen Estern ist bei den höhermolekularen Säuren ein Erhitzen nötig. Dickflüssiges fast geruchloses Öl, $Sdp_{12} = 260^\circ$.

Geranylbenzoat $C_{17}H_{23}O_2 = C_6H_5COOC_{10}H_{17}$. ERDMANN und HUTH (J. pr. II, 56, 6) und ERDMANN (B. 31, 358): Öl, $Sdp_{12} = 194-195^\circ$.

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

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

Geranyldiphenylurethan $C_{29}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$. ERDMANN und HUTH (J. pr. II, 56, 6) isolieren dieses Urethan, indem sie Geraniol mit Diphenylcarbaminsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade behandeln. TIEMANN (B. 31, 830) gewinnt es, indem er Diphenylharnstoffchlorid auf die in Äther verteilte Natriumverbindung des Geraniols einwirken läßt. Entdeckt war dieses Urethan von ERDMANN und HUTH bereits 1896 (J. pr. II, 53, 42). In der zweiten Abhandlung setzen sie den Schmelzpunkt zu $82,2^\circ$ fest. E. u. H. (J. pr. II, 56, 9) geben folgende Vorschrift: 50 g Geraniol, 35 ccm Pyridin und 75 g Diphenylharnstoffchlorid werden 5 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt usw. Das Urethan ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol; löst sich in H_2SO_4 mit goldgelber, in Gegenwart von salpetriger Säure mit blauer Farbe. Wegen der doppelten Bindungen im Geranylradikal wird Brom in Schwefelkohlenstofflösung addiert. Durch überschüssiges Brom wird es unter Bildung von Hexabromdiphenylamin gespalten; das Geraniol läßt sich nur teilweise zurückgewinnen durch Behandlung mit Alkali, indem hierbei gleichzeitig Diphenylamin entsteht.

Geranyl-di- β -Naphthylurethan $C_{31}H_{31}O_2N = (C_{10}H_7)_2NCO_2C_{10}H_{17}$. ERDMANN und HUTH (a. a. O.) stellen diesen Ester durch fünfständiges

Erhitzen von überschüssigem Geraniol mit Di- β -naphtylcarbaminsäurechlorid auf dem Wasserbade her; er läßt sich aus Aceton umkristallisieren, Smp. 105—107°.

Geranylurethan $C_{11}H_{19}O_2N = NH_2COOC_{10}H_{17}$. Dieses einfache Urethan wird erhalten nach v. HEYDEN (D. R. P. 58129; FRDL III, 851), indem man 1 Mol. Chlorkohlensäureamid $COClNH_2$ auf 1 Mol. Geraniol oder 1 Mol. Phosgen $COCl_2$ auf 1 Mol. Geraniol einwirken läßt und letzteres Produkt darauf mit Ammoniak behandelt: Smp. 124°.

Als fernere Ester des Geraniols sind saure Ester zweibasischer Säuren, der Bernsteinsäure, Kampfersäure, Phtalsäure usw., sowie schließlich ein Pseudoester der Opiansäure zu erwähnen. HALLER hat die Anhydride der zweibasischen Säuren auf Borneol usw. einwirken lassen und diese Reaktion auch sonst eingehend studiert. HESSE (J. pr. II, 50, 472) läßt auf Reunion-Geraniumöl nach dem Verseifen Kampfersäureanhydrid 8 Stunden lang bei 140° einwirken. Die Verarbeitung des hierbei gebildeten sauren Kampfersäureesters geschieht in bekannter Weise. Aus diesem Ester isoliert HESSE sein Reuniol. BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 53, 225) weisen alsdann nach, daß dieses Reuniol unter anderm auch Geraniol enthält; demnach muß sich bei dem Verfahren HESSES auch der saure kampfersaure Geranylester gebildet haben; vgl. ERDMANN und HUTH (J. pr. II, 53, 42), welche eine Analyse geben von dem

Kampfersäureester des Geraniols $C_{20}H_{32}O_4 = C_8H_{14}(COOH)COOC_{10}H_{17}$; vgl. auch ERDMANN (J. pr. II, 56, 26).

Geraniolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_4(COOH)COOC_{10}H_{17}$. ERDMANN und HUTH (J. pr. II, 53, 44 und 56, 15) stellen diese Verbindung dar, indem sie Geraniol mit Phtalsäureanhydrid im Wasserbade erhitzen, bis klare Lösung eingetreten ist. TIEMANN und KRÜGER (B. 29, 901) hatten dieses HALLERSche Verfahren (C. r. 122, 865) zur Reindarstellung von Alkoholen ebenfalls empfohlen. Es muß jedoch betont werden, daß nach dieser Methode das Geraniol vollständig zerstört werden kann, wenn man die Temperatur zu hoch steigert, indem hierbei Terpene gebildet werden; vgl. TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 921). Die Geraniolphtalestersäure ist fest, Smp. 47°, ll. in Chloroform, Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, auch bei 25° in Ligroin, aus dem sie sich in der Kälte wiederum abscheidet (FLATAU und LABBE, C. r. 126, 1726). Die Abscheidung ist jedoch keine vollständige, wie diese Forscher nachher selbst zugeben (Bl. III, 19, 635 bzw. C. 1898, II, 482); sie wollten auf diese Weise das Geraniol vom Citronellol trennen (vgl. dieses). Geraniolphtalestersäure läßt sich nicht im Vakuum destillieren (F. und L., Bl. III, 19, 84). E. und H. stellen dar das

Silbersalz der Geraniolphtalestersäure $C_{18}H_{21}AgO_4$; sie fällen das geraniolphtalsäure Ammoniak in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat; weiße Prismen, aus Benzol durch Methylalkohol gefällt; Smp. 133° (E. H.); 132—133° (F. L.); sehr wenig l. in Wasser, sehr ll. in Benzol und Chloroform, zersetzt sich leicht in nicht ganz reinem Zustande.

Tetrabromgeraniolphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4Br_4$. Fl. u. L. (C. r.

126, 1727 und Bl. III, 19, 86) lassen auf Geranylphtalestersäure in essigsaurer Lösung Brom einwirken; die Säure nimmt wegen der zwei doppelten Bindungen im Geranylrest 4 Atome Brom auf; Smp. 114—115°. Baryumsalz = $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, welches in siedendem Wasser unlöslich ist, auch schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

ERDMANN (J. pr. II, 56, 18) gibt eine Darstellungsweise der Rhodinophthalsäure, welche aber zum größten Teil aus der Geranylphthalsäure bestanden haben dürfte, so daß auch die übrigen Derivate wahrscheinlich Derivate des Geraniols, also auch der Geranylphthalsäure gewesen sind; so stellten sie das rhodinophthalsäure Silber, Smp. 133°, dar, welches identisch ist mit dem geraniolphthalsäuren Silber. Auch wurden einige Ester erhalten, zu deren Herstellung das geranylphtalestersäure Silber Verwendung findet.

Geranylphtalestersäures Methyl $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$.

Geranylphtalestersäures Silber wird in Benzol gelöst, dazu Jodmethyl gesetzt, das ausgeschiedene Jodsilber abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen, das Benzol durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Das geranylphthalsäure Methyl ist ungesättigt und addiert in Chloroformlösung Brom. Auf Grund der Natur des Geranylradikals werden vier Atome Brom verbraucht.

Geranylphtalestersäures Äthyl $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$.

wird nach ERDMANN analog hergestellt. Es läßt sich nicht unzersetzt im luftverdünnten Raume destillieren; unter Gasentwicklung geht von 100—250° ein empyreumatisch riechendes gelbes Öl über, welches Phthalsäureanhydrid enthält.

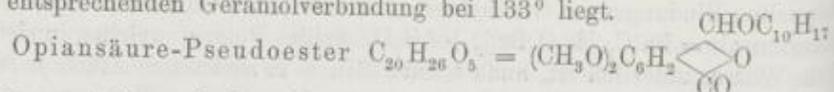
Geranylphtalestersäures Benzyl $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_{10}\text{H}_{17} \end{matrix}$.

40 g geranylphtalestersäures Silber werden in 50 ccm Benzol warm gelöst, zur noch warmen Lösung 15 ccm Benzylchlorid gesetzt usw.; farbloses Öl, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe, reagiert leicht mit organischen Basen; in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung werden vier Atome Brom absorbiert.

Über die Reaktionsfähigkeit des Geraniols mit Anhydriden anderer zweibasischer Säuren erwähnt ERDMANN a. a. O. S. 27, daß weder Tetrachlorphthalsäureanhydrid, noch Dichlorphthalsäureanhydrid mit Rhodinol in Verbindung gebracht werden konnten, auch Tetrabromphthalsäure gab keine Resultate; schließlich reagierten Naphthalsäureanhydrid, Cinchomeronsäureanhydrid, Kampforonsäureanhydrid, sowie das Anhydrid der Hemimellithsäure nur sehr langsam. Hingegen traten Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Pyrocinchonsäureanhydrid leicht mit dem Geraniol in Wechselwirkung, jedoch konnten keine charakteristischen kristallisierten Derivate erhalten werden.

Betrachten wir diese sämtlichen Estersäuren des Geraniols im Vergleich zu jenen des Citronellols, so ergibt sich, daß die Geranylphtalestersäure einen charakteristischen Schmelzpunkt von 47° hat, daß dagegen die Citronellylphtalestersäure ein dickflüssiges Öl darstellt; dagegen geben

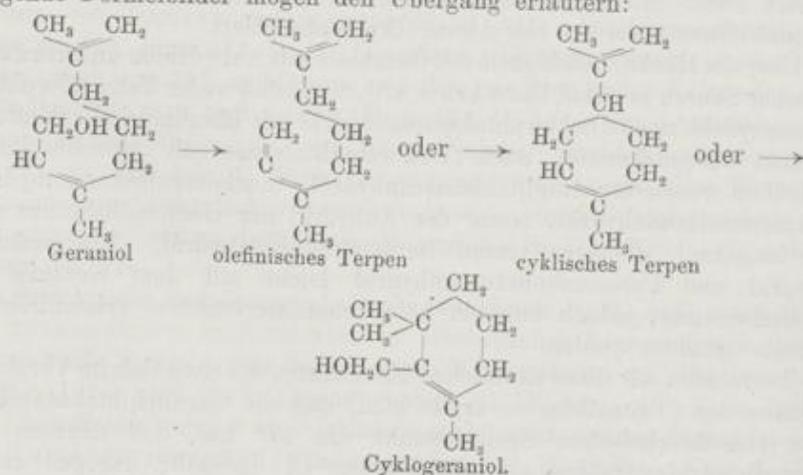
beide ein schön kristallisierendes Silbersalz, von denen das citronellylphtalestersäure Silber bei 120—122° schmilzt, während der Schmelzpunkt der entsprechenden Geraniolverbindung bei 133° liegt.



ERDMANN stellt nach dem Vorgange von WEGSCHEIDER (M. 13, 252 und 702) diese Verbindung dar, indem er 20 g Geraniol und 20 g Opiansäure 20—30 Minuten auf 130—135° erhitzt, alsdann trägt er die erkaltete Schmelze in 100 ccm 5%iger Sodalösung ein und kristallisiert das Rohprodukt aus Ligroin um; weiße Prismen aus Ligroin, Nadeln aus Alkohol, Smp. 48,5°, sehr ll. in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nur wenig, so daß bei der Destillation mit Wasserdampf eine Abtrennung der Beimengungen erfolgen kann. Durch Verseifung mit Alkali wird Geraniol zurückgebildet, so daß sich diese Methode für die Darstellung reinen Geraniols eignet.

Aus der Beschreibung der Ester geht hervor, daß sich diese teilweise in ganz reinem Zustande gewinnen und vielfach zur Reindarstellung des Geraniols verwenden lassen, besonders zeichnen sich das Acetat sowie einige saure Ester dadurch aus, daß sie im Zustande hoher Reinheit erhalten werden können.

Cyklogeraniol $C_{10}H_{18}O$ und Derivate. Wie schon mehrfach erwähnt, unterliegt das Geraniolmolekül, auch zum Teil in seinen Derivaten, die durch Oxydation entstehen — Citral, Geraniumsäure und deren Nitril usw. — bei der Einwirkung saurer Reagentien einer dreifachen Veränderung; entweder kann aus Geraniol Wasser abgespalten werden und es entsteht ein olefinisches Terpen, oder es bildet sich unter Wasserabspaltung z. B. ein cyclisches Terpen, oder schließlich findet eine Ringschließung statt, jedoch nicht so, daß ein reduziertes p-Methylisopropylbenzol, also ein Cymolabkömmling resultiert, sondern der Ringschluß vollzieht sich zwischen anderen Kohlenstoffatomen und es bildet sich ein cyclischer Alkohol; folgende Formelbilder mögen den Übergang erläutern:



Zu diesen Formeln sei erwähnt, daß ein beliebiges olefinisches Terpen gewählt, ebenso, daß für das Cyklogeraniol irgend eine Modifikation herausgegriffen wurde; die doppelte Bindung kann nämlich im Cyklogeraniol auch an anderen Stellen des Ringes stehen. Jedoch können wir diese Frage bei dem Cykloalkohol nicht zur Entscheidung bringen, wie vorausgeschickt werden mag, da die Verhältnisse zu wenig studiert sind. Dagegen wird später am Cyclocitral usw. gezeigt werden, daß mindestens zwei Modifikationen der Cyklo-Verbindungen vorhanden sind.

Als diese Invertierung der olefinischen Reihe durch konzentriertere Schwefelsäure an der Geraniumsäure, deren Nitril, am Pseudojonon usw. gelang, lag es auch nahe, sie mit dem Geraniol selbst durchzuführen. Jedoch stellten sich der Ausführung dieser Reaktion große Schwierigkeiten entgegen: die angewandten sauren Reagentien griffen eher die Alkoholgruppe an und bewirkten, daß sich das Kohlenstoffatom, an welches jene gebunden war, an der Ringbildung beteiligte, so daß Kohlenwasserstoffe resultierten, als daß sich die Schwefelsäure an die doppelte Bindung anlagerte und nunmehr das neben der CH_2OH -Gruppe stehende Kohlenstoffatom den Ring schloß. Die Verhältnisse sind bei der Einwirkung hochprozentiger Schwefelsäure auf Geraniol recht komplizierter Art. Um nun die Alkoholgruppe mit ihrer Reaktionsfähigkeit auszuschalten, haben HAARMANN und REIMER (D. R. P. 138141; C. 1903, I, 266) die Alkoholgruppe durch Esterifizierung festgelegt. Hierbei bildeten sich nun Cyklogeraniol-ester, aus welchen durch Verseifung das Cyklogeraniol gewonnen werden konnte; dieses letztere besteht, wie erwähnt, ebenso wie die übrigen Verbindungen der Cyclocitralreihe aus einem Gemenge zweier Isomeren. Das Mengenverhältnis dieser (α -Cyklogeraniol und β -Cyklogeraniol) zueinander ist je nach der Darstellungsweise verschieden; hauptsächlich entsteht α -Cyklogeraniol (über die Bezeichnung α - und β -Verbindungen dieser Reihe vgl. Citral), wenn man Phosphorsäure zur Umlagerung benutzt, wogegen bei Verwendung von Schwefelsäure mehr β -Cyklogeraniol zu entstehen scheint.

Cyklogeraniol hat $\text{Sdp.}_{12} = 95-100^\circ$ (kor.), $d_{20} = 0,935-0,995$, $n_D = \text{ca. } 1,48$. Die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure liefert

Cyklocitral $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; hat man Phosphorsäure zur Invertierung benutzt, so entsteht fast reines α -Cyklocitral, während bei der Umlagerung mit Schwefelsäure neben α -Cyklocitral (Semicarbazon Smp. 204°) β -Cyklocitral (Semicarbazon Smp. 166°) entsteht. Die Ester des Cyklogeraniols riechen angenehm, sie unterscheiden sich deutlich von jenen des Geraniols. Man kann diese Ester in reinerem Zustande gewinnen, wenn man vom reinen Cyklogeraniol ausgeht und dieses esterifiziert.

Cyklogeranylformiat $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{HCOOC}_{10}\text{H}_{17}$; $\text{Sdp.}_{20} = 102$ bis 108° ; $d_{18} = 0,967$.

Cyklogeranylacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$; $\text{Sdp.}_{30} = 130$ bis 132° ; $d_{18} = \text{ca. } 0,96$; $n_D = 1,46-1,47$.

Cyklogeranylvalerianat $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$; $\text{Sdp.}_{20} = 145-155^\circ$.

Über die physiologische Wirkung des Cyklogeraniols ist zu erwähnen, daß es innerlich verabreicht nicht jene im Harn auftretende Säure $C_{10}H_{14}O_4$ liefert, welche nach Einnahme von Geraniol eintritt (HILDEBRANDT, C. 1903, II, 1081) (vgl. Geraniol S. 484). Auch ist es weniger giftig, indem es erst in der vierfachen Dosis des Geraniols injiziert einen tiefen Betäubungszustand hervorruft.

Das Cyklogeraniol kann nun weiter zum Cyklocitral bzw. zur Cyklogeraniumsäure oxydiert werden, Cyklocitral kann mit Aceton unter Bildung von Jonon in Reaktion gebracht werden, kurzum, es lassen sich alle jene beim Cyklocitral zu besprechenden Derivate auch aus diesem Alkohol gewinnen. —

Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$ (Geraniol + Formaldehyd). Nach O. GROPPER (D. R. P. 136323 und C. 1902, II, 1351) erhält man ein balsamartiges Produkt aus Citronellöl, wenn man es mit Formaldehyd und Salzsäure mischt und alsdann erwärmt. Neben anderen Körpern enthält das Produkt eine Verbindung von Geraniol mit Formaldehyd von der Formel $C_{11}H_{20}O_2$, welche sich auch direkt aus Geraniol durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure gewinnen läßt; rotbraunes Öl, erscheint nach dem Destillieren im Vakuum bei 18 mm nur noch schwach gelb gefärbt. Die Formaldehydgruppe kann in das Geraniolmolekül verschieden eingreifen, auch könnte eine cyclische Verbindung vorliegen; weitere Versuche müssen darüber entscheiden. —

Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden usw. müssen auf Geraniol, da es ein Alkohol ist, wasserstoffsubstituierend einwirken, so daß sich dabei das Alkoholat bildet. Das Natriumalkoholat ist in Alkoholen, also auch in Geraniol selbst mehr oder weniger leicht löslich; allerdings ist seine Löslichkeit bedeutend geringer als jene des Linaloolats, so daß sich, wenn man Natrium zu Geraniol hinzusetzt, sehr bald das Natriumgeraniolat ausscheidet, während das Linaloolat in wenig überschüssigem Linalool löslich ist. Zur Reindarstellung der Verbindung $C_{10}H_{17}ONa$ empfiehlt es sich Natrium zu überschüssigem Geraniol im Vakuum hinzuzusetzen, bei beginnender Ausscheidung des Alkoholats im Ölbade zu erwärmen und das unveränderte Geraniol überzutreiben. Um das im Destillationsgefäß zurückbleibende Alkoholat von ev. noch anhaftendem Geraniol zu befreien, schüttelt man den Rückstand mit absolutem Äther gut durch; es hinterbleibt alsdann das Geraniolat in schneeweißen Kriställchen.

Die Halogenverbindungen der Metalle bieten einiges Interesse in ihrer Einwirkung auf Geraniol, indem sie sich teilweise anlagern und kristallinische Verbindungen bilden, teilweise, so Zinkchlorid, Aluminiumchlorid usw., wasserentziehend auf das Geraniol einwirken.

Geraniolcalciumchlorid $C_{10}H_{18}O \cdot CaCl_2$. Das Chlorcalcium besitzt die Eigenschaft sich mit primären Alkoholen zu verbinden und zum Teil sehr gut kristallisierende Verbindungen zu liefern, während andere wie z. B. das Citronellol sich wohl damit verbinden, aber nur sirupöse schwer zum Kristallisieren zu bringende Flüssigkeiten bilden. JACOBSEN

(A. 157, 237) machte zuerst darauf aufmerksam, daß das Geraniol imstande ist mit Chlorcalcium eine kristallisierbare Verbindung einzugehen, in welcher letzteres gewissermaßen das Kristallwasser vertritt. Nach JACOBSEN erhält man diese Verbindung, wenn man frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium mit Geraniol auf höchstens 50° erwärmt und die in trockner Luft filtrierte Lösung längere Zeit auf -10° abkühlt. Die Verbindung zersetzt sich sofort beim stärkeren Erhitzen und durch Wasserzusatz. Die Abscheidung der Chlorcalciumverbindung erfolgt nicht immer sofort im kristallinen Zustande, sondern ist mehr oder weniger zähe oder fest. JACOBSEN befreit sie von den anhaftenden öligen Anteilen usw. durch Pressen zwischen Fließpapier. SCH. u. Co. (SCH. 1895, I, 38) reinigen das Reaktionsprodukt des Geraniols mit Chlorcalcium, indem sie es, wie oben bei der Isolierung des Geraniols aus ätherischen Ölen ausführlich erwähnt wurde, mit wasserfreiem Benzol, Äthyl- oder Petroläther mehrere Male behandeln und alsdann auf der Luftpumpe absaugen; die erhaltenen Kristalle zersetzt man mit Wasser, das abgeschiedene Öl wird mit Wasser gewaschen und destilliert. Verfäht man auf diese Weise, so erhält man Geraniol, welches frei von chlorhaltigen Produkten ist, man muß sich nur hüten zu große Erwärmung eintreten zu lassen; selbstverständlich muß auch das angewendete Chlorcalcium frei von Salzsäure sein. Der von anderer Seite (ERDMANN und HUTH, J. pr. II, 56, 1) erhobene Einwurf, daß das Chlorcalciumverfahren chlorhaltiges Geraniol liefere, ist somit hinfällig.

BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 56, 506) befassen sich in ausführlicher Weise mit der Darstellung des Geraniols nach dem Chlorcalciumverfahren und kommen ebenfalls zu dem Resultat, daß sich nach diesem Verfahren absolut chlorfreies Geraniol gewinnen läßt.

Wie oben bereits angegeben, ist aus dem Citronellol bisher keine kristallinische Chlorcalciumverbindung gewonnen worden, so daß auf diese Weise Trennung vom Geraniol statthaben kann.

$C_{10}H_{18}O, MgCl_2$; $C_{10}H_{18}O, Ca(NO_3)_2$; $C_{10}H_{18}O, Mg(NO_3)_2$. Das Geraniol gibt ähnlich wie mit Chlorcalcium mit verschiedenen anderen Salzen Verbindungen, die sich kristallinisch abscheiden, die aber nicht weiter untersucht sind, so mit $MgCl_2, Ca(NO_3)_2, Mg(NO_3)_2$ (SCH. 1895, I, 38).

Zinkchlorid und andere Chloride wirken wasserentziehend auf das Geraniol ein. Diese Reaktion ist bereits bei der Einwirkung der Schwefelsäure und anderer Säuren auf das Geraniol abgehandelt worden. Das Zinkchlorid dürfte sich besonders zur Herstellung olefinischer Kohlenwasserstoffe eignen, wenn das Wasser soviel als möglich ferngehalten wird.

Die Sauerstoffverbindungen der Alkalien bzw. ihre häufig ähnlich wirkenden Carbonate sind in ihrer Reaktion auf Geraniol ebenfalls eingehend studiert worden. Läßt man nach JACOBSEN (A. 157, 235) Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so soll baldriansaures Kali entstehen. Baldriansäure wird auch beim längeren Kochen des Geraniols mit Barytwasser oder Kalilauge nach Angabe desselben Forschers gebildet. Diese Bildung der Baldriansäure kann, wenn sie erfolgt, nur durch eine

tiefgreifende Umlagerung des Geraniolmoleküls bewirkt sein, es muß Verschiebung einer doppelten Bindung stattgefunden haben.

Methylheptenol $C_8H_{16}O$: $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH$. Diese Ver-

bindung wird aus dem Geraniol ebenfalls durch Alkalien bzw. Alkalisalzen bei mehr oder weniger hoher Temperatur erhalten. TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2720) hatten diesen Alkohol bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils, wobei sich gleichzeitig Methylheptenon bildet, konstatieren können. Durch Oxydation konnte der Alkohol in das Methylheptenon übergeführt werden (vgl. die weiteren Derivate desselben beim Citral); dieses Methylheptenon ist nun wiederum seinerseits identisch mit dem von WALLACH aus der Cineolsäure durch trockne Destillation erhaltenen Keton. TIEMANN und SEMMLER stellten alsdann 1895 (B. 28, 2128) fest, daß die Konstitution dieses Ketons anzunehmen ist zu: $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$, wobei die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat für die Formulierung entscheidend waren.

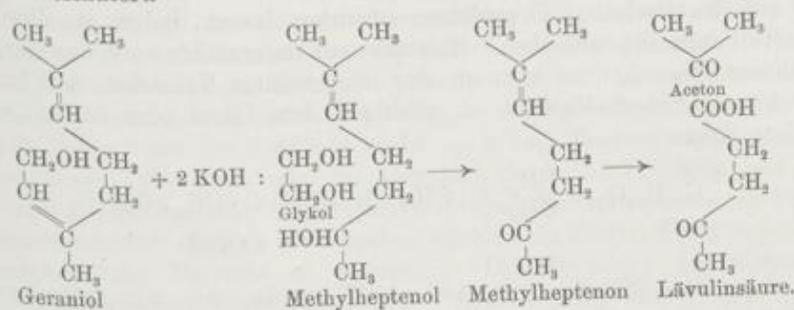
Sdp. 175° , $d_{20} = 0,8545$, $n_D = 1,4505$, M. R. = 40,40, ber. für $C_8H_{16}O$ = 40,05. T. und S. (B. 26, 2720).

VERLEY (Bl. III, 17 [1897], 175) hat das Citral durch Kochen mit verdünnter Sodalösung in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten. BARBIER (C. r. 126, 1423) führte das Geraniol ebenfalls in Methylheptenol über, indem er in einem Autoklaven 200 g Geraniol und 100 g mit in möglichst wenig Alkohol gelöstem Kaliumhydrat während 8 Stunden auf 150° erhitze; Sdp.₁₀ = 79° ; gibt einen Essigsäureester vom Sdp.₁₁ = $84-86^\circ$ und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylheptenon und dessen Abbauprodukte: Aceton und Lävulinsäure. Aus diesem Alkohol entstand mit 50%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur ein

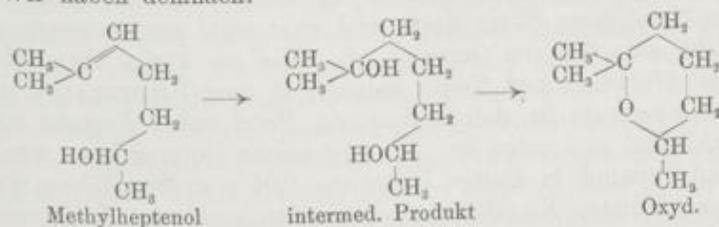
Oxyd $C_8H_{16}O$, Sdp. $132-133^\circ$. BARBIER hielt das Methylheptenol für einen tertiären Alkohol $C_9H_{18}O$. TIEMANN (B. 31, 2990) zeigte jedoch, daß diese Bruttoformel nicht richtig ist, sondern daß $C_8H_{16}O$ vorliegt und daß diese Verbindung mit dem oben erwähnten und durch Verseifung des Geraniumsäurenitrils von T. u. S. erhaltenen, sowie mit dem WALLACHSchen Alkohol aus dem Methylheptenon identisch ist; letzterer hat ebenfalls aus diesem Alkohol durch Schwefelsäure ein Oxyd vom Sdp. $127-129^\circ$ erhalten. TIEMANN gibt für das nach diesem BARBIERSchen Verfahren hergestellte Methylheptenol folgende Eigenschaften unter Zusammenstellung der drei auf verschiedenem Wege erhaltenen Methylheptenole an:

	aus Geraniol	VON WALLACH dargestellt	VON T. u. S. dargestellt
Volumgewicht	0,8531 bei 22°	0,85	0,8545 bei 20°
" n_D	1,4503	1,4489	1,4505
M. R. gef.	40,34	40,35	40,05
ber. f. $C_8H_{16}O$ M. R.	40,21	40,21	40,21

Über die chemischen Eigenschaften ist außerdem zu erwähnen, daß der Alkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat liefert, dem aber Kohlenwasserstoff beigemischt ist. Die Bildung des Methylheptenols, sowie der Übergang in seine Derivate, sei durch folgende Formeln erläutert.



Bei der Umwandlung des Methylheptenols in das Oxyd muß natürlich Ringschluß statthaben, indem das Sauerstoffatom an der Ringbildung teilnimmt; intermediär wird dabei durch Wasseranlagerung ein δ -Glykol gebildet, welches alsdann Wasser abspaltet, ähnlich wie Terpin Cineol gibt. Wir haben demnach:

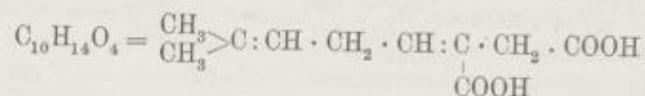


Über weitere Derivate des Methylheptenols s. ebenfalls Citral. Die Anlagerung des Wassers an das Geraniol bei der Umwandlung in Methylheptenol muß in zweierlei Weise statthaben, indem die Hydroxylgruppen der beiden Wassermoleküle an verschiedene Kohlenstoffatome treten, da sonst das Methylheptenon entstehen müßte.

HENRIQUES (Z. ang. 1897, 399) gibt an, daß bereits kaltes Alkali Geraniol unter Bildung saurer Produkte zersetze.

Alle chemischen Reaktionen des Geraniols sind einmal bedingt durch die primäre Alkoholgruppe, alsdann durch die übrige Struktur des Moleküls, besonders durch die beiden doppelten Bindungen. Als primärer Alkohol konnte es Ester mit anorganischen und organischen Säuren bilden, lieferte es Urethane und konnte schließlich zum Aldehyd und zur Säure oxydiert werden. Infolge der eigentümlichen Stellung der beiden doppelten Bindungen im Molekül konnten durch Behandlung mit Alkalien oder durch Oxydation als Spaltungsprodukte Glykol und Methylheptenol erhalten und letzteres wiederum durch Oxydation in Lävulinsäure und Aceton übergeführt werden.

Chemische Umwandlungen des Geraniols erfolgen auch, wenn es in den tierischen Organismus eingeführt wird. FROMM und CLEMENS (HOPPE-SEYL. Z. für physiol. Ch. 34 [1902], 385), FROMM und HILDEBRANDT (H. S. Z. f. physiol. Ch. 33 [1901], 579) und HILDEBRANDT (Arch. f. exper. Patholog. und Pharmakol. 45 [1900], 110) haben verschiedene ätherische Öle auf den tierischen Organismus einwirken lassen, indem sie dieselben zum Teil innerlich eingaben. HILDEBRANDT untersuchte auch das Geraniol in dieser Hinsicht; er kam zu der interessanten Tatsache, daß hierbei sowohl aus diesem Molekül, als auch aus dem Citral eine doppelt ungesättigte Säure



entsteht; diese Säure, Smp. 192—194° wurde, wie wir später sehen werden, nur aus Citral a erhalten, während Citral b diese Säure nicht lieferte, ebensowenig wie Linalool, Citronellol und Citronellal. In einer weiteren Abhandlung (C. 1901, II, 316 und 1903, II, 1081; Zeitschr. für die ges. Biochemie IV [1903], 251) hat HILDEBRANDT untersucht, ob zwischen dem Geraniol und Nerol $C_{10}H_{16}O$ (vgl. letzteres) ein Unterschied in physiologischer Hinsicht besteht. Er kommt zu dem Resultat, daß auch das Nerol diese Säure liefert und zwar wohl nur deswegen, weil es noch nicht ganz frei von Geraniol ist. Was das übrige chemische Verhalten des Geraniols und Nerols anlangt, so fand HILDEBRANDT, daß die Annahme berechtigt ist, daß in dem sog. Nerol außer Geraniol noch ein anderer Alkohol vorhanden ist. Die biologische Untersuchung ergab, daß Nerol und Geraniol, in kleinen Dosen von 0,05 g weißen Mäusen injiziert, in wenigen Minuten Vergiftungserscheinungen auslösten, die, wenn auch nur wenig, Unterschied voneinander zeigten. Dagegen konnte erst durch die vierfache Menge Cyklogeraniol ein tiefer Betäubungszustand bewirkt werden. Auch lieferten Cyklogeraniol und Cyklocitral die Säure $C_{10}H_{14}O_4$, Smp. 192—194°, nicht, sondern diese fanden sich im Harn der Tiere in Gestalt gepaarter Glykuronsäuren. Über die Konstitution der Säure erwähnt HARRIES (C. 1903, II, 1081), daß sie nach dem Additionsvermögen für Br zwei doppelte Bindungen im Molekül enthält, ferner ist sie beständig gegen naszierenden Wasserstoff, sie läßt sich nicht anhydrieren, das Ammoniumsalz der Säure gibt bei der Zinkstaubdestillation in größerer Menge ein Pyrrolderivat, so daß sie wahrscheinlich als ein Abkömmling der Bernsteinsäure und zwar als 7-Methyloktadien-(3, 6)-disäure-(1, 3), wie oben angegeben, anzusehen ist. Aus diesen physiologischen Versuchen ist zu ersehen, daß sich das Geraniol durch die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ nachweisen läßt, während Citronellol diese Säure nicht gibt; auch ist Geraniol neben Cyklogeraniol auf diese Art zu erkennen.

Identifizierung und Abscheidung des Geraniols. Um das Geraniol nachzuweisen, müssen wir im wesentlichen dieselben Wege einschlagen, sei es, daß wir von synthetisch dargestelltem Geraniol ausgehen, oder daß

ein Naturprodukt vorliegt. Das synthetische Geraniol können wir einmal durch Reduktion aus Citral, sodann durch Invertierung des Linalools gewinnen. Der Nachweis des Geraniols kann in allen Fällen so geführt werden, daß wir es einmal in reinem Zustande abtrennen, sei es von seinen Beimengungen, welche von der Synthese herrühren, oder sei es von den mit ihm in der Natur vorkommenden anderen Bestandteilen der ätherischen Öle, alsdann können wir das Geraniol identifizieren, indem wir ohne Reindarstellung Derivate desselben herstellen, welche charakteristische Eigenschaften zeigen; allerdings müssen wir hierbei die Gewißheit haben, daß die Derivate nicht auch von Beimengungen gebildet sein können. Gewinnen wir das Geraniol durch Abscheidung rein, so gibt uns die Bestimmung seiner physikalischen Konstanten ein wichtiges Erkennungsmittel, alsdann aber suchen wir auch in diesem Falle besonders charakteristische Derivate zu gewinnen. Die Trennung des Geraniols von seinen Beimengungen, die von der Synthese herrühren, oder jenen natürlich vorkommenden kann nun wiederum eine quantitative sein oder nur eine teilweise, indem im letzteren Falle während der Reaktion entweder ein Teil des Geraniols zerstört wird, oder aber der eingeschlagene Weg einen Teil des Geraniols nicht gewinnen läßt. Es geht natürlich das Streben dahin die Abscheidung einer Verbindung quantitativ vorzunehmen, woran namentlich die Technik das allergrößte Interesse hat. Wir haben nun Methoden, welche uns gestatten das Geraniol quantitativ zu gewinnen, wenn es als einziger Alkohol zugegen ist und sonstige Verbindungen, die dieselbe angewandte Reaktion geben, abwesend sind, z. B. läßt sich Geraniol durch Acetylierung quantitativ in das Acetat überführen, welches sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein gewinnen läßt; Citronellal, obwohl nicht Alkohol, sondern Aldehyd, gibt nun bei dieser gleichen Behandlung Isopulegolacetat, so daß sich bei Gegenwart von Citronellal die Abscheidung des Geraniols wohl durchführen läßt, aber wir haben gleichzeitig Isopulegol beigemischt. Man kann nun Geraniol und Isopulegol trennen, indem man sie mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung behandelt, wobei das sekundäre Isopulegol schwer reagiert.

Um das Geraniol rein abzuschneiden, können wir folgendermaßen verfahren: Durch die verbesserte Darstellung über die Chlorcalciumverbindung (BERTRAM und GILDEMEISTER, J. pr. II, 56, 507) läßt sich sehr reines Geraniol gewinnen, jedoch ist es nicht möglich die Abscheidung, wie wir oben sahen, quantitativ vorzunehmen. Ferner läßt sich reines Geraniol nach dem Phtalsäureesterverfahren abscheiden, indem wir zur Darstellung der Geranylphtalestersäure entweder Geraniol und Phtalsäureanhydrid ohne Lösungsmittel nicht zu hoch erwärmen oder aber besser beide Körper in Benzol usw. lösen und dann auf dem Wasserbade erwärmen. In beiden Fällen können wir durch Reinigung über das geranylphtalestersäure Kalium und nachherige Verseifung zu reinem Geraniol gelangen. Während bei dem Chlorcalciumverfahren sich nicht sämtliches Geraniolchlorcalcium kristallinisch ausscheidet, also auch eine quantitative Gewinnung nicht möglich ist, läßt sich nach letzterem Verfahren sämtliches Geraniol gewinnen. Sind keine

weiteren Alkohole zugegen, die ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid reagieren, so ist diese Abscheidungsmethode sehr zu empfehlen; man isoliert das Geraniol aus der Estersäure alsdann direkt durch Verseifung oder aber man kann es nach ERDMANN auch noch besonders durch das sehr gut kristallisierende Silbersalz reinigen. Sind jedoch gleichzeitig Alkohole vorhanden, welche mit Phtalsäureanhydrid ebenfalls eine Estersäure geben, so erhält man natürlich bei dem nachherigen Verseifen ein Gemenge des Geraniols mit diesen Alkoholen. Es kann sich in diesem Falle aber nur um primäre Alkohole handeln, da wir sahen, daß bei der Verdünnung des Phtalsäureanhydrids mit Benzol sekundäre Alkohole schwer und tertiäre Alkohole gar nicht reagieren. Nach dem Phtalsäureanhydridverfahren können wir demnach z. B. das Geraniol sehr gut quantitativ von dem Linalool trennen. Ist das primäre Citronellol zugegen, so können wir nach FLATAU und LABBÉ die Geranylphtalestersäure durch Umkristallisieren aus Ligroin bei -5° abscheiden; wir gewinnen auf diese Weise wohl reines Geraniol, führen aber keine quantitative Trennung herbei. Nach ERDMANN (*J. pr. II*, 56, 1) können wir in diesem Falle die Silbersalze der beiden Estersäuren darstellen und durch fraktionierte Kristallisation trennen, bis wir die reinen Schmelzpunkte haben, aber auch hier kann natürlich von einer quantitativen Gewinnung des Geraniols keine Rede sein. Kurzum, wir können wohl Geraniol und Citronellol quantitativ zusammen nach dem Phtalsäureanhydridverfahren abscheiden, wir können auch aus diesem Gemisch reines Geraniol erhalten, aber nicht quantitativ; andererseits können wir sehr wohl den Gehalt an Geraniol bestimmen, indem wir das Citronellol quantitativ abscheiden, z. B. durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid bei höherer Temperatur usw. (vgl. Citronellol), so daß wir aus der Differenz den Geraniolgehalt berechnen können.

Sehr reines Geraniol läßt sich auch durch Verseifung des Opian-säuregeranylestere (ERDMANN, *B.* 31, 358) gewinnen; der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei $48,5^{\circ}$. Sind aber andere Alkohole zugegen, so bilden sich ev. auch deren Ester, welche, wenn sie ev. auch nicht fest sind, sondern bei dem Umkristallisieren in Lösung bleiben, doch eine quantitative Abscheidung des Geraniolestere verhindern.

Ist neben dem Geraniol Citral vorhanden, so muß man nach TIEMANN, um das Geraniol nachzuweisen, das Citral zerstören, da sich sonst das Geraniol z. B. nach dem Chlorcalciumverfahren schlecht gewinnen läßt (*B.* 32, 113). Das Citral läßt sich dadurch entfernen, daß man mit schwefliger Säure behandelt, welche dieses Molekül unter Verharzung zerstört; alsdann verfährt man zur Abscheidung des Geraniols wie beim Chlorcalciumverfahren angegeben.

Aus den angegebenen Abscheidungsarten ist zu ersehen, daß wir das Geraniol unter allen Umständen in reinem Zustande gewinnen können; sehr kleine Mengen von Geraniol lassen sich durch Überführung in das kristallisierte Diphenylurethan nachweisen, aus welchem man ebenfalls Geraniol abscheiden kann (vgl. aber ERDMANN, *J. pr. II*, 56, 28).

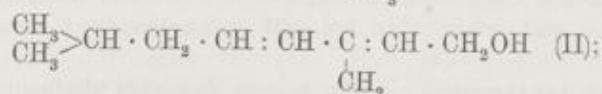
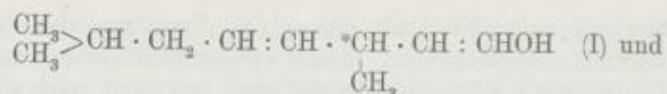
Haben wir nunmehr nach einem der Verfahren das Geraniol in reinem Zustande abgeschieden, so ist es eigentlich schon durch diesen ganzen Prozeß als solches identifiziert; man bestimmt noch die physikalischen Daten und stellt das bei 82° schmelzende Geranyldiphenylurethan her.

Will man das Geraniol nicht in reinem Zustande abscheiden, sondern dasselbe nur nachweisen, so stellt man ebenfalls entweder das Geranyldiphenylurethan vom Smp. 82° her, oder aber man gewinnt zuerst die Geranylphtalestersäure, deren Smp. 47° charakteristisch ist und deren Silbersalz bei 133° schmilzt. Von etwa beigemengter Citronellylphtalestersäure trennt man nach FLATAU und LABBÉ. Auch ist der bei 48,5° schmelzende Opiansäurepseudoester charakteristisch; schließlich läßt sich das Geraniol auch durch Oxydation nach SEMMLER in das Citral überführen und man stellt nach DOEBNER (B. 27 [1894], 354 und 2026) die α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure, welche bei ca. 200° schmilzt, dar.

Es läßt sich demnach das Geraniol identifizieren und nachweisen, ohne daß man es erst in reinem Zustande abscheidet.

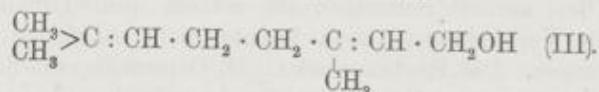
Konstitution des Geraniols. Die Aufklärung der Lagerungs- und Bindungsverhältnisse der Atome im Geraniolmolekül ist der Ausgangspunkt der Konstitutionserschließung einer ganzen Reihe von Bestandteilen der ätherischen Öle gewesen. Obwohl das Geraniol schon 1871 von JACOBSEN rein erhalten war und seitdem in großen Mengen zur Verfügung stand, blieb die Erkenntnis seiner Konstitution noch lange ungefordert. JACOBSEN hatte die Formel $C_{10}H_{18}O$ ermittelt und die Alkoholnatur des Geraniols außer Frage gestellt. Über die sonstige Natur dieses Moleküls war nichts bekannt, das Geraniol gab nicht wie diejenigen Bestandteile der ätherischen Öle, welche Benzolderivate waren, mit Leichtigkeit gut kristallisierende Verbindungen, man konnte nicht zu festen bekannten Derivaten gelangen. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ genügte, um das Geraniol zu den Kampferarten zu stellen. Erst die Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Methoden, speziell das Heranziehen der Molekularrefraktion zu Entscheidungen in Konstitutionsfragen veranlaßten SEMMLER Ende der achtziger Jahre, das Geraniol nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Er stellte fest, daß die Molekularrefraktion dazu zwingt, in diesem Molekül zwei doppelte Bindungen anzunehmen, so daß es nunmehr zu den Methanderivaten gerechnet werden konnte, womit auch sein chemisches Verhalten in Einklang zu bringen war.

Nach der Feststellung der Zugehörigkeit des Geraniols zu dieser Reihe war die nächste Aufgabe, die Natur der Alkoholgruppe selbst aufzuklären, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer vorlag, da die bis dahin bekannten chemischen Reaktionen diese Frage offen ließen. SEMMLER oxydierte 1890 das Geraniol zum Geranial und zur Geraniumsäure. Mit diesen Resultaten stand demnach 1891 fest, daß Geraniol ein primärer olefinischer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist. SEMMLER stellte auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens 1890 (B. 23, 1102) folgende beide Formeln als möglich für das Geraniol hin:



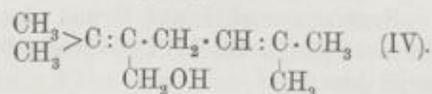
Formel I sollte bei optischer Aktivität ev. Gültigkeit haben, Formel II bei Inaktivität; aus Vorsicht war diese Frage noch offen gelassen, da das Geraniol, aus dem Palmarosaöl gewonnen, zuweilen Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl ausübte. Es stellte sich alsbald heraus, daß reines durch die Chlorcalciumverbindung abgeschiedenes Geraniol optisch inaktiv war, und daß es auch nicht gelang eine Spaltung, obwohl SEMMLER die verschiedensten Versuche nach PASTEUR anstellte, in die optisch aktiven Komponenten herbeizuführen, so daß demnach Formel II in den Vordergrund trat. In der Folgezeit hat sich nun herausgestellt, daß diese Konstitutionsformel in bezug auf die Anordnung der Kohlenstoffatome die richtige ist, daß auch die Lage der doppelten Bindung an dem monomethylierten Kohlenstoffatom zutrifft.

TIEMANN und SEMMLER fanden alsdann im Jahre 1895 (B. 28, 2128), daß sowohl Geraniol, als auch sein Oxydationsprodukt, das Geranial, sowie das Spaltungsprodukt dieser beiden Moleküle, das Methylheptenon bzw. das Methylheptenol, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Lävulinsäure geben. Aus dieser Tatsache folgerten diese Forscher, daß die zweite doppelte Bindung im Geraniol zu verlegen ist und schlugen für das letztere, da gleichzeitig unzweifelhaft das Aceton als Oxydationsprodukt konstatiert wurde, den Terpinolentypus der Geraniolformel vor:

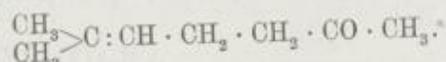


Diese Formel erklärt sowohl das physikalische, als auch chemische Verhalten, namentlich auch die Aufspaltung durch Alkalien in Methylheptenol usw.

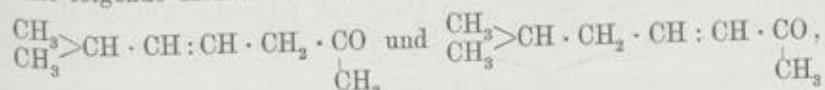
Inzwischen hatten BARBIER und BOUVEAULT ihre Arbeiten über den Aldehyd des Lemongrasöls $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welchen DODGE Citriodoraledehyd genannt hatte, aufgenommen (C. r. 118 [1894], 983 und 1052); diese Forscher nennen den Aldehyd im Gegensatz zu SEMMLER, welcher ihn mit Geranial oder Citral bezeichnete, Licarhodol. Sie stellen (C. r. 121, 1161) einen Citriodoraledehyd „stable“ und „instable“ auf und geben dafür auch verschiedene Formeln, wie wir unter Citral zeigen werden. Durch Reduktion dieser Aldehyde erhielten sie Alkohole, die sie ebenfalls als verschieden ansahen. Das Geraniol SEMMLERS wird von ihnen als Lemonol bezeichnet, sie geben ihm (C. r. 122, 84) folgende Formel:



Durch Oxydation des Citriodoraledehyds (Citral), hatten BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983) das Methylheptenon erhalten, welchem sie folgende Konstitution zuteilen:

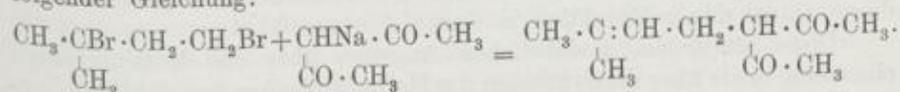


1896 stellen BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 1422) das Methylheptenon her, nachdem sie bereits vorher (C. r. 118, 198) ein isomeres Keton gewonnen hatten (vgl. auch C. r. 120, 1420); auch TIEMANN und KRÜGER (B. 28, 2115) befassen sich mit der Synthese der isomeren Methylheptenone. Diese isomeren Ketone sind verschieden von dem natürlich vorkommenden und von dem durch Spaltung des Geraniols erhaltenen, während die beiden letzteren als identisch erwiesen werden konnten; diesen zuerst durch Synthese erhaltenen isomeren Methylheptenonen kommt folgende Konstitution zu:



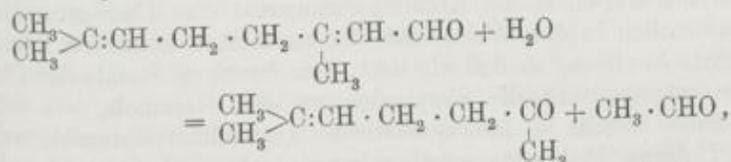
indem sie aus dem Isovaleraldehyd usw. gewonnen wurden. 1893 (B. 26, 2718) hatten TIEMANN und SEMMLER zuerst das Methylheptenon als Spaltungsprodukt der Geraniolreihe erhalten. BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 983 und 121, 168) machen als erste auf den Gehalt des Lemongras- und Linalöls an Methylheptenon aufmerksam.

Im Jahre 1896 stellen BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 1423) ein synthetisches Methylheptenon dar; aus dem von IPATIEF gewonnenen Amylenbromid und Natriumacetylaceton erhielten sie ein Diketon nach folgender Gleichung:



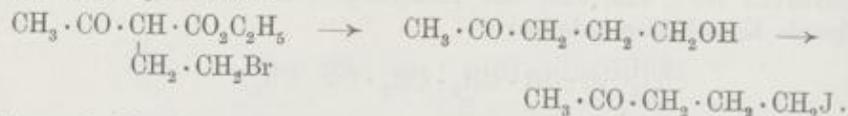
Dieses Diketon spaltet bei Einwirkung konz. Natronlauge kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons ab.

Inzwischen begann VERLEY seine Arbeiten über Citral; bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung spaltet er dieses Molekül nach folgender Gleichung:

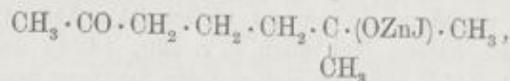


indem also Methylheptenon und Acetaldehyd entstehen (Bl. III, 17 [1897], 175). Derselbe Forscher (Bl. 17 [1897], 192) stellt auch das Methylheptenon synthetisch dar, indem er Bromäthylacetessigester (LIPP, B. 22, [1889], 1196, ferner COLMAN und PERKIN jun. Soc. 1889, I, 352 und B. 22, Ref. 572) durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetopropylalkohol

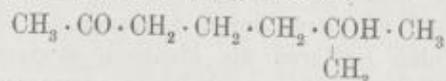
und diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid nach folgender Gleichung umsetzt:



Dieses Jodid gibt mit Aceton und Zink folgende Verbindung:



welche sich mit Wasser in den tertiären Alkohol



umsetzt. Diesem Alkohol hat VERLEY durch trockne Destillation Wasser entzogen, so daß ein ungesättigtes Oxyd von folgender Konstitution entstehen mußte: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$; dieses letztere gibt mit Jodwasser-

stoff das entsprechende Jodid, welches mit verdünnter Alkalilauge Methylheptenol liefert.

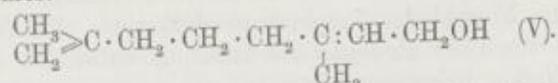
Über die Synthese des Methylheptenols von LÉSER 1897 s. Methylheptenon.

Bald darauf gelang es BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122 [1896], 393) die Geraniumsäure zu synthetisieren, wie wir später beim Citral zeigen werden. Auch TIEMANN und TIGGES (B. 31 [1898], 824) konnten synthetische Geraniumsäure erhalten. TIEMANN hat (B. 31 [1898], 827) aus dem geraniumsauren und ameisen-sauren Kalk Citral gewonnen und dieses Citral durch Reduktion in Geraniol übergeführt.

Diese sämtlichen ausführlichen Angaben über das Methylheptenon einerseits, sowie über die Synthesen des Methylheptenons und der Geraniumsäure andererseits sind gemacht worden, um die Konstitution III, welche von TIEMANN und SEMMLER aus der Oxydation mit Kaliumpermanganat erschlossen war, als richtig oder falsch erkennen zu lassen. Diese Oxydation hatte Aceton und Lävulinsäure ergeben. Erwähnte Synthesen stehen nun mit dieser Formel III im Einklang und bestätigen sie. Daß bei der Oxydation des Geraniols mit Kaliumpermanganat eine Umlagerung stattfindet, namentlich in der Weise, daß hierbei Aceton entstehen kann, ist durch nichts bewiesen, so daß wir nach dem heutigen Stande der Chemie annehmen müssen, daß die Terpinolenform des Geraniols, wie ich sie benannt habe, sowohl in dem synthetisch dargestellten Geraniol, welches aus Citral durch Reduktion erhalten wurde, als auch in jenem durch Invertierung aus Linalool gebildeten, vorkommt, das Citral mochte ein sich in der Natur findendes oder ein durch Synthese aus der Geraniumsäure gewonnenes sein.

Inzwischen hatten BARBIER und LÉSER (C. r. 124, 1308 und C. 1897, II, 304) für das Citronellal eine Formel aufgestellt, welche ich als Limonen-

typus bezeichne. Übertragen wir diese auf das Geraniol, so haben wir folgende Formel:



HARRIES hat mit seinen Schülern nachgewiesen, daß sich in einigen Citronellalen (vgl. daselbst) diese Form findet. Vom natürlichen Methylheptenon konnte HARRIES (B. 36, 1933) durch die Bildung des Pentanonals nachweisen, daß diesem Keton die von BARBIER, TIEMANN und SEMMLER angenommene Terpinolenformel zukommt. Dieselbe Oxydation mit Ozon auf Citral angewendet lieferte HARRIES (B. 36, 1933) ebenfalls Pentanonal, wenn auch nur in geringer Menge. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse demnach so, daß sich in dem natürlichen, sowie in dem synthetischen Geraniol die Terpinolen- und die Limonenform nebeneinander befinden, daß der Übergang der einen in die andere Form durch Säuren oder Alkalien mehr oder weniger leicht bewirkt werden kann. Es ist Aufgabe der Zukunft die Frage zu entscheiden, welche von beiden Formen in dem einen oder andern Produkt in größerer oder geringerer Menge vorkommt.

Auf die übrigen noch in Vorschlag gebrachten Formeln für das Rhodinol, Licarhodol usw. werden wir Gelegenheit haben bei der Besprechung des Linalools bzw. Citrals näher einzugehen, da sie sämtlich auf die Oxydationsprodukte basiert sind, welche isomer sind oder von isomeren Verbindungen herrühren.

Die Konstitution des Geraniols erscheint demnach bis auf den prozentualen Anteil der einen oder anderen Form geklärt und ist im wesentlichen auf Analyse, Oxydation zum Aldehyd bzw. zur Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, ferner auf die Oxydation zu Aceton, Lävulinsäure bzw. Pentanonal, sowie auf die Spaltung in Methylheptenol und Glykol gegründet.

Auch physikalische Isomerie der Geraniole (vgl. Citral) kann existieren.

Geschichte des Geraniols. Das Geraniol wurde im Gegensatz zum Citronellol zuerst aus einem ätherischen Öl gewonnen, und zwar hat es JACOBSEN 1871 in ziemlich reinem Zustande aus dem Öl von *Andropogon Schoenanthus* isoliert. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, seien die einzelnen Eigenschaften dieses Moleküls, seine Entdeckung, erste Untersuchung usw. in zeitlicher Aufeinanderfolge zusammenfassend hervorgehoben, da auf das Wesentlichste in dieser Hinsicht bereits aufmerksam gemacht wurde. Das Geraniol gehört zu denjenigen Bestandteilen der ätherischen Öle, welche zeitlich spät in ihrer Konstitution erschlossen wurden. Von 1871—1890 erfolgen keine Mitteilungen, die auch nur einigermaßen Licht auf die nähere Anordnung der Atome dieses Moleküls werfen könnten. Während die zur Benzolreihe gehörigen Bestandteile hauptsächlich in den sechziger und anfangs der siebziger Jahre ganz bedeutend in bezug auf ihre Konstitutionserkenntnis gefördert wurden, kommt erst von 1890 ab Klarheit in die olefinischen und cyklischen Kampferarten. Aus physikalischen Konstanten gezogene Schlüsse und die durch Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsprodukte geben uns die Mittel

an die Hand, die Frage nach der Konstitution des Geraniols zu lösen; SEMMLER stellt 1890 die olefinische Natur fest, TIEMANN und SEMMLER folgern 1895 die Formel der Terpinolenmodifikation. Die Aboxydationen durch HARRIES von 1900 ab legen die Annahme nahe, daß auch hier die Limonenmodifikation beigemischt ist.

Ähnlich, wie mit der Konstitutionserforschung, verhält es sich zeitlich auch mit der Feststellung der physikalischen Daten und der chemischen Eigenschaften. Die Methylheptenonfrage tritt 1893 für das Geraniol zutage, als TIEMANN und SEMMLER aus dem Geraniumsäurenitril dieses Keton erhalten; gleichzeitig gelingt es BARBIER und BOUVEAULT diese Verbindung aus dem Citral (Citriodoraledehyd) zu gewinnen. Weitere Darstellungen sowie Synthesen erfolgen in den nächsten Jahren durch VERLEY, TIEMANN usw. Die übrigen Derivate des Geraniols, soweit sie das Citral bzw. die Geraniumsäure berühren, werden ausführlich bei ersterem besprochen werden. Die Estergewinnung fällt ebenfalls hauptsächlich in die neunziger Jahre; BARBIER sowie BERTRAM und GILDEMEISTER gewinnen als erste das Acetat rein, ERDMANN stellt die Ester alsdann hauptsächlich aus Geraniol, Acylchlorid und Pyridin her, besonders im Jahre 1898, während VERLEY und BÖLSING 1901 ihre Acylierung mit Säureanhydrid und Pyridin durchführen. Die Phtalestersäure Darstellung im festen Zustande gelingt ebenfalls ERDMANN und HUTH 1897; in dem gleichen Jahre können diese Forscher die für Identifizierungszwecke wichtige Verbindung, das Diphenylurethan, gewinnen.

Auch die Reindarstellung des Geraniols, namentlich seine Trennung vom Citronellol, wird besonders erst im letzten Jahrzehnt gründlich bearbeitet, wie oben gezeigt wurde. Die Feststellung des Vorkommens in ätherischen Ölen konnte natürlich ebenfalls erst vor sich gehen, als man genügend charakteristische Derivate kannte. Das Chlorcalciumverfahren wurde im Laboratorium von SCH. u. Co. weiter ausgearbeitet (vgl. oben und B. u. G. J. pr. II, 56, 507); ebenso wurden das geranylphtalestersäure Silber, das Geranyldiphenylurethan usw. erst in den neunziger Jahren entdeckt. 1897 (SCH. 1897, I, 22) kannte man neun Öle, in denen Geraniol konstatiert worden war, das Vorkommen im Palmarosaöl wurde schon 1871 durch JACOBSEN, dasjenige im Geraniumöl 1879 durch GINTL nachgewiesen. Erst von 1893 ab nahm die weitere Beobachtung des Vorkommens des Geraniols in ätherischen Ölen zu. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Geraniol ein in den ätherischen Ölen sehr verbreiteter Körper ist, zumal da immer mehr hervortritt, daß die cyclischen Alkohole und Terpene sich vielfach aus dem Linalool bzw. Geraniol in der Pflanze bilden dürften. Dieser Übergang vom Geraniol in Linalool wurde zuerst von BARBIER anfangs der neunziger Jahre beobachtet, als solcher aber erst später durch die Arbeiten von BERTRAM und GILDEMEISTER sowie STEPHAN usw. erkannt. Diese Forscher wiesen ebenfalls in den letzten zehn Jahren nach, daß hierbei gleichzeitig der cyclische Alkohol Terpeneol gebildet wird. Auch der Übergang in die cyclischen Terpene, namentlich die sichere Feststellung, daß Terpinen entsteht, besonders beim Erwärmen mit Ameisensäure,

wurde erst in den letzten 15 Jahren im Laboratorium von SCH. u. Co. dargestellt. Im großen und ganzen spielt sich demnach der wichtigste Teil der Geschichte des Geraniols in den letzten 15 Jahren ab.

Was die **Verwendung des Geraniols** und seiner Derivate anlangt, so dürfte sie hauptsächlich für Parfümeriezwecke eine Rolle spielen. Es zeichnet sich namentlich im Vakuum gewonnen durch einen angenehmen Rosengeruch aus und kann aus diesem Grunde in allen jenen Fällen Verwendung finden, wo es sich darum handelt, einen billigen Ersatz für das teure Rosenöl zu schaffen; auch für die Herstellung vieler anderer Gerüche ist das Geraniol unerlässlich. Eine billige Synthese dürfte die Verwendung dieses Alkohols in Zukunft noch außerordentlich heben. Das Geraniol kann als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer ganzen Anzahl von Verbindungen dienen, besonders ist es die Herstellung von Geranylestern, unter diesen das Acetat, wobei wir von dem reinen Alkohol ausgehen können. Aber auch, um sein Oxydationsprodukt, den Aldehyd Citral, herzustellen, läßt sich das Geraniol mit Erfolg verwenden. Wenn auch die Ausbeute, welche wir bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch erhalten, durchaus keine quantitative ist, so dürfte bei weiterer Verbesserung der Methode auch hier noch zum freien Alkohol zurückgegriffen werden, um diesen Aldehyd zu gewinnen.

Vgl. Tabelle des Geraniols S. 494 und 495.

50. Nerol $C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Vorkommen des Geraniols, seine leichte Umwandlung in Linalool und umgekehrt, ferner die Existenz von physikalisch isomeren Geraniolen usw. lassen es von Hause aus wahrscheinlich erscheinen, daß sich in den ätherischen Ölen auch noch andere Alkohole der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ finden, welche mit diesen Alkoholen nahe verwandt sind und sich vielleicht nur durch die Lage der doppelten Bindungen von ihnen unterscheiden. Alkohole nun, welche dieselbe Kohlenstoffkette wie Geraniol und Linalool besitzen, und welche die Alkoholgruppe CH_2OH an derselben Stelle des Moleküls wie das Geraniol haben, müssen auch ähnliche physikalische Konstanten wie dieses selbst zeigen, indem die verschiedene Lage der doppelten Bindungen nur wenig Einfluß auf diese Eigenschaften haben dürfte, zumal wenn diese Lage der doppelten Bindungen keine allzu verschiedene ist. Mit welcher Leichtigkeit sich doppelte Bindungen in diesem Kohlenstoffskelett verschieben, erkennen wir an den soeben erwähnten wechselseitigen Übergängen von Geraniol und Linalool. Nur äußerst schwer würde es jedoch gelingen, diese so nahe verwandten Alkohole einer Gruppe, z. B. der primären Geraniolreihe, voneinander zu trennen; Siedepunkte, Schmelzpunkte der Derivate usw. dürften nahe zusammenliegen. Nichtsdestoweniger hat die Wissenschaft

sowohl wie die Technik Interesse daran derartige Alkohole aufzufinden bzw. darzustellen.

HESSE und ZEITSCHEL untersuchten das Orangenblütenöl (*J. pr. II*, 64 [1901], 245 und *J. pr. II*, 66 [1902], 481). Die Untersuchung über dieses Öl war nur langsam vorwärts geschritten, da die Hauptbestandteile desselben zu den olefinischen Kampferarten gehören, deren Konstitution erst in den letzten 15 Jahren erschlossen wurde. Die Zusammensetzung des Orangenblütenöls ist eine äußerst komplizierte. SCH. u. Co. (*SCH.* 1902, II, 63) geben an, daß darin außer dem Anthranilsäuremethylester Linalylacetat, Geraniol, Linalool, Phenyläthylalkohol (frei oder als Ester), d-Terpineol, Phenylessigsäure, Benzoesäure, l-Pinen, l-Kampfen (?), Dipenten und Decylaldehyd (?) vorhanden sind. HESSE und ZEITSCHEL konstatieren im Jahre 1902 (*J. pr. II*, 66, 505), daß das Neroliöl ca. 35% Kohlenwasserstoffe (1. Pinen, 2. Kampfen, 3. Dipenten, 4. Paraffin $C_{27} \dots$), 47% Terpenalkohole und deren Acetate (5. l-Linalool = 30%, 6. l-Linalylacetat = 7%, 7. d-Terpineol = 2%, 8. und 9. Geraniol + Nerol = 4%, 10. und 11. Geranylacetat + Nerylacetat = 4%), 6% Sesquiterpenverbindungen (12. d-Nerolidol = 6%, 0,7% Stickstoffverbindungen (13. Anthranilsäuremethylester = 0,6%, 14. Indol unter 0,1%), 0,1% Säuren und Phenole (15. Essigsäure, 16. Palmitinsäure), schließlich 11,2% harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandteile und Verlust [darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoesäure (?)] enthalte. Gleichzeitig untersuchen HESSE und ZEITSCHEL das Orangenblütenwasseröl, ebenso das ätherische Öl, welches sie durch Wasserdampfdestillation aus der Orangenpomade erhielten; vgl. die näheren Angaben daselbst. Es sei hier nur erwähnt, daß im Orangenblütenwasseröl, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole im Wasseröl, dieselben Verbindungen vorkommen wie im Neroliöl, aber in einem anderen quantitativen Verhältnis. Die leichter löslichen Anteile, die Alkohole, sind im größeren Prozentsatz im Wasseröl (50–51%) enthalten als im Neroliöl (35–38%). Von den Estern löst sich in Wasser prozentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl: 0,6%, im Wasseröl: 12–16%) als Terpenalkoholester (im Neroliöl: 15–16%, im Wasseröl: 3–5%). A. a. O. S. 512 geben HESSE und ZEITSCHEL an, daß auch die Extraktion der Orangenblüten mit flüchtigen Lösungsmitteln in den letzten Jahren größere Verbreitung gefunden habe, hauptsächlich diejenige mit Petroläther (*essence concrète de fleurs d'orangers*); auch das durch geeignete Behandlung mit Alkohol usw. und durch Wasserdampfdestillation hieraus erhaltene ätherische Orangenblütenextraktöl untersuchen HESSE und ZEITSCHEL näher. Über die weiteren Untersuchungen aller dieser Öle und ihrer Bestandteile, besonders von seiten SCH. u. Co., wird an anderer Stelle berichtet werden. Hier sind diese Angaben erfolgt, um die Abtrennung des Nerols aus diesen Ölen genau ausführen zu können.

Zur Abscheidung des Nerols verfahren HESSE und ZEITSCHEL so, daß sie aus dem Neroliöl zunächst den Anthranilsäuremethylester und die freien organischen Säuren entfernen, alsdann wurde sorgfältigst fraktioniert.

Die Hauptmenge Sdp.₂₅ = 98—100° enthielt in größter Menge Terpenalkohole usw., die sich auch in den höheren Fraktionen finden. In den Fraktionen Sdp.₂₅ = 130—140° sind Ester vorhanden, daneben auch freie Alkohole. Diese letzteren wurden mit Chlorcalcium und Phtalsäureanhydrid entfernt. Es ergab sich, daß der eine Teil der vorhandenen Alkohole mit Chlorcalcium eine feste Verbindung gab, und zwar war dies Geraniol, der andere Teil reagierte nicht mit Chlorcalcium. Um nun das Geraniol vollständig zu entfernen, wurde die Fraktion mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid 12 Stunden lang ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei wurde das Geraniol zerstört, während sich eine Phtalstersäure des neuen Alkohols bildete (vgl. unten). Diese Estersäure wurde verseift und der Alkohol durch fraktionierte Destillation im Vakuum möglichst gereinigt. In dem Neroliöl scheint das Nerol hauptsächlich als Acetat vorzukommen; weitere Untersuchungen müssen entscheiden, inwieweit es sich auch in freiem Zustande in diesem ätherischen Öl findet.

Als bald gelang es v. SODEN und ZEITSCHEL ebenfalls im Laboratorium von HEINE u. Co., Leipzig, gelegentlich der Untersuchung eines amerikanischen Petitgrainöls nach Verseifung das Nerol aufzufinden. Sie verfahren in analoger Weise mit einigen Modifikationen wie HESSE und ZEITSCHEL. Zunächst wird fraktioniert (B. 36 [1903], 265), die Fraktion der Terpenalkohole durch ein- bis zweistündiges Kochen mit gleichen Teilen Phtalsäureanhydrid und Benzol behandelt. Da hierbei nur primäre Alkohole acyliert werden, so entstehen die sauren Phtalsäureester des Geraniols und Nerols. Zuerst wird das unveränderte Phtalsäureanhydrid durch Ausfrieren und Absaugen entfernt, alsdann löst man die rohen Phtalstersäuren in Sodalösung und entfernt die Beimengungen durch Ausäthern. Durch Verseifen wird nunmehr das geraniolhaltige Nerol erhalten. Zur Trennung der beiden Alkohole dient das Chlorcalciumverfahren, indem man das Rohnerol mit gleichen Mengen wasserfreien, fein gepulverten Chlorcalciums anrührt, einige Stunden stehen läßt und die dickflüssige Masse mit Petroläther gut auswäscht; letztere nimmt das Nerol auf, das durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wird. v. SODEN und ZEITSCHEL geben noch an, daß das Trennungsverfahren vom Geraniol durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wie HESSE und ZEITSCHEL ev. vorgeschlagen haben, sich nicht empfiehlt, da hierbei beide Alkohole in gleich starker Weise angegriffen werden, was auch schon von den ersteren Forschern vermutet wurde.

Noch in demselben Jahre bringen v. SODEN und TREFF eine Notiz (Chem. Z. 27 [1903], 897), nach welcher es ihnen durch ein besonderes Verfahren gelungen sei, ganz reines Nerol darzustellen.

Im Jahre 1904 geben v. SODEN und TREFF (B. 37, 1094) die Isolierung des Nerols aus dem Rosenöl an; nähere Angaben über das Verfahren erfolgen nicht (vgl. auch SCH. 1903, I, 59 und 1904, I, 112, woselbst wir besonders Angaben über die Schmelzpunktverhältnisse der Diphenylurethane des Geraniols und Nerols finden).

Über das Vorkommen des Nerols in den Pflanzen ist folgendes zu erwähnen.

Rosaceae.

Im Rosenöl (*Rosa spec.*), welches wir wiederholt gelegentlich der Besprechung der einzelnen Bestandteile erwähnt haben, waren als hauptsächlich nach TIEMANN und SCHMIDT (B. 29 [1896], 922) 80% Alkohole konstatiert worden, darunter 60% Geraniol und 20% Citronellol. Über die weiteren Bestandteile des Rosenöls s. unter Citronellol und Geraniol. 1904 (B. 37, 1094) konnten v. SODEN und TREFF das Nerol auffinden, und zwar zu 5—10%. Das isolierte Rosennerol zeigt dieselben Eigenschaften, wie jenes aus dem Orangenblüten- bzw. Petitgrainöl isolierte.

Rutaceae.

Die zu den Rutaceen gehörige Spezies *Citrus Bigaradia* Risso liefert in den Blüten das

Orangenblüten- oder Neroliöl; seine Hauptbestandteile wurden bereits oben angegeben, ebenso die Auffindung eines neuen Alkohols, des Nerols, in demselben, welche durch HESSE und ZEITSCHEL geschah. Das ebenfalls aus dieser Species, und zwar aus den unreifen Früchten, Zweigen, Blättern usw. gewonnene

Petitgrainöl enthält nach v. SODEN und ZEITSCHEL (B. 36, 265) den Alkohol Nerol; über seine Abscheidung usw. ist bereits das Nähere mitgeteilt. —

Betrachten wir das Vorkommen in diesen Pflanzen, so ergibt sich, daß es dieselben sind, in denen sich auch das Geraniol bzw. das Linalool in mehr oder weniger größerer Menge finden. Danach könnte man auch von einem charakteristischen Vorkommen sprechen, wenn man nahe verwandte Verbindungen zusammenfaßt und alsdann die einzelnen Glieder derselben gleichwertig setzt; weitere nach diesen Gesichtspunkten hin angestellte Versuche werden genauere Aufklärungen über diesen Punkt bringen.

Über die Versuche, das Nerol synthetisch herzustellen, vgl. HEINE u. Co., Franz. Pat. 329529 vom 19. Febr. 1903 (Chem. Z. 27 [1903], 975); man geht von Linalool, Geraniol, Myrcen usw. aus und stellt die Ester her, wobei Gemenge erhalten werden, welche bei der Verseifung rosenartig riechende Alkohole liefern.

Physik. Eig. des Nerols. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 501) geben an $\text{Sdp.}_{765} = 225\text{—}227^\circ$, $d = 0,866$.

v. SODEN und ZEITSCHEL finden (B. 36, 266) $\text{Sdp.} = 225\text{—}227^\circ$; für das Volumgewicht $d_{15} = 0,878\text{—}0,880$, $\text{Pol.} \pm 0$. Nach denselben Forschern hat besonders gereinigtes Nerol (Chem. Z. 27 [1903], 897) $\text{Sdp.}_{755} = 226$ bis 227° , $\text{Sdp.}_{25} = 125^\circ$, $d_{15} = 0,8813$, $\text{Pol.} \pm 0$; für das Rosenölnerol finden sie $\text{Sdp.}_{736} = 224\text{—}225^\circ$, $\text{Sdp.}_{25} = 125^\circ$, $d_{15} = 0,8814$ (B. 37, 1094), infolge einer geringen Verunreinigung (Citronellol?) war eine schwache Linksdrehung von wenigen Minuten zu beobachten.

Nach diesen Angaben liegt der Siedepunkt des Nerols etwas niedriger als jener des Geraniols (ca. $229\text{—}230^\circ$), dagegen etwas höher als jener des Citronellols $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (ca. $225\text{—}226^\circ$).

Physiol. Eig. des Nerols. Das Nerol zeichnet sich nach allen Angaben der erwähnten Forscher durch einen lieblicheren Rosengeruch aus und soll für die Hervorbringung des letzteren durchaus notwendig sein. Über das biologische Verhalten des Nerols liegt eine Arbeit von HILDEBRANDT vor (Beitr. zur chem. Physiol. und Pathol. IV, 251 und C. 1903, II, 1081), welcher fand, daß das Nerol und Geraniol Vergiftungserscheinungen hervorrufen, die in der Art und Intensität im Gegensatz zum Cyklogeraniol keinen bemerkenswerten Unterschied zeigten. Bei der Darreichung des Geraniols und Citrals an Kaninchen entstand als hauptsächlichstes Stoffwechselprodukt eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. $192-194^\circ$; Cyklogeraniol und Cyklocitral liefern diese Säure nicht, sondern sie finden sich im Harn als gepaarte Glykuronsäuren wieder. Bei der Darreichung des Nerols waren im Gegensatz zum Geraniol ebenfalls reichliche Mengen Glykuronsäure nachweisbar neben kleinen Mengen der erwähnten zweibasischen Säuren. Hieraus ist ev. zu folgern, daß das Nerol verschieden vom Geraniol, aber noch nicht ganz frei von diesem Alkohol ist.

Chem. Eig. des Nerols. Das Nerol zeigt in seinem ganzen chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Geraniol. Reduktionen sind nicht ausgeführt worden. Gegen freies Brom verhält es sich, wie das Geraniol, indem es das Halogen schnell absorbiert. v. SODEN und ZEITSCHEL (B. 36, 266) geben an, daß das Nerol in Chloroformlösung glatt vier Atome Brom addiert. Halogenwasserstoffsäuren hat man bisher nicht einwirken lassen, auch liegen keine Daten über Oxydationsversuche vor. Dagegen finden sich einige Angaben über Esterbildung. HESSE und ZEITSCHEL geben an, daß es beim Formylieren im Gegensatz zum Citronellol und in Übereinstimmung mit dem Geraniol äußerst unbeständig ist.

Nerylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$ erhalten dieselben Forscher, indem sie Nerol mit gleichen Teilen 98%iger Ameisensäure unter Kühlung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, Sdp.₂₅ = $119-121^\circ$, $d_{15} = 0,928$; bei höherer Temperatur ist, wie schon HESSE und ZEITSCHEL angeben, die Formylierung nicht möglich.

v. SODEN und ZEITSCHEL (B. 36, 267) erhalten durch einstündiges Kochen von Nerol mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat das

Nerylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{17}$, in quantitativer Ausbeute als dünnflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl, Sdp.₂₅ = 134° , $d_{15} = 0,917$, V.Z. = 286,1 (Theorie 286).

Die Nerylphtalestersäure bildet sich beim Erwärmen des Nerols mit Phtalsäureanhydrid am besten in benzolischer Lösung, da sonst, wie beim Geraniol, allmählich Zerstörung eintritt; in reinem Zustande ist sie bisher nicht isoliert worden.

Neryldiphenylurethan $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$; diesen Ester der Diphenylcarbaminsäure gewannen HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 502), indem sie 2 g Nerol, 2,7 g Pyridin und 3 g Diphenylharnstoffchlorid in Reaktion brachten und die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abdestillierten. Um überschüssiges Diphenylamin zu entfernen,

wurde die trockne Ätherlösung mit äther. H_2SO_4 gefällt. Aus der Ätherlösung erhielt man nach dem Durchschütteln mit Natriumbicarbonat und Verdunsten des Äthers das kristallisierte Diphenylurethan; es wird anfangs der Smp. $73-75^\circ$ angegeben. Nach besserer Befreiung des Nerols vom Geraniol erhielten v. SODEN und TREFF aus dem Nerol des Petitgrainöls (Chem. Z. 27 [1903], 897) das Neryldiphenylurethan mit dem Smp. $52-53^\circ$. SCH. u. Co. hatten bereits vorher (SCH. 1903, I, 59) festgestellt, daß das von HESSE und ZEITSCHEL erhaltene Diphenylurethan noch ein Gemenge sei, indem sie durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther seinen Smp. bis auf 81° , also bis auf den Smp. des Diphenylgeranylurethans erhöhen konnten.

Durch die Fähigkeit des Geraniols eine kristallinische Chlorcalciumverbindung zu geben, konnten HESSE und ZEITSCHEL das Nerol abscheiden, da letzteres eine derartige kristallinische Verbindung nicht gab; es muß dahingestellt bleiben, ob Nerol überhaupt mit Chlorcalcium reagiert.

Diese angegebenen chemischen Eigenschaften lassen eine große Ähnlichkeit des Nerols mit dem Geraniol hervortreten. Andererseits bleibt der große Unterschied zwischen beiden bestehen, daß das zweite mit Chlorcalcium eine kristallisierte Doppelverbindung gibt. Sehr interessant wäre es die Oxydationsprodukte zu untersuchen, ob etwa ein Aldehyd entsteht, dessen Semicarbazon usw. Unterschiede von jenem des Citrals zeigt.

Identifizierung des Nerols. Der Nachweis des Nerols läßt sich führen, indem man zunächst von dem möglichst gereinigten Nerol die physikalischen Daten nimmt. Wie die Isolierung vorzunehmen ist, namentlich die Trennung vom Geraniol, ist oben bereits erörtert. Hat man die Isolierung so weit als möglich getrieben, so stellt man das Diphenylurethan her. Der bedeutend niedrigere Smp. ($52-53^\circ$) unterscheidet es von der entsprechenden Geraniolverbindung, deren Smp. bei 82° liegt. Auch von dem ähnlich siedenden Citronellol läßt es sich nur schwer trennen, da auch dieses mit Phtalsäureanhydrid reagiert usw.; das Citronellyldiphenylurethan ist jedoch ein Öl, welches bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

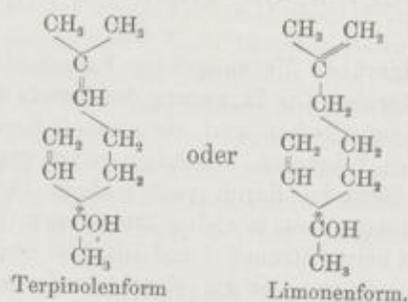
Konstitution des Nerols. Die Bruttoformel des Nerols $C_{10}H_{18}O$ wurde durch die Analyse des Alkohols selbst, als auch der Derivate, wie des Acetats, des Diphenylharnstoffs usw. festgelegt, indem dabei vorausgesetzt wird, daß das abgetrennte Produkt wenigstens größtenteils einheitlich gewesen ist. Nach seinem Verhalten dem Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung gegenüber, wobei eine Phtalestersäure gebildet wird, müssen wir das Nerol zu den primären Alkoholen rechnen, eine Auffassung, mit der auch der hohe Siedepunkt übereinstimmt. Das niedrige spezifische Gewicht spricht dafür, daß wir es ebenfalls wie beim Geraniol mit einem aliphatischen Molekül zu tun haben. Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten des Nerols dem Brom gegenüber im Einklang, indem in Chloroformlösung glatt vier Atome Brom aufgenommen werden. Alle diese Folgerungen bringen das Nerol in nahe Beziehung zum Geraniol, so daß es sich von diesem vielleicht nur durch die Lage der doppelten Bindungen unterscheidet. Es ist möglich, daß jene der CH_2OH -Gruppe benachbarte doppelte

Bindung im Geraniol anders liegt, so daß wir folgende Formel in Betracht ziehen können: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Weitere Ver-

suche müssen auch hierüber die endgültige Entscheidung treffen.

Geschichte des Nerols. Die Isolierung des Nerols sowohl, als auch die Festlegung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, gehören zeitlich den allerletzten Jahren an. Nachdem es mit großen Schwierigkeiten gelungen war, das Geraniol durch verschiedene Derivate hindurch zu reinigen und seine Anwesenheit in vielen ätherischen Ölen zu konstatieren, nachdem ein Gleiches beim Citronellol und Linälool geglückt war, nachdem auch die Konstitutionsfragen bis zu einem gewissen Abschluß gediehen waren, blieben immerhin noch einzelne Tatsachen übrig, welche auf geringe Unterschiede zwischen den reinen und den aus natürlichen Ölen gewonnenen Produkten hindeuteten. Es mußten deshalb immer noch Beimengungen vorhanden sein, deren Natur man bisher nicht kannte. Hinzu kommt, daß man bei der Nachahmung von Gerüchen wohl durch Zusammenstellung der bisher aufgefundenen Bestandteile der natürlichen Produkte ein diesen wohl ähnliches, aber doch nicht identisches Produkt erhielt. Das Bestreben der Wissenschaft sowohl wie das der Praxis geht dahin, diese Lücken auszufüllen, man bemüht sich, die noch fehlenden und bisher unbekanntenen Komponenten des Geruchs zu ermitteln. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir in dem Nerol einen Alkohol aufgefunden haben, der die Unterschiede zwischen reinem Geraniol und Fraktionen aus Naturprodukten erklärt, sei es, daß die Unterschiede physikalischer und chemischer Natur sind, sei es, daß sie sich in physiologischer Hinsicht wie auf den Geruch usw. äußern. Dem Streben, die angegebenen Lücken auszufüllen, verdanken wir die Entdeckung des Nerols. Bei genauer Durchforschung der Eigenschaften der Alkohol- und Esterfraktion des Neroliöls stießen HESSE und ZEITSCHEL im Jahre 1902 auf diesen Alkohol Nerol, sie konnten seine Reinigung und Trennung vom Geraniol noch nicht ganz erreichen. Im Laboratorium von HEINE u. Co. in Leipzig wurde alsdann auch die Reinigung des Nerols weiter fortgeführt; nach den biologisch-chemischen Untersuchungen HILDEBRANDTS scheint bereits ein ziemlich reines Präparat vorzuliegen. Die Geschichte des Nerols ist jedoch zu jung, als daß ein abschließendes Urteil über diesen Alkohol gefällt werden könnte.

Verwendung des Nerols. Ebenso wie das homologe und ähnliche Geraniol und die übrigen olefinischen Kampferarten hauptsächlich in der Parfümerie infolge ihres Wohlgeruchs Verwendung finden, so dürfte auch das Nerol in dieser Weise in der Praxis angewandt werden; der rosenähnliche Geruch des Nerols macht seine Verwendung für Rosenöl-Kompositionen möglich.

51. Linalool $C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Linalool gehört zu jenen Alkoholen, welche sich durch Mangel an leicht erhältlichen kristallisierten Derivaten auszeichnen, indem es selbst bisher auch durch starke Abkühlung nicht hat kristallinisch erhalten werden können. Es ist überhaupt erst in allerletzter Zeit gelungen, ein kristallisiertes Derivat des Linalools in dem Phenylurethan zu erhalten, welches die diesem Molekül noch eigene Anordnung der Kohlenstoffatome enthält. Während man die zur Benzolreihe gehörigen Bestandteile der ätherischen Öle schon frühzeitig in feste Verbindungen überführen konnte, war dies bei einer großen Anzahl von Verbindungen, zu denen auch das Linalool gehörte, nicht möglich. Da auch seine Derivate in sonstiger Beziehung sich wenig charakteristisch zeigten, ist es leicht zu erklären, warum man sich von der Bearbeitung dieses Moleküls immer wieder abwandte, obwohl man sich schon frühzeitig mit denjenigen Ölen befaßte, in denen es vorkommt. Auch hier hat die Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Methoden, das Heranziehen der Molekularrefraktion zu Konstitutionsbestimmungen erst Wandel abgegrenzte Perioden zu unterscheiden, die Untersuchungen bis 1890 und die nach dieser Zeit ausgeführten. Die Isolierung des Linalools läßt allerdings diese Einteilung nicht so deutlich hervortreten, da sie, wie wir sehen werden, großen Schwierigkeiten auch heute noch begegnet.

Im Gegensatz zu dem isomeren Geraniol und Nerol, mit denen das Linalool enger zusammengehört, zeichnet es sich durch optische Aktivität aus; wir werden sehen, daß sowohl die d-, die l-, als auch die i-Modifikation bekannt ist. Die Abtrennung und Reindarstellung aller drei Formen erfolgt im großen und ganzen gleichmäßig. Obwohl die d-Modifikation zuerst Gegenstand der Untersuchung war, hat es doch ca. 25 Jahre nach ihrem ersten Auffinden gedauert, bis sie von neuem in anderen Ölen konstatiert wurde. Vorweg sei ferner erwähnt, daß man das Linalool anfangs mit abweichenden Namen belegte, da man Verschiedenheiten in der Polarisation beobachtete; hinzukam, daß auch der Geruch häufig durchaus wechselte, auch sonst zeigten sich einige Unterschiede. Genug, man glaubte sich auf Grund dieser Tatsachen berechtigt, vorläufig keine Identität aus-

zusprechen, um keine Verwirrung hervorzurufen, zumal da die betreffenden Forscher deutlich angaben, daß ihnen die Ähnlichkeit aller der in Frage kommenden Alkohole wohl bekannt sei. Wir haben demnach beim Linalool dieselbe Erscheinung, wie bei den Terpenen. Auch hier war es besonders die optische Aktivität, welche Grund genug zu sein schien, die Identität vieler äußerst ähnlich erscheinender Terpene nicht auszusprechen; erst gut kristallisierende Derivate mit Übereinstimmung aller Eigenschaften, bei denen man sich aber bewußt sein muß, daß eine Umlagerung bei ihrer Herstellung ausgeschlossen ist, daß also aus verschiedenen Molekülen nicht dasselbe Endprodukt entsteht, können über Identität den Ausschlag geben.

Es war das d-Linalool, welches zuerst von GROSSER genauer untersucht wurde, und zwar im Laboratorium von POLECK in Breslau; es handelt sich um das Corianderöl; vorher hatte dieses Öl bereits KAWALIER studiert (J. pr. I, 58 [1853], 226; A. 84 [1852], 351; Pharm. Centr. 1852, 746; J. Pharm. [III], XXIII, 479; Wiener akad. Ber. IX, 313). Dieser Forscher hatte durch Rektifikation und durch Abdunsten in Kohlensäureatmosphäre eine Fraktion erhalten, der er die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ zuerteilt, indem er diesen Hauptbestandteil als das Hydrat eines dem Terpentingöl isomeren Öles auffaßt. Auch TROMMSDORFF (Ar. 52 [1835], 114) hat bereits einige Mitteilungen über das Corianderöl gebracht. Die erste ausführliche Untersuchung ist jene von GROSSER und fällt in das Jahr 1881 (B. 14, 2485). Bis zu GROSSER faßte man bereits den Hauptbestandteil des Corianderöls $C_{10}H_{18}O$ als isomer mit dem Borneokampfer auf (vgl. Handwörterbuch d. Chem. von v. FEHLING [2. Aufl.] und Lehrbuch d. org. Chemie von KOLBE, 3. Bd., 2. Abt., bearbeitet von v. FEHLING). GROSSER hält die Abdunstung KAWALIERS nicht für eine Fraktionierung und bringt alsdann ausführliche Daten über die fraktionierte Destillation, wobei er findet, daß die Analyse des Rohöls im wesentlichen mit jener der Hauptfraktion übereinstimmt; die einzelnen Derivate der Fraktionen werden später erwähnt werden. Als wichtigstes Ergebnis ist auch hier die Erkenntnis anzusehen, daß der Hauptbestandteil des Corianderöls die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ hat; GROSSER bringt auch einige Mitteilungen über die Polarisation und den Brechungsexponenten, ebenso über das Volumgewicht. In bezug auf die Polarisation muß bei GROSSER ein Irrtum vorgekommen sein, indem er, wie wir sogleich sehen werden, eine Linksdrehung von $80,66^\circ$ angibt. Für das Volumgewicht des Rohöls hatte KAWALIER 0,871 gefunden, GROSSER gibt an: $d_{15} = 0,8719$, während TROMMSDORFF 0,859 ermittelt hatte.

Die nächste Abhandlung über den Hauptbestandteil des Corianderöls rührt aus dem Jahre 1891 (B. 24, 206) von SEMMLER her; hierselbst wird festgestellt, daß der Hauptbestandteil bei $194-198^\circ$ siedet und durch fraktionierte Destillation abzutrennen ist; die weiteren Angaben in chemischer Hinsicht werden später erwähnt werden. SEMMLER trennt das Coriandrol von den cyclischen Kampferarten ab und macht auf die ähnlichen physikalischen Daten mit dem Linalool aufmerksam, von dem es sich, da Linalool links

dreht, durch seine Rechtsdrehung unterscheidet. SEMMLER fand eine Rechtsdrehung für das Rohöl von ca. $9^{\circ} 10'$, während GROSSER $-80,66^{\circ}$ angibt; vergleicht man diese beiden Zahlen, so kommt man zu dem Resultat, daß die Beobachtung GROSSERS auf einem Irrtum in der Ableitung beruhen muß.

Mit der Erkenntnis, daß der Hauptbestandteil des Corianderöls ein rechtsdrehender olefinischer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist, war seine chemische Untersuchung in eine neue Phase getreten.

Inzwischen hatte im Jahre 1881 MORIN (C. r. 92, 998 und B. 14, 1290) ein Linaloeholzöl untersucht, welches aus Französisch-Guayana stammte; das Holz — Licari kanali, auch bois de rose femelle genannt — stammt nach MÖLLER wahrscheinlich von einer Lauracee *Ocotea caudata* Mez. MORIN konstatiert, daß das Öl fast ausschließlich aus einem bei 198° siedenden Alkohol, dem Licareol, besteht, $d_{15} = 0,868$, $[\alpha]_D = -19^{\circ}$; derselbe Forscher bringt 1882 eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand (C. r. 94, 733 und B. 15, 1088).

Als dann folgt die nächste Publikation von SEMMLER gleichzeitig mit jener über das Coriandrol (B. 24, 207) aus dem Jahre 1891, er untersucht ein Linaloeholzöl aus Mexiko, welches von Spezies der Gattung *Bursera* geliefert wird. SEMMLER konstatiert eine Linksdrehung, $n_{D_{20}} = 1,4695$, $d_{20} = 0,8702$. Aus der Molekularrefraktion schließt SEMMLER, daß der von ihm Linalool genannte Hauptbestandteil wie das Coriandrol zu den Methanderivaten gehört, auch erwähnt er, daß das Linalool in naher verwandtschaftlicher Beziehung zum Geraniol steht.

Mit dem Jahre 1891 tritt mithin insofern ein Wendepunkt in der Geschichte des Coriandrols und Linalools ein, als beide Alkohole in die Reihe der Methanderivate verwiesen werden; man weiß demnach zu dieser Zeit, daß diese beiden Verbindungen Alkohole sind, daß sie zwei doppelte Bindungen enthalten, und daß sie bis auf die optische Aktivität entweder identisch oder doch sehr nahe verwandt sind. Ihr Vorkommen war bisher nur im Corianderöl bzw. im Cayenne-Linaloeholzöl (Lauracee *Ocotea*) und im mexikan. eigentlichen Linaloeöl (*Burseraceae Bursera*) ermittelt worden.

Im Jahre 1892 (B. 25, 1180) erfolgen alsdann neue Mitteilungen über einige Alkohole, die SEMMLER und TIEMANN aus dem Bergamott-, Lavendel- und Petitgrainöl isolieren. Diese Forscher bezeichnen die erhaltenen Alkohole $C_{10}H_{18}O$ als Linalool, Lavendol, Aurantiol, indem gleichzeitig die große Ähnlichkeit aller betont, die Identität des ersteren mit dem gewöhnlichen Linalool bestätigt wird. Das Aurantiol und Lavendol werden vorläufig mit besonderem Namen belegt, bis an charakteristischen Derivaten nachgewiesen werden kann, daß auch sie identisch mit dem Linalool sind. In derselben Arbeit wird betont, daß alle diese Alkohole bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ liefern, die dem Citral außerordentlich ähnlich ist.

Gleichzeitig im Jahre 1892 beschäftigen sich BERTRAM und WALBAUM im Laboratorium von SCH. u. Co. mit der Untersuchung des Lavendel- und

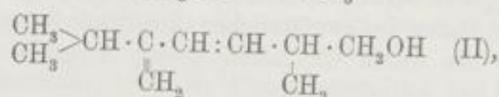
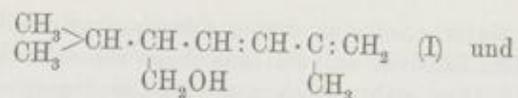
Bergamottöls. Sie sehen die in diesen Ölen vorkommenden Alkohole als identisch mit dem Linalool an, weil aus ihnen ebenfalls bei der Oxydation ein Körper $C_{10}H_{16}O$ entsteht, welchen sie als Citral ansprechen, indem sie die physikalischen Daten des gewöhnlichen Citrals mit jenen der Verbindung $C_{10}H_{16}O$, welche sie durch Oxydation dieser Alkohole erhalten haben, vergleichen.

Ebenfalls im Jahre 1892 bringt BARBIER (C. r. 114, 674) eine Notiz über Linalool aus dem Cayenne-Linaloeholzöl, indem er die Alkoholnatur besonders feststellt, Ester und Äther gewinnt.

Außerdem erhält BARBIER durch Oxydation dieses Alkohols aus dem Licari kanaliholz, welchen er aus diesem Grunde Licareol nennt, durch Oxydation einen Körper $C_{10}H_{16}O$, den er mit Licareon bezeichnet. Es ist auf die Neueinführung des Namens Licareol zu achten, welchen schon einmal MORIN in Betracht zog; wir müssen im Auge behalten, daß Linalool und Licareol identisch sind, um die verschiedenen komplizierten Anschauungen und Derivate zu verstehen. — Das Jahr 1892 bringt also als wesentlich neues Moment für das Linalool sein Vorkommen im Bergamott-, Lavendel-, wahrscheinlich auch Petitgrainöl, sowie, daß das Linalool oxydiert Citral gibt; durch letztere Überführung wird das Linalool von neuem in Beziehung zu dem primären Alkohol Geraniol gebracht. Auch ist die Überführung des Linalools in Terpene von BERTRAM und WALBAUM zu erwähnen; auch MORIN (A. ch. [5] 25, 427) hatte bereits ein Terpen erhalten.

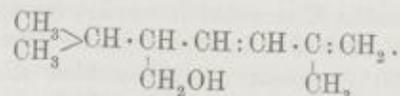
Das Jahr 1893 bringt zunächst ein weiteres Konstatieren des Vorkommens des Linalools, indem TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2711) das Neroliöl untersuchen und darin einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ finden, welchen sie Nerolol nennen, dessen Eigenschaften sich mit jenen des Linalools bis auf einige geringe Unterschiede decken; solange nicht neue Identitätsbeweise herangeschafft werden, wird vorläufig die Bezeichnung Nerolol gewählt. BOUCHARDAT (C. r. 117, 53) erhält aus dem Spiköl ebenfalls einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, welchen er als identisch mit dem Linalool bzw. Licareol ansieht.

Im übrigen fallen in das Jahr 1893 die zahlreichen Abhandlungen BARBIERS über das Licareol (Linalool); er nennt das Oxydationsprodukt (C. r. 116, 883) von der Formel $C_{10}H_{16}O$ Licareol, bringt die physikalischen Daten und spricht das Licareol als primären Alkohol $C_9H_{15}CH_2OH$ an, auch gibt er an, daß der Rest C_9H_{15} zwei doppelte Bindungen enthält. In der nächsten Abhandlung (C. r. 116, 993) folgen Daten über Wasserentziehung aus dem Licareol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° ; es resultiert ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, den er Licaren nennt; physikalische und chemische Eigenschaften werden angegeben; der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ist aktives Limonen, aus welchem mit Salzsäure i-Dichlorhydrat Smp. 50° entsteht. Angaben über die Konstitution des Licareols macht alsdann BARBIER (C. r. 116, 1062), indem er den Übergang in den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und in die Säure $C_{10}H_{16}O_2$, sowie die Bildung des Limonens $C_{10}H_{16}$ zugrunde legt; er entscheidet sich für zwei Formeln:



auch stellt er eine Formel für das Licaren (Limonen auf), welche zwei doppelte Bindungen im Kern aufweist. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Linalool hatte BARBIER in diesen erwähnten Abhandlungen studiert, wobei er einen aktiven Kohlenwasserstoff und einen Ester erhielt. Dieser Ester wird eingehend behandelt (C. r. 116, 1200), physikalische und chemische Eigenschaften werden angegeben; der regenerierte Alkohol hat höheren Siedepunkt, höheres spez. Gewicht als Linalool usw. Dieser Alkohol wird Licarhodol genannt; BARBIER entscheidet sich für obige Formel II für das Licareol, indem er das Licareol und Licarhodol, ähnlich der Malein- und Fumarsäure, als stereoisomere Formen auffaßt, welche die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{R}$ enthalten. — Über die Identität des Coriandrols mit dem Licareol äußert sich alsdann BARBIER (C. r. 116, 1459), er gibt die Eigenschaften des Coriandrols, sowohl physikalische wie chemische, an und kommt zu dem Schluß, daß Coriandrol und Licareol (Linalool) chemisch identisch sind, und daß sie sich nur durch die verschiedene Drehungsrichtung unterscheiden.

Parallel mit diesen Publikationen in den Comptes rendus gehen Veröffentlichungen BARBIERS in dem Bulletin de la Soc. chim. (Bl. III, 9, 802). Er gibt physikalische Daten des Licareols, oxydiert dieses zu Licareal, läßt Brom und Salzsäure einwirken, erhält durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Licaren und einen Ester usw.; ebenso stellt er die obigen Formeln des Licareols auf. Ferner spricht er sich für die Stereoisomerie des Licareols und Licarhodols aus. Der Beweis der chemischen Identität des Coriandrols und Licareols erfolgt Bl. III, 9, 914; aus dem d-Coriandrol erhält er l-Licarhodol, aus dem l-Licareol erhält er d-Licarhodol. In der nächsten Abhandlung in diesem Journal (Bl. III, 9, 998) kommt BARBIER zunächst auf das Rhodinol ECKARTS usw. zu sprechen, welcher für dasselbe die gleiche Formel aufgestellt hatte, die BARBIER für das Licareol in Betracht gezogen hatte; die weiteren Angaben siehe unter Geraniol. In derselben Arbeit beschäftigt sich BARBIER mit dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ des eigentlichen (mexikanischen) Linaloöls, den er Linalol nennt; diesem Alkohol gibt er folgende Formel:



Diese Formel schlägt nun BARBIER gleichzeitig für das Rhodinol vor im Gegensatz zu der ECKARTSchen, die BARBIER für das Licareol weiter beansprucht, so daß er das Linalol als die unbeständige Form des Rhodinols

ansieht, da das erstere sich mit Essigsäureanhydrid bei 150° in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und unter Isomerisation in einen Ester umwandelt, während das Rhodinol hierbei ein Acetat bildet, ohne sich zu isomerisieren. Das l-Linalol BARBIERS geht bei dieser Behandlung mit Essigsäureanhydrid in einen Ester über, welcher verseift einen Alkohol liefert, den BARBIER d-Rhodinol nennt, daher die Bezeichnung des Linalols als „modification instable du rhodinol“. Gleichzeitig entsteht bei dieser Behandlung mit Essigsäureanhydrid auch die i-Modifikation des Rhodinols, welche BARBIER als identisch mit dem Geraniol SEMMLERS ansieht.

Fassen wir die Resultate BARBIERS zusammen, so ergibt sich, daß er das Licareol aus dem Cayenne-Linaloölholz für chemisch identisch mit dem Coriandrol ansieht, so daß sich beide nur durch die entgegengesetzt gerichtete optische Aktivität unterscheiden; die Alkohole lassen sich nach BARBIERS Ansicht durch Essigsäureanhydrid bei 150° in Licarhodol isomerisieren; diese beiden isomeren Formen unterscheiden sich aber nur durch Stereoisomerie, wie Fumar- und Maleinsäure. Ferner hält BARBIER das Linalol (Linalool SEMMLERS) für nicht identisch mit dem Licareol, sondern für identisch mit dem Rhodinol, dem Alkohol des Rosenöls; beide haben dieselbe chemische Konstitution, sie werden als „modification stable“ und „instable“ bezeichnet, beide sollen optisch aktiv sein; das Linalol (modif. instable) läßt sich durch Essigsäureanhydrid in das Rhodinol mit entgegengesetztem Drehungsvermögen (modif. stable) überführen, gleichzeitig entsteht hierbei die racemische Form des Rhodinols, welche identisch mit dem Geraniol ist.

Ehe wir auf die Erklärung dieser Anschauung eingehen, sei die Arbeit BOUCHARDATS aus demselben Jahre 1893 (C. r. 116, 1253) erwähnt. B. beschäftigt sich mit dem Licarhodol BARBIERS, indem er es nach dessen Angaben darstellt; er kommt zu dem Resultat, daß das Licarhodol BARBIERS mit dem Geraniol und das Licarhodol mit dem Citral identisch ist.

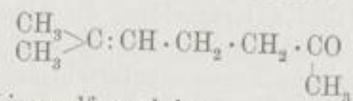
Wir wissen heute, daß diese Anschauung BOUCHARDATS im großen und ganzen das Richtige trifft, daß die Beobachtung BARBIERS der Isomerisation des Licareols eine äußerst wichtige Reaktion ist, die von BARBIER zunächst nur falsch interpretiert wurde; das Licarhodol enthält neben wenig unverändertem Linalool hauptsächlich Geraniol, dem aktives Terpeneol beigemischt ist. Aus der Gegenwart dieser Alkohole erklärt sich die richtige Beobachtung BARBIERS, daß das Isomerisationsprodukt Licarhodol höher siedet und ein höheres spezifisches Gewicht aufweist, ferner auch die richtige Beobachtung der Polarisation, indem aus l-Linalool d-Terpeneol und v. v. entsteht. Daß das Linalol (Linalool aus mexik. Linaloöl) die unbeständige Form des Rhodinols sei, hat sich als nicht richtig herausgestellt; dagegen erkannte hier BARBIER, daß das Linalol (Linalool) sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Geraniol invertiert, welches er als die racemische Form des Rhodinols ansah. Alle diese Alkohole hält BARBIER für primäre, indem er sich besonders auf die Überführbarkeit in Aldehyde stützt.

Das Jahr 1893 hatte also die wichtige, aber unbewiesene Umwandlung

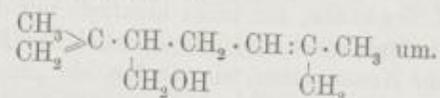
des Linalools in Geraniol gebracht, auch war man im allgemeinen zu der Überzeugung gelangt, daß das Linalool $C_{10}H_{18}O$ ziemlich verbreitet sein dürfte, und daß sich noch die Identität mancher vorläufig als selbständiger beschriebener Alkohole mit dem Linalool ergeben würde.

Aus dem Jahre 1894 liegt zunächst die Abhandlung SEMMLERS über Linalool vor (B. 27, 2520), in welcher das Linalool durch Reduktion mit Natrium oder Zinkstaub in das Linaloolen $C_{10}H_{18}$ übergeführt wird.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 118, 1208) berichten über die Konstitution des Licareols; sie oxydieren mit Bichromatlösung, erhalten dabei Aceton, einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Licarhodol), Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Ameisen- und Essigsäure und schließlich eine Methylketonsäure $C_9H_{14}O_2$. Für das Methylheptenon stellen sie die Formel:



auf; sie ändern die Licareolformel in



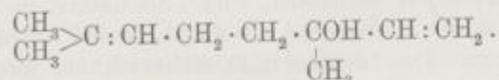
Nicht ohne Schwierigkeiten läßt sich aus dieser Formel der Übergang in das Keton Methylheptenon erklären. Auch jetzt halten BARBIER und BOUVEAULT noch an der primären Alkoholnatur des Licareols fest. BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 49, 185) konstatieren ebenfalls, daß im Licarhodol BARBIERS Geraniol vorhanden ist.

Für die Identifizierung des Linalools ist das Jahr 1894 insofern wichtig, als es DOEBNER (B. 27, 354 und 2026) gelang, das Citral, welches auch durch Oxydation aus dem Linalool entsteht, mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure zu kondensieren.

Die Kenntnis von dem Vorkommen des Linalools wird im Jahre 1894 erweitert, indem SCH. u. Co. (Sch. 1894, II, 57) es im französischen Thymianöl nachweisen. Durch Oxydation erhielten sie aus ihm Citral, welches durch die α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert wurde. Ferner wies REYCHLER im Ylang-Ylangöl (Bl. III, 11, 407) Linalool nach.

Mit dem Jahre 1895 tritt in der Erkenntnis der Konstitution des Linalools ein neuer Wendepunkt ein, ähnlich jenem im Jahre 1891, in welchem seine olefinische Natur nachgewiesen wurde. Es gelang nämlich TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2126) durch Abbau des Linalools unter Benutzung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel Spaltungsprodukte des Linalools zu erhalten, aus denen auf die Konstitution, welche man auch noch heute allgemein als richtig annimmt, geschlossen wurde. Bei dieser Oxydation entstehen Aceton und Lävulinsäure. Hält man diese Tatsachen mit der leichten Reduzierbarkeit durch Zinkstaub sowie mit den physikalischen Konstanten, besonders mit dem Siedepunkt, zusammen, so sprechen sie für die tertiäre Alkoholnatur des Linalools. Demnach folgerten TIEMANN und SEMMLER, daß das Citral kein direktes Oxydations-

produkt des Linalools sein könne, sondern daß es erst entstehe, nachdem das Linalool durch die anwesende Säure zu Geraniol isomerisiert sei. Aus diesem Grunde gaben sie dem Linalool folgende Formel:



Da nun Coriandrol, Licareol, Linalool usw. dieselben Oxydationsprodukte ergaben, so konnte man nunmehr diese Alkohole als chemisch identisch ansehen, da eine Umlagerung während der Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeschlossen erschien.

In dasselbe Jahr fällt eine Arbeit von BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 168) über den Alkohol aus mexikanischem Linaloöl; sie isolieren den Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und sprechen ihn als l-Licareol an, außerdem wollen sie in den höher siedenden Anteilen Licarhodol gefunden haben usw.; ferner konnten sie in dem Vorlauf das Methylheptonon $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ nachweisen, welches sie als identisch mit dem von WALLACH aus der Cineolsäure erhaltenen ansehen, aber als verschieden von jenem, welches sie bei der Oxydation des Linalools erhalten hatten, eine Ansicht, welche sich später als nicht richtig erwiesen hat. — Gelegentlich der Untersuchung des Bayöls konnten POWER und KLEBER (Pharm. Rundsch. N. Y. 13 [1895], 60) das olefinische Terpen Myrcen isolieren. Bei der Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs nach dem BERTRAMSCHEN Verfahren mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ein Ester erhalten, der nach dem Verseifen einen Alkohol lieferte, der die größte Ähnlichkeit mit dem Linalool zeigte; unter anderem wurde auch bei der Oxydation Citral erhalten, charakterisiert durch die α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure. Auch in der Folgezeit wurde aus verschiedenen derartigen olefinischen Terpenen, welche ev. alle mit Myrcen identisch sind, ein Alkohol erhalten, der wahrscheinlich Linalool ist. Sollte sich dieser Übergang bewahrheiten, so hätten wir eine teilweise Synthese des Linalools aus einem Kohlenwasserstoff, und zwar wäre dies, wenn wir von der Verseifung der in der Natur vorkommenden Ester absehen, die erste.

GILDEMEISTER konnte im Jahre 1895 (Ar. 233, 174) aus dem italienischen Limettöl Linalool abscheiden, außerdem wurde Linalylacetat in dem Öl konstatiert. Gleichfalls fand GILDEMEISTER (Ar. 233, 182) in dem spanischen Hopfenöl (*Origanum Smyrnaeum* L.) l-Linalool. Nicht übergehen dürfen wir die Umwandlung des d- und l-Linalools in Terpinhydrat, welche von TRIEMANN und SCHMIDT (B. 28, 2137) ausgeführt wurde. Hiermit war die Möglichkeit auch des Übergangs in i-Terpineol angedeutet.

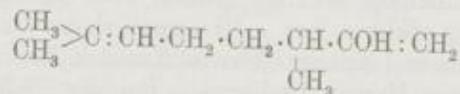
Am Schluß des Jahres 1895 war demnach das Linalool in seiner d- oder l-Modifikation in ca. 11 Ölen nachgewiesen, sowie seine Konstitution als tertiärer Alkohol aus den Oxydationsprodukten erschlossen, jedoch mußte die zunächst aufgestellte Formel erst noch weiter gestützt werden.

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 84; C. 96, I, 428) nehmen ihre Untersuchungen über die Aldehyde aus den isomeren Alkoholen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

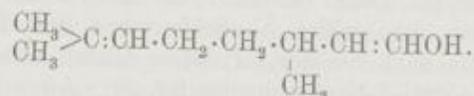
wieder auf, nachdem sie bereits im Jahre 1895 (C. r. 121, 1159; C. 96, I, 375) über die Aldehyde des Lemongrasöls berichteten. Sie kommen in der letzteren Abhandlung auf Grund der Semicarbazone zu der Ansicht, daß drei olefinische Aldehyde vorhanden sind. Sie untersuchen nunmehr 1896 1. das Licareol, 2. das Licarhodol, 3. das Lemonol (Geraniol), indem sie dieselben oxydieren. Das Licareol läßt sich nicht zu seinem zugehörigen Aldehyd oxydieren, sondern isomerisiert sich zunächst zum Licarhodol, welches alsdann zu Licarhodol oxydiert wird. Letzteres ist nun gegen verd. H_2SO_4 nicht beständig, sondern verwandelt sich zum größten Teil in Lemonal (Geranial); umgekehrt läßt sich letzteres nicht in Licarhodol überführen.

TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 691) gewinnen aus dem Methylheptenon gleichfalls im Jahre 1896 unter Einwirkung von Jod und Allyljodid das Homolinalool $C_{11}H_{20}O$.

Unmittelbar darauf berichten BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 842; C. 1896, I, 1125) über das Homolinalool und die Konstitution des Licareols und Licarhodols. Die von TIEMANN und SEMMLER aufgestellte Linaloolformel komme nicht dem Licareol zu, sondern folgende



und für das Licarhodol geben sie an:

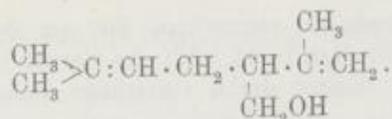


Hiernach sehen wir, daß die französischen Forscher nunmehr die primäre Alkoholnatur für das Licareol aufgeben, daß jedoch an der Existenz des Licarhodols noch festgehalten wird; vgl. auch die Arbeit von BARBIER und BOUVEAULT (Bl. 15, 594; C. 96, I, 1243); sie lassen Salzsäure auf Licareol, Licarhodol und Lemonol (Geraniol) einwirken, beschreiben die verschiedenen Chlorhydrate und konstatieren, daß Licarhodol ein von den andern Alkoholen verschiedener Alkohol ist.

In das Jahr 1896 fällt auch eine Abhandlung von BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 53, 225), in welcher sie nochmals das Vorhandensein von Geraniol im Licarhodol BARBIERS nachweisen.

DUPONT und GUERLAIN (Cf. r. 124, 300 und C. 97, I, 552) gelingt es 1897 in dem Basilicumöl die Anwesenheit von Linalool festzustellen.

Außerdem kommen BARBIER und LÉSER (Bl. III, 17, 590 und C. 97, II, 301) nochmals auf das d-Licarhodol zurück. Die Darstellung erfolgt wiederum aus dem l-Licareol und Essigsäureanhydrid bei 150—160°. Durch Oxydation erhalten sie: Methylheptenon, Lemonal (Cital) und Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_2$. Demnach müsse dem Licarhodol, indem sie obige Formel umändern, folgende Konstitution zukommen:



Die französischen Forscher gestehen zu, daß ihrem neuen Alkohol Licarhodol Geraniol nur beigemischt sein könne. Diese Auffassung von BARBIER usw. ist zum Teil dadurch begründet, daß sich das Invertierungsprodukt des Linalools stets entgegengesetzt optisch aktiv zeigt, während doch das Ausgangsmaterial links dreht und das Geraniol SEMMLERS optisch inaktiv ist; es war eben noch unbekannt, daß dieses Invertierungsprodukt d-Terpineol enthält. Wir sehen demnach, daß die meiste Schwierigkeit das Licareol und Linalool usw. für identisch zu halten, auf ihrer eigentümlichen Umwandlungsfähigkeit beruht. Diese Schwierigkeiten waren 1897 noch nicht gehoben.

Erst das Jahr 1898 sollte weitere Aufklärung in dieser Streitfrage bringen. Zunächst konnte von TIEMANN (B. 31, 832) besonders das Verhalten von Phtalsäureanhydrid gegen Linalool studiert werden, indem er fand, daß auch hierbei teilweise Invertierung eintritt. Das linalyphthal-saure Natrium konnte aus dem Natriumlinaloolat und Phtalsäureanhydrid erhalten werden. — STEPHAN (J. pr. II, 58, 109) konstatierte nun, daß das Linalool sich in Terpeneol Smp. 35° umwandeln läßt, daß BARBIERS Licarhodol: Linalool, Geraniol und d-Terpeneol enthält. Ferner beobachtete er gleichzeitig den Übergang von d-Linalool in l-Terpeneol, ebenso die Umwandlung des Linalools in Terpinolen durch Ameisensäure, so daß wir nunmehr das Linalool in Limonen, Terpinen und Terpinolen überführen können. Gleichzeitig gelingt auch ERDMANN (B. 31, 356) eine gleiche Aufklärung des Licarhodols, indem er ca. 15% Terpeneol und ca. 85% Geraniol nachweist, ein etwa noch vorhandener neuer Alkohol müßte in äußerst geringen Mengen auftreten. — Der Nachweis des Linalools in anderen ätherischen Ölen wird von LABBÉ (Bl. III, 19, 1009 und C. 1899, I, 295) für das Thymianöl und von HESSE und MÜLLER (B. 32, 765) für das Jasminblütenöl geliefert.

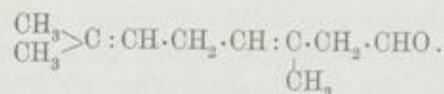
Mit dem Jahre 1898 ist demnach die wichtige Erkenntnis zu verzeichnen, daß bei der Invertierung des Linalools Geraniol und das dem Linalool entgegengesetzt drehende Terpeneol entstehen. Gleichzeitig aber gelingt auch die Überführung des Geraniols in Linalool durch SCH. u. Co. (SCH. 1898, I, 25), indem Geraniol im Autoklaven mit Wasser auf 200° erhitzt wird. Es ist dies das zweite Mal (vgl. Myrcen → Linalool), daß wir von der Gewinnung des Linalools hören, welche nicht auf der fraktionierten Destillation eines ätherischen Öles als Ausgangsmaterial beruht. Wir müssen nachträglich hervorheben, daß das Linalool gewöhnlich bisher durch Fraktionierung ätherischer Öle, welche das freie Linalool enthalten, hergestellt wurde oder aber, daß man von den Estern ausging, welche in der Natur vorkommen; letztere Herstellung ist also nur eine Synthese untergeordneter Bedeutung; besonders läßt sich das Linalool hiernach aus dem Acetat regenerieren. Jedoch ist noch aus demselben Jahre 1898 eine andere

Synthese des Linalools zu vermerken, die von dem Geraniol ausgeht. SEMMLER konnte 1898 (vgl. B. 31, 832) das Geraniol in das Dichlorhydrat überführen und aus diesem durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien Linalool gewinnen.

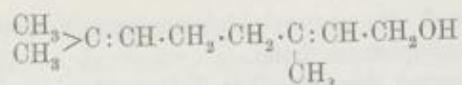
Schließlich sollte das kommende Jahr 1899 eine fünfte Synthese des Linalools bringen, indem STEPHAN (J. pr. II, 60, 244) ebenfalls vom Geraniol ausging, und zwar die Geranylphtalestersäure mit Wasserdampf behandelte; hierbei lagert sich das Geraniol in Linalool um.

Der weitere Nachweis des Linalools sowohl in seiner d-, als auch l- und i-Modifikation in ätherischen Ölen bis zur Gegenwart geschah sehr schnell; wir werden später sehen, daß das Linalool verbreiteter ist, als man bisher annahm; es gelang SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 62) ein kristallisiertes Phenylurethan vom Smp. 65° aus dem Linalool zu erhalten. Die Entstehung dieser Verbindung ist um so wichtiger, als es das erste direkte Derivat des Linalools ist, welches sich in gut kristallisierendem Zustande abscheiden läßt.

BARBIER (C. r. 132, 1048 und Bl. III, 25 [1901], 687) setzt die Untersuchung der olefinischen Alkohole $C_{10}H_{18}O$ fort; er zweifelt daran, daß der durch Hydratation aus dem Myrcen entstehende Alkohol $C_{10}H_{18}O$ mit dem Linalool identisch ist und nennt den Alkohol Myrcenol. BARBIER gibt diesem Alkohol dieselbe Konstitution, die TIEMANN und SEMMLER für das Linalool angenommen haben, indem er auf die Konstitution des Linalools zunächst nicht eingeht. Durch Oxydation des tertiären Myrcenols soll nach voraufgegangener Isomerisation ein dem Citral isomerer Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ entstehen, der folgende Konstitution hat:



Im nächsten Jahre kommt BARBIER (Bl. III, 25 [1901], 828) auf diese Konstitutionsfragen zurück, indem er das aus dem mexikanischen Linaloölholz oder aus *Licari kanali* hergestellte Linalool als ein Gemisch von natürlichem Linalool und l-Terpineol, dem noch etwas Myrcenol und ein anderer ungesättigter Körper $C_{10}H_{18}O$ beigemischt sind, ansieht. Es gelingt nach BARBIER auch nicht durch Behandlung mit Phtalsäure- oder Bernstein-säureanhydrid hieraus ein einheitliches Linalool zu gewinnen, so daß wir auch reines natürliches Linalool bis jetzt nicht kennen; er schließt es ferner daraus, daß das Linalool nach der Darstellung STEPHANS aus geranylphtalestersaurem Alkali in der Tat optisch inaktiv ist. Es war BARBIER auch unmöglich aus dem linalylbernsteinsäuren Natrium durch Kulturen von *Penicillium glaucum* aktives Linalool abzuspalten, was doch gelingen müßte, wenn im i-Linalool eine racemische Verbindung vorläge. BARBIER legt alsdann das Hauptgewicht auf die Oxydationsprodukte, die aus dem Linalool in gleicher Weise wie aus dem Geraniol entstehen, so daß beide Moleküle die für das Geraniol angenommene Formel



haben müssen, indem er damit diese Formel für das letztere anerkennt. Hierzu ist zu bemerken, daß die Richtigkeit dieser Annahme ausgeschlossen ist, da Geraniol bei 229°, Linalool bei 197—198° siedet. Die Schwierigkeiten sind auch zu beseitigen, wenn, wie SEMMLER zuerst wahrscheinlich gemacht hat, bei der Hydratisierung des Myrcens neben Linalool andere Alkohole entstehen; diese sind teils olefinischer (Geraniol, ev. Nerol), teils cyclischer Natur (Terpineol). Durch diese Auffassung wären die verschiedenen physikalischen Konstanten, sowie die abweichenden Oxydationsprodukte zu erklären. Es hat dieser Reaktionsverlauf auch gar nichts Auffallendes, da das bei der Hydratisierung primär entstehende Linalool bei der weiteren Einwirkung der Eisessig-Schwefelsäure ähnliche Veränderungen erleiden muß, als wenn man Linalool von Hause aus als Ausgangsmaterial nehmen würde.

Fassen wir die Isolierung und Gewinnung des Linalools zusammen, so haben wir wie beim Geraniol eine zweifache zu verzeichnen; wir scheiden einmal aus den ätherischen Ölen durch sorgfältige fraktionierte Destillation das frei vorkommende Linalool ab, indem wir oft fraktionieren; auf diese Weise läßt sich zweifellos sehr reines Linalool gewinnen, da es ätherische Öle, wie z. B. das mexikanische Linaloöl, gibt, die fast nur aus Linalool bestehen. Daß wir es in der Tat in einer solchen Fraktion mit reinem Linalool zu tun haben, geht aus der Konstanz der physikalischen Daten hervor, besonders aus den Polarisationen, die ergeben haben, daß reines Linalool wahrscheinlich $[\alpha]_D = \text{ca. } \pm 20^\circ$ aufweist. Nun kann sich wohl bei razemischen Gemengen die Stärke der Ablenkung ändern, aber das äußerst charakteristische niedrige Volumgewicht, ferner der Brechungsexponent, sowie der niedrige Siedepunkt bleiben auch alsdann stets gleich. Diese letzteren Daten erhalten wir auch in gleichen Zahlen, wenn wir das Linalool zu reinigen versuchen; allerdings ist die Reinigung des Linalools eine äußerst schwierige. Man kann nach TIEMANN (B. 31 [1898], 832) das Natriumlinaloolat darstellen, hieraus das Acetat oder aber besser mit Phtalsäureanhydrid das linalylphtalsäure Natrium, aus welchem sich alsdann das Linalool mit gleichen Eigenschaften gewinnen läßt, wie das durch fraktionierte Destillation erhaltene.

Ein anderer Weg zur Gewinnung des Linalools geht von teilweisen Synthesen und Invertierungen aus. Wie bereits erwähnt, läßt sich aus dem Myrcen reines Linalool bisher nicht darstellen. Aus natürlich vorkommendem Linalylacetat gelingt es dagegen nach voraufgehender guter Fraktionierung desselben im Vakuum durch Verseifung ein reines Linalool zu erhalten. Die Herstellung aus dem Geraniol durch die Chloride hindurch ist nicht zu empfehlen; dagegen läßt sich aus dem Geraniol durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° und darauffolgende mehrfache Fraktionierung ein reines Produkt gewinnen; dasselbe gilt, wenn

man nach STEPHAN durch das geranylphtalestersaure Natrium in wäßriger Lösung einen Wasserdampfstrom leitet.

Es muß das Bestreben der Chemiker dahin gehen ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem es gelingt, aus einer gut kristallisierten Verbindung des Linalools, reines Linalool leicht abzuscheiden, wie z. B. aus dem Chlorcalciumgeraniol das Geraniol gewonnen wird.

Zur besseren Übersicht und schnelleren Orientierung erfolgt die Mitteilung des Vorkommens des Linalools nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet. Werfen wir zunächst einen Blick auf das Vorkommen des Linalools in den Pflanzenfamilien des natürlichen Systems, so nehmen wir wahr, daß sich das Linalool sowohl in monokotylen, als dikotylen Pflanzen findet; wir machen jedoch dieselbe Beobachtung wie beim Geraniol, daß einige Pflanzenfamilien durch den Gehalt an Linalool besonders ausgezeichnet sind. Während aber das Geraniol im Genus *Andropogon* (Gramineae) häufig auftritt, kommt hier das Linalool seltener vor. Ein gemeinsames Vorkommen der beiden Alkohole fällt besonders in der Familie der Rutaceen in verschiedenen Citrusölen auf, ferner in den Burseraceen im Genus *Bursera*, ebenso sind in den Labiaten Geraniol und Linalool zu finden. Es tritt demnach die Tatsache in Erscheinung, daß Geraniol und Linalool auch in der Natur häufig gemeinschaftlich nebeneinander vorkommen; entweder entstehen beide Moleküle nebeneinander aus demselben oder ähnlichem Ausgangsmaterial oder aber die Pflanze ist imstande den Übergang der einen Verbindung in die andere zu bewirken. Diejenigen Öle, welche viel Linalool oder überhaupt olefinische Alkohole, Ketone, Aldehyde usw. enthalten, pflegen arm an cyclischen Terpenen zu sein. Es ist danach nicht ausgeschlossen, daß ev. die Entstehung der olefinischen Alkohole und der Terpene in der Pflanze, wenigstens in vielen Fällen, unabhängig voneinander vor sich geht.

Gramineae.

In der Gattung *Andropogon* ist das Linalool mit Bestimmtheit erst im Öle von *Andropogon Nardus* L. (Citronellöl) nachgewiesen worden. Gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über das Ceylon-Citronellöl konnten von SCH. u. Co. (SCH. 1899, II, 12) neben den bereits bekannten Körpern Kampfen, Dipenten, Borneol, Geraniol und Citronellal als neu l-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol, ein leichteres und ein schwereres, rechtsdrehendes Sesquiterpen, konstatiert werden. — Hieraus ist zu erkennen, daß in den Gramineen das Linalool sehr zurücktritt gegen das Geraniol und Citral.

Moraceae.

Das Hopfenöl (*Humulus Lupulus*) ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung von Seiten CHAPMANS gewesen; das Öl enthält besonders Humulen.

Im Jahre 1903 (Soc. 83, 505 und Pharm. Rev. 21, 155) konnte CHAPMAN neben geringen Mengen von Dipenten ein leichtes, dem Myrcen

ähnliches Terpen auffinden; ferner wurde in den mittleren Fraktionen Linalool im freien Zustande, als auch in Esterform, wahrscheinlich als Isononylsäureester, angetroffen; vermutet wird ferner die Anwesenheit eines Geranylestere, während die höchst siedenden Fraktionen fast ausschließlich aus dem Sesquiterpen Humulen bestehen.

Aristolochiaceae.

Im kanadischen Schlangenzwurzöl (*Asarum canadense* L.) haben wir die Anwesenheit von Geraniol (vgl. dasselbe) bereits angegeben. POWER (Soc. 81 [1902], 59) wies in diesem Öl auch Linalool nach, und zwar die rechtsdrehende Modifikation. Das verseifte Öl wurde fraktioniert destilliert und die Fraktion 195—203° nochmals fraktioniert. Durch Oxydation wurde nunmehr Citral erhalten, welches durch die α -Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert wurde. Die Eigenschaften des Linalools waren folgende: $\text{Sdp.}_{768} = 198\text{--}202^\circ$, $d_{20} = 0,8711$, $\alpha_D = +10^\circ 48'$ (100 mm) und $[\alpha]_D = +12^\circ 4'$. Hieraus geht hervor, daß wir es zweifellos mit dem seltener vorkommenden d-Linalool zu tun haben.

Anonaceae.

Gelegentlich der Erwähnung des Vorkommens des Geraniols im Ylang-Ylangöl (*Cananga odorata* Hooker und Thomson) wurde letzteres ausführlich besprochen. REYCHLER (Bl. III, 11 [1894], 407, 576 und 1045; B. 27, 751 Ref.; B. 28, 151 Ref.; ferner Bl. 13 [1895], 140) fand, daß unter anderen Bestandteilen l-Linalool und Geraniol vorhanden waren; für ersteres gibt er an: $\text{Sdp.} 196\text{--}198^\circ$, $d_{20} = 0,874$, $\alpha_D = -16^\circ 25'$. Beide Alkohole dürften teilweise frei, teilweise an Säuren gebunden vorkommen.

Lauraceae.

Das Linaloölholz von Französisch-Guyana, auch Cayenne-Linaloölholz genannt, führt bei den Eingeborenen den Namen Licari, während die Franzosen es als „Bois de rose femelle“, „Bois jaune“, „Bois de citron de Cayenne“, „Cèdre jaune“, „Copahu“ und „Bois de rose mâle“ bezeichnen. Nach MÖLLER (Pharm. Post 29 [1895], No. 46—48) soll die Stammpflanze *Ocotea caudata* Mez, eine Lauracee, sein. Demnach gehört die Stammpflanze dieses Linaloölholzes einer anderen Familie an, als jene des mexikanischen, welche eine Burseracee ist. Das ätherische Öl des Licariholzes dürfte zuerst von MORIN (C. r. 92 [1881], 998 und 94 [1882], 733, sowie A. ch. 25 [1882], 427) untersucht worden sein, indem er darin einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ als Hauptbestandteil nachwies und ihn Licareol nannte. SEMMLER (B. 24 [1891], 207) konstatierte im mexikanischen Öle ebenfalls $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und nannte diesen Alkohol Linalool. Zuerst glaubte BARBIER, daß beide Alkohole verschieden seien, späterhin sprach er sich für die Identität beider aus (C. r. 121 [1895], 168). SCH. u. Co. (Sch.

1892, I, 24 und 1894, II, 35) wiesen im Linaloöl Methylheptenon und Geraniol nach. Nach BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 121, 168) finden sich außerdem 3% Sesquiterpene, 0,1% eines zweiatomigen und 0,1% eines vieratomigen Terpens. Aus dem Jahre 1901 liegt eine Untersuchung des Cayenne-Linaloöls von THEULIER vor (Rev. génér. de ch. pure et appl. 3 [1900], 262). Er konstatiert, daß fast das ganze Öl aus l-Linalool besteht und daß es weder Methylheptenon, noch Geraniol, noch Terpeneol enthält; demnach kommen diese Bestandteile nur in dem mexikanischen Linaloöl vor. SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 42) hatten Linaloöl verseift und hierbei gefunden, daß in dem Linaloöl ca. 90,0% l-Linalool, 6,5% d-Terpeneol und 3,5% Geraniol enthalten sind, natürlich teilweise als Ester gebunden.

Außer in dem Genus *Ocotea* ist das Linalool in *Cinnamomum*-arten nachgewiesen worden. Vom Zimtöl (*Cinnamomum ceylanicum*) nahm man bis zum Jahre 1902 an, daß in ihm als Hauptbestandteil Zimtaldehyd, daneben nur noch Eugenol und Phellandren vorkommen. SCH. u. Co. unterwarfen das Öl einer erneuten ausführlichen Untersuchung (SCH. 1902, I, 65). Sie konstatierten, daß sich in demselben Methyl-n-Amylketon, Furfurol, Pinen, Phellandren, Cymol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Hydrozimtaldehyd, Cuminaldehyd, Linalool, Linalylisobutytrat, Eugenol und Caryophyllen finden, so daß sich mit dem Zimtaldehyd 14 Bestandteile dieses Öles ergeben. Dem Nachweis des Linalools ging sorgfältige Fraktionierung im Vakuum voraus, alsdann wurde die Fraktion Sdp.₆₋₇ = 80—92° für sich im Vakuum, schließlich bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Anteile 195—205° zeigten den Geruch nach Linalool und wurden mit Chromsäuremischung in der Kälte oxydiert; es wurde ein Aldehyd C₁₀H₁₆O erhalten, der durch die bei 197° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure als Citral identifiziert wurde. Das Volumgewicht der Fraktion 195—205° war 0,8772; Pol. = - 8° 32'.

Auch das Zimtblätteröl ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung gewesen; es wird ebenfalls von *Cinnamomum ceylanicum* geliefert. Schon STENHOUSE (A. 95 [1855], 103) hatte gefunden, daß in ihm 70 bis 90% Eugenol vorkommen. SCHAER (Ar. 220 [1882], 492) bestätigte diese Verhältnisse. SCH. u. Co. (SCH. 1892, I, 45 und 1892, II, 47) konnten 0,1% Zimtaldehyd konstatieren. WEBER (Ar. 230 [1892], 232) schließlich fand Safrol, Benzaldehyd und Benzoesäure auf. Gelegentlich einer erneuten Untersuchung konnten SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 86) Linalool nachweisen, indem sie zuerst das Eugenol entfernten und dann fraktioniert destillierten. Wahrscheinlich befinden sich in den ersten Anteilen Terpene und Benzaldehyd. Die Fraktion Sdp.₉ = 71—90° war linksdrehend, roch linaloolartig und ergab bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral, welches bei 227—232° siedete und Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 198° ergab.

Die Species *Cinnamomum pedatinervium* wächst auf den Fidshiinseln; wird die gepulverte Rinde der Pflanzen mit Wasserdampf destilliert, so liefert sie 0,92% eines gelblich-braunen Öles; GOULDING (Diss. London

1903) hat es näher untersucht. Die Untersuchung ergab, daß als Hauptbestandteil ca. 50% Safrol, ca. 30% Linalool, 10—20% unbekannte Terpene, 1% Eugenol und ca. 3% Eugenolmethyläther in dem Öle enthalten sind. Das Linalool wurde durch Oxydation mit Chromsäure, welche Citral ergab, nachgewiesen, letzteres durch die Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert.

Auch das Öl des japanischen Zimtrindenbaums (*Cinnamomum Loureirii* Nees, dessen Blätter und junge Zweige 0,2% Öl liefern, untersuchten SCH. u. Co. Sie fanden (SCH. 1904, II, 100), daß das Öl ca. 27% Aldehyde und zwar größtenteils Citral enthält, an nichtaldehydischen Bestandteilen ergaben sich ca. 40% Linalool, außerdem Cineol. Auch dieses Öl unterscheidet sich demnach von dem Wurzelrindenöl desselben Baumes, welches SHIMOYAMA (G. u. H. S. 509) untersuchte; er wies in ihm Zimtaldehyd nach.

Der Sassafrasbaum (*Sassafras officinale* Nees) liefert aus dem Holz jüngerer Stämme, sowie aus dem Wurzelholz, besonders aber aus der Wurzelrinde ein ätherisches Öl, welches als Hauptbestandteil das Safrol enthält. Aber auch aus den Blättern ist von POWER und KLEBER (Pharm. Rev. 14 [1896], 103) zu 0,028% ein sehr angenehm nach Citronen riechendes Öl dargestellt worden. Wie früher erwähnt, enthält dies Öl Pinen und Myrcen, als drittes Terpen Phellandren. Außerdem ist an Kohlenwasserstoffen ein Paraffin vom Smp. 58° und ein Sesquiterpen konstatiert. Ferner konnte Citral abgeschieden werden, ebenso Linalool und Geraniol. Diese beiden Alkohole sind sowohl frei, wie als Acetate und Isovalerianate vorhanden. Nach der Verseifung fand fraktionierte Destillation statt; in den um 200° siedenden Anteilen wurde Linalool nachgewiesen.

Rosaceae.

Das Rosenöl gehört zu den kompliziertest zusammengesetzten Ölen. Als Hauptbestandteil lernten wir schon früher das Geraniol, sowie l-Citronellol kennen, ebenso das Stearopten. SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 57) konnten den n-Nonylaldehyd, das Citral, das l-Linalool, den n-Phenyläthylalkohol und das l-Citronellol im deutschen Rosenöl nachweisen, außerdem finden sich in geringen Mengen noch andere Bestandteile. Durch sorgfältiges Fraktionieren wurde eine Fraktion erhalten, die unter 756 mm bei 197—200° siedete, $d_{15} = 0,871$, Pol. = $-7^{\circ}30'$ bei 22°; durch Oxydation ergab sich daraus Citral, das durch die bei 197—199° schmelzende Citryl- β -Naphthocinchoninsäure charakterisiert wurde.

Leguminosae.

Im Cassieöl (herstammend von *Acacia*arten, vgl. Geraniol) konnten SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 16 und 1903, II, 14) die Anwesenheit von Linalool wahrscheinlich machen.

Geraniaceae.

Das Réuniongeraniumöl (von Varietäten des *Pelargonium odoratissimum*) enthält als Hauptbestandteil Geraniol und Citronellol (vgl. diese). FLATAU und LABBE (Bl. III, 19 [1898], 788) hatten ferner Menthon nachgewiesen und Linalool vermutet, so daß 1904 in diesem Öle bekannt sind: Geraniol, Citronellol, Menthon, Tiglinsäure, Fettsäuren und ein Paraffin vom Smp. 63°. SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 51) fanden neuerdings noch Amylalkohol, Pinen und Phellandren und wiesen Linalool mit Schärfe nach, indem sie fraktionierten und dann vom Menthon trennten. $\text{Sdp.}_{760} = 198-200^\circ$ und $\text{Sdp.}_5 = 68-70^\circ$, $d_{15} = 0,872$, $n_{D_{20}} = 1,4619$, $\alpha_D = -1^\circ 40'$; mit Carbanil wurde das von WALBAUM und HÜTHIG zuerst erhaltene und bei 65–66° schmelzende Linalylphenylurethan gewonnen, außerdem entstand bei der Oxydation Citral.

Rutaceae.

Das Bergamottöl (*Citrus Bergamia* Risso) wurde frühzeitig untersucht. Terpene stellten in ihm SOUBEIRAN und CAPITAINE (A. 35 [1840], 313) und WALLACH (A. 227 [1884], 290) fest, welcher d-Limonen konstatierte, ev. auch Dipenten. Als wichtigste Bestandteile fanden SEMMLER und TIEMANN (B. 25 [1892], 1182) das essigsäure Linalool und freies Linalool; der gleichzeitige Nachweis dieser Körper erfolgte durch BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45 [1892], 602). Es war dies das erste Öl neben dem Lavendelöl, in welchem man auf das bis dahin nur aus den Linaloölen gewonnene Linalool stieß. In der Folgezeit sollte das Linalool auch noch in anderen *Citrus*ölen konstatiert werden.

Das Petitgrainöl (gewonnen aus den Blättern, jungen Zweigen und Früchten von *Citrus Bigaradia* Risso) enthält (SEMMLER und TIEMANN B. 25, 1180) hauptsächlich Linalylacetat, ferner Limonen, Geraniol, letzteres sowohl frei, als auch als Acetat. SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 65) untersuchten das Paraguay-Petitgrainöl und konstatierten in ihm Furfurol, l-Limonen (?), l-Kampfen (?), Dipenten, einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (l-Linalool), d-Terpineol Smp. 35°, Geraniol, Geranylacetat, sowie Spuren eines basischen Körpers (vgl. Geraniol). Das Öl wurde sorgfältig fraktioniert, dann verseift. Aus der Fraktion $\text{Sdp.}_{7-8} = 63,5-76^\circ$ wurde ein Phenylurethan vom Smp. 65° erhalten, welches sich als Derivat des Linalools erwies und damit zum ersten Male erhalten wurde.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) wurden von UMNEY und SWINTON (Pharm. J. 61 [1898], 196 und 370), Linalool und Geraniol nachgewiesen; sie konnten aus einem Palermo-Citronenöl durch fraktionierte Destillation nach Verseifung Linalool und Geraniol gewinnen, welche demnach ev. frei und als Ester vorkommen. Das Linalool zeigte folgende Eigenschaften: $d = 0,876$, $\alpha_D = -16^\circ$.

Das Limettöl wurde von GILDEMEISTER (Ar. 233 [1895], 174) näher untersucht. Man unterscheidet verschiedene Limettöle, das westindische (*Citrus medica* L. var. *acida* Brandis), welches, wenn es durch Pressung

gewonnen wird, hauptsächlich Citral enthält, ferner das italienische Limettöl (*Citrus Limetta* Risso). Mit der Zusammensetzung des letzteren hat sich GILDEMEISTER beschäftigt; von ihm wurden darin d-Limonen, 26,3% Linalylacetat, außerdem freies Linalool nachgewiesen. Das Linalool zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp_{13} = 88,3-89,5^{\circ}$, $d = 0,870$, $[\alpha]_D = -20^{\circ} 7'$, hiernach haben wir es mit einem äußerst stark linksdrehenden Linalool zu tun; identifiziert wurde dieser Alkohol durch die Überführung in Citral.

Das Mandarinenöl (*Citrus madurensis* Loureiro) wird aus den Schalen der Früchte gewonnen. Man unterscheidet von diesem aus der Schale gewonnenen Öl das aus den Mandarinenblättern hergestellte. Von dem ersteren geben SCH. u. Co. (SCH. 1901, II, 35) an, daß in ihm außer dem Methylester der Methylantranilsäure hauptsächlich d-Limonen enthalten ist, außerdem kleinere Mengen von Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool und Terpeneol.

In dem ätherischen Öl der Blüten von *Citrus Bigaradia* Risso, welches wir beim Geraniol erwähnt haben, ist verschiedentlich außer anderen Verbindungen auch das Linalool konstatiert worden. TIEMANN und SEMMLER (B. 26 [1893], 2711) konnten als Bestandteil des Neroliöls unter anderem auch das Linalool angeben, welches sie vorläufig als nicht ganz identisch mit dem Linalool ansprachen, um die volle Identität später nachzuweisen. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66 [1902], 481) bestätigten ebenfalls das Vorkommen des Linalools im Neroliöl. SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 52) bringen eine Untersuchung des Orangenblütenextraktöls; sie stellen fest, daß in ihm ca. 15% Anthranilsäuremethylester vorkommen, ferner Spuren von Benzaldehyd, als Hauptbestandteil außerdem l-Linalool, sowie Linalylacetat, ein nikotinartig riechender basischer Körper, Phenyläthylalkohol, Geraniol, Phenyllessigsäurenitril, Indol, eine stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 159° , Jasmon und ein Sesquiterpenalkohol. Das l-Linalool wurde in einer Fraktion $Sdp_5 = 70-72^{\circ}$ charakterisiert; Eig.: $Sdp. = 197-198^{\circ}$, $d_{15} = 0,8735$, $\alpha_D = -9^{\circ} 8'$; mit Phenylisocyanat wurde das Phenylurethan vom Smp. 65° erhalten, durch Oxydation mit Chromsäure entstand Citral, schließlich trat beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Ameisensäure die für einige Terpenalkohole charakteristische Wasserabspaltung ein (vgl. auch B. 32, 778 und 2619).

Das süße Orangenblütenöl, auch Nérol Portugal oder süßes Pomeranzenblütenöl genannt, wird aus den Blüten der süßen Pomeranze gewonnen; dieses Öl wird sehr häufig verfälscht. THEULIER (Bl. III, 27 [1902], 278) untersuchte es näher, konstatierte einen Estergehalt von 6,35%, ein Paraffin vom Smp. 55° , einen Sdp. von $160-233^{\circ}$, er wies d-Kampfen, d-Limonen und -Linalool nach; letzteres wurde durch die Oxydation zu Citral, welches seinerseits die bei $198,5^{\circ}$ schmelzende Citryl- β -Naphthocinchoninsäure gab, identifiziert.

Es liegt ferner von UMNEY und BENNETT eine Untersuchung eines Öles vor (Pharm. Journ. 72 [1904], 217), welches wahrscheinlich aus den

Blättern und Blüten der bitteren Orange destilliert war; sie ergab l-Pinen und Dipenten, Linalool, Geraniol, Geranylacetat und ev. Terpeneol.

Die süße Pomeranze enthält in ihren Schalen ein Öl, in welchem von PARRY (Chem. und Drugg. 56 [1900], 462 und 722) Anthranilsäuremethylester, Citral, Linalool, Buttersäureester usw. aufgefunden wurden. In dem Laboratorium von SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 26) erfolgte eine recht ausführliche Untersuchung (vgl. auch STEPHAN, J. pr. II, 62, 523), welche ergab: Decylaldehyd, d-Linalool, d-Terpeneol, Nonylalkohol und veresterte Caprylsäure. WALLACH (A. 227 [1884], 289) hatte mindestens 90% d-Limonen nachgewiesen. Vgl. ferner die Arbeiten von VÖLCKEL (A. 39 [1841], 120), WRIGHT und PIESSE (Chem. N. 24 [1871], 147), SEMMLER (B. 24 [1891], 202), FLATAU und LABBÉ (Bl. III, 19 [1898], 361). STEPHAN gibt an, daß 96% Terpene, 1% sauerstoffhaltige Verbindungen und 3% wachsartiger Rückstand vorhanden sind, indem die sauerstoffhaltigen Verbindungen aus 5,7% n-Decylaldehyd, 8,5% Caprylsäureester, 7,0% Nonylalkohol, 39,4% d-Terpeneol und 39,4% d-Linalool bestehen. STEPHAN konnte den Nachweis des Linalools führen, indem er mit Phtalsäureanhydrid behandelte; Linalool läßt sich damit nicht verestern, er fraktionierte diese nicht veresterten Anteile. Es wurden folgende Daten erhalten: $d_{15} = 0,869$, Pol. $[\alpha]_{D_{20}} = +19^{\circ} 18'$, Sdp.₇₀₀ = 198–200°, Sdp.₁₂ = 86°, $n_{D_{20}} = 1,46438$. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstand Citral; als Beweis für die Anwesenheit der rechtsdrehenden Modifikation des Linalools wurde die Überführung mit konz. Ameisensäure in l-Terpeneol angesehen.

Gleichfalls zu den Rutaceen gehört das Genus *Xanthoxylum*; *X. alatum* Roxb. und *X. acanthopodium* D. C. liefern Früchte, die als Wartara-Früchte im Handel erscheinen. Letztere geben ein Öl, welches von SCH. u. Co. (SCH. 1900, I, 50) untersucht wurde; es ergab sich, daß es Dipenten und d-Linalool enthielt. In einer späteren Abhandlung (SCH. 1901, I, 62) konnte außerdem Zimtsäuremethylester als vorhanden angegeben werden. Das Linalool wurde durch fraktionierte Destillation nachgewiesen, es zeigte folgende Eigenschaften: $d = 0,868$, Pol. $+14^{\circ} 20'$, Sdp.₁₄ = 78°, die Identität mit d-Linalool wurde durch die Überführung in Citral und in l-Terpeneol bestätigt (J. pr. 58 [1898], 119).

Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. ist Gegenstand einer Untersuchung seitens BAKERS und SMITHS (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33 [1899], 163) gewesen; das Öl siedete hauptsächlich zwischen 165 und 255°. Es wurde l-Pinen nachgewiesen, wahrscheinlich ist auch Linalool zugegen.

Burseraceae.

Das mexikanische Linaloöl wird wahrscheinlich von *Bursera Delpchiana* Poiss. und wahrscheinlich auch von *Bursera Aloexylon* Engler geliefert. SEMMLER (B. 24 [1891], 207) stellte fest, daß das Öl hauptsächlich aus l-Linalool besteht. SCH. u. Co. (SCH. 1892, I, 24 und 1894, II, 35) fanden Methylheptenon und Geraniol (vgl. oben Lauraceae). Das Linalool

wird aus diesem Öl in sehr reinem Zustande durch fraktionierte Destillation erhalten, da es fast vollständig aus diesem Alkohol besteht. Das Linaloolöl kommt auch (vgl. SCH. 1904, II, 56) rechtsdrehend vor, es enthält in einem Falle mindestens 65% d-Linalool von folgenden Eigenschaften: $d_{15} = 0,8701$, $\alpha_D = +11^\circ 15'$, $n_{D_{20}} = 1,46209$. Das Phenylurethan schmolz bei 65° und drehte in 10%iger alkoholischer Lösung $+1^\circ 16'$, woraus ebenfalls folgt, daß d-Linalool vorliegt; ferner wurde durch Oxydation Citral erhalten.

Myrtaceae.

Einige Cajeputöle (*Melaleuca* spec. aus Südaustralien) untersuchten SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 100), wobei sie unter anderem ein Öl erhielten, welches folgende Eigenschaften zeigt: $d_{15} = 0,8854$, $\alpha_D = +9^\circ 7'$, besitzt sehr angenehm korianderähnlichen Geruch; wahrscheinlich enthält das Öl Linalool.

Umbelliferae.

Das Corianderöl (*Coriandrum sativum* L.) findet sich bereits im 16. Jahrhundert in den Spezereitaxen verschiedener Städte ausgeführt. HASSE (CRELLS Annal. 1785, I, 422), TROMMSDORFF (Ar. d. Pharm. 52 [1835], 114), KAWALIER (A. 84 [1852], 351 und J. pr. 58 [1853], 226) bringen einige Notizen über die Zusammensetzung des Öles. Die Analysen, die letzterer Forscher vom Hauptbestandteil gemacht hat, stimmen auf $C_{10}H_{18}O$. Zu demselben Resultat kommt GROSSER (B. 14 [1881], 2485). SEMMLER (B. 24, 206) und BARBIER (Bl. III, 9, 914) stellen die Beziehungen des rechtsdrehenden Coriandrols $C_{10}H_{18}O$ zum Linalool fest. Das d-Linalool (Coriandrol) wird durch fraktionierte Destillation aus dem Öl abgeschieden und zur Identifizierung in Citral übergeführt. Auch d-Pinen (SCH. 1892, I, 11) enthält das Corianderöl zu ca. 5%. Die Verbindung, welche den spezifischen Corianderölgeruch hervorruft, ist noch unbekannt.

Oleaceae.

Das Jasminblütenöl (*Jasminum grandiflorum* L.) wurde von VERLEY (C. r. 128 [1899], 314 und Bl. III, 21 [1899], 226) untersucht. HESSE und MÜLLER (B. 32 [1899], 565, 765 und 2619) konnten die Resultate dieses Forschers nicht bestätigen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß in dem ätherischen Jasminblütenöl 3,0% Jasmon $C_{11}H_{18}O$, 2,5% Indol C_8H_7N , 0,5% Anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_2N$, 65% Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$, 7,5% Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$, 6% Benzylalkohol C_7H_8O , 15,5% Linalool $C_{10}H_{18}O$ vorhanden sind. Die Anwesenheit des Linalools in der d-Modifikation wurde durch den Siedepunkt und durch die Überführung in l-Terpineol wahrscheinlich gemacht.

Labiatae.

Das Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) ist sowohl als französisches, als auch als englisches mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. SEMMLER und TIEMANN (B. 25 [1892], 1186) und gleichzeitig BERTRAM

und WALBAUM (J. pr. II, 45 [1892], 519) stellen die Anwesenheit von Linalool und Linalylacetat in diesem Öl fest, und zwar findet ersteres sich in seiner linksdrehenden Modifikation; es wurde durch fraktionierte Destillation abgeschieden und durch Oxydation in Citral übergeführt.

Im Spiköl (*Lavandula Spica* D. C.) war von BOUCHARDAT (C. r. 117 [1893], 1094) das Vorkommen von Geraniol wahrscheinlich gemacht worden. Außerdem fand sich d-Kampfen, d-Kampfer, d-Borneol, l-Linalool usw., ev. auch Terpeneol sowie die Ester dieser Alkohole. Das Linalool wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Geranylacetat übergeführt, Sdp. 198—199°, $\alpha_D = -16^\circ 44'$.

Salvia Sclarea L., der Muskateller Salbei, liefert in seinem frischen blühenden Kraut ein ätherisches Öl, welches nach der Verdunstung auffallend an Ambra erinnernd riecht (SCH. 1894, II, 38); Volumgew. $d = 0,928$, Pol. $= -24^\circ 1'$; riecht ausgesprochen lavendelartig und besitzt die hohe Verseifungszahl 144, woraus sich der Gehalt von 50,4% Linalylacetat berechnet. Außer diesem Vorkommen als Ester dürfte sich das Linalool auch in freiem Zustande in diesem Öl finden.

Das Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.) ist seit langer Zeit bekannt; im 16. Jahrhundert finden wir es in vielen Arzneibüchern aufgeführt. Das Thymol, auch Thymiankampfer genannt, wurde bereits 1719 von NAUMANN und 1754 von CARTHEUSER beobachtet; LALLEMAND (C. r. 37, 498) gab ihm im Jahre 1853 den Namen Thymol. Im Jahre 1894 (SCH. 1894, II, 57) konnten SCH. u. Co. nachweisen, daß sich in den um 200° siedenden Fraktionen wahrscheinlich Linalool befindet, da bei der Oxydation mit Chromsäure Citral erhalten wurde. LABBE (Bl. III, 19 [1898], 1009) fand ebenfalls Linalool und identifizierte es dadurch, daß er diesen Alkohol durch Invertierung in Geraniol überführte, letzteres durch das geranylphthalsäure Silber vom Smp. 133° charakterisierte.

Origanum smyrnaeum L. liefert ein Öl, welches Gegenstand der Untersuchung von seiten GILDEMEISTERS (Ar. 233 [1895], 182) war. Es wurde sehr viel Carvacrol gefunden, außerdem als wesentlicher Bestandteil l-Linalool, ferner Cymol. Das l-Linalool wurde durch fraktionierte Destillation erhalten, Sdp. 198—199°, $d = 0,870$, $\alpha_D = -15^\circ 56'$; bei der Oxydation ergab sich Citral, Smp. der Citryl- β -Naphthocinchoninsäure 198—199°.

Das Basilicumöl (*Ocimum Basilicum* L.) ist ebenfalls eins der am längsten bekannten Öle. Die Zusammensetzung dieses Öles scheint je nach der Herkunft etwas verschieden zu sein. Im französischen Basilicumöl fanden DUPONT und GUERLAIN (C. r. 124 [1897], 300 und Bl. III, 19 [1896], 151) als Hauptbestandteile: Methylchavicol und Linalool. Die Fraktion 195—200° macht 60% des Öles aus, $d_{15} = 0,8552$, $[\alpha]_D = -14^\circ 13'$, der Alkohol wird in Geraniol übergeführt, es liegt demnach l-Linalool vor. Im Réunion-Basilicumöl konnte kein Linalool nachgewiesen werden, dagegen machten BERTRAM und WALBAUM die Gegenwart dieses Alkohols im deutschen Basilicumöl wahrscheinlich (Ar. 235 [1897], 176); dagegen konnten sie im Réunion-Basilicumöl kein Linalool konstatieren.

Das Krauseminzöl wird vorzüglich in Deutschland, Rußland und Amerika gewonnen. *Mentha crispa* L., *M. aquatica* L., *M. viridis* L. und *M. silvestris* L. liefern ätherische Öle, welche auch teilweise den Namen Grünminzöl usw. führen. Inwieweit diese Pflanzen Spezies oder Varietäten sind, wird an anderer Stelle erörtert werden. Ein wichtiger Bestandteil dieser Öle ist das Carvon, und zwar findet es sich in ihnen in der linksdrehenden Modifikation; vgl. die Arbeiten von KANE (A. 32 [1839], 286), ferner GLADSTONE (Soc. 25 [1872], 1 bzw. J. 1872, 816), ferner FLÜCKIGER (B. 9 [1876], 473), BEYER (Ar. 221 [1883], 283), KREMERS und SCHREINER (Pharm. Rev. 14 [1896], 244). Nach POWER enthält das Öl außerdem l-Limonen und wahrscheinlich l-Pinen. Das russische Krauseminzöl unterscheidet sich von dem deutschen und amerikanischen durch ein niedriges spezifisches Gewicht und durch geringe optische Drehung; es wurde wissenschaftlich im Jahre 1898 untersucht (Sch. 1898, I, 28). Es konnte festgestellt werden, daß das Öl 5–10% l-Carvon, 50–60% l-Linalool, 20% Cineol und l-Limonen enthält. Zur Isolierung der einzelnen Bestandteile wurde fraktioniert destilliert und schließlich eine Fraktion vom Sdp.₁₄ = 90–94° erhalten; Siedepunkt bei gew. Druck = 196–200°, Pol. bei 17° = –17° 37'. Zum Nachweis des Linalools wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und das entstandene Citral durch die bei 197° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure charakterisiert.

Rubiaceae.

Die Gattung *Gardenia* liefert ein sehr angenehm riechendes Öl, das gewöhnlich nach dem Mazerationsverfahren gewonnen wird. E. PARONE (Boll. Chim. Farm. 41, 489 bzw. C. 1902, II, 703) untersuchte dieses Öl, welches nach seinen Angaben folgende Eigenschaften besitzt: $d_{20,5} = 1,009$, Pol. $[\alpha]_D = +1,470$ (20° Temp. und 50 mm Rohr). Zu sieden beginnt das Öl bei 204°; bei einem Druck von 12–15 mm geht es zwischen 84 und 150° über; es wurden in dem Öl nachgewiesen: Benzylacetat, Styrolylacetat ($C_6H_5CH \cdot CH_3$), Linalool, Linalylacetat, Terpeneol und Anthranilsäure-

$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{methylester. —} \end{array}$

Aus diesem Vorkommen des Linalools in der Natur ergibt sich einmal, daß sich hauptsächlich die l-Modifikation in den ätherischen Ölen findet, daß dagegen d-Linalool weniger vertreten ist, indem wir letztere Form im Corianderöl, süßen Pomeranzenöl, süßen Orangenblütenöl, kanadischen Schlangenzwurzöl, Wartaraöl und auch in einigen Linaloölen antreffen; jedoch ist in Betracht zu ziehen, daß auch bei den übrigen Vorkommen des Linalools wahrscheinlich viel racemische Form vorhanden ist, da das Drehungsvermögen stark wechselt. Oft hat man sich gescheut die Identität einiger hier in Betracht kommender Alkohole mit dem Linalool auszusprechen, weil besonders der Geruch verschieden war, so z. B. beim Corianderöl, doch hat das Linalool die Eigenschaft, daß sein Geruch durch geringe Beimengungen verändert wird.

Der Hauptlieferant des Linalools dürfte nach wie vor das Linaloöl selbst sein, während dieser Alkohol in den meisten anderen Ölen mehr oder weniger zurücktritt; sehr reich an Linalool sahen wir das russische Krauseminzöl und das Corianderöl, während im Lavendel- und Bergamottöl besonders das Acetat des Linalools in den Vordergrund tritt.

Physik. Eig. des Linalools. Bei den Angaben der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Linalools ist es wichtig, sich zu vergegenwärtigen, daß wir es immer mit einem Beobachtungsmaterial zu tun haben, welches nur durch fraktionierte Destillation gereinigt werden konnte; allenfalls geschah die Darstellung aus dem Acetat, welches sich seinerseits in verhältnismäßig reinem Zustande aus ätherischen Ölen gewinnen läßt, während es durch Synthese schwierig rein erhalten werden kann.

MORIN (C. r. 92, 998 bzw. J. 1881, 1026) gibt an: Sdp. 198°, $d_{15} = 0,868$, Pol. -19° (Licariöl).

SEMMLER (B. 24 [1891], 207) findet (mexikanisches Linaloöl als Ausgangsmaterial): $d_{20} = 0,8702$, $n_D = 1,4695$, Pol. links, M.R. = 49,33, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\bar{r} = 48,94$. Derselbe Forscher gibt daselbst für Coriandrol an: $d_{20} = 0,8679$, $n_{D_{20}} = 1,4652$, Pol. rechts, M.R. = 49,07, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\bar{r} = 48,94$. GROSSER findet für das Corianderöl (B. 14 [1881], 2486): $n_D = 1,464$, $d_{15} = 0,8719$. SEMMLER und TIEMANN (B. 25 [1892], 1183) ermitteln für Linalool aus Bergamottöl $d_{20} = 0,8712$, Pol. $-8^\circ 50'$, $n_D = 1,4641$; für Linalool aus Lavendelöl: $d_{20} = 0,8672$, $n_D = 1,4651$, Pol. $-9^\circ 10'$.

In demselben Jahre finden BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590) für Linalool aus Lavendelöl Sdp. = 197–199°, $d_{15} = 0,8725$, $n_D = 1,4640$, Pol. $-10^\circ 35'$; für Bergamottlinalool Sdp. = 197–199°, $d_{15} = 0,872$, $n_D = 1,4629$, Pol. -16° . Dieselben Forscher geben für ein Linalool aus mexikanischem Linaloöl an: Sdp. 197–200°, $d_{15} = 0,877$, $n_D = 1,4630$, Pol. -2° .

BARBIER (C. r. 114 [1892], 674 und C. 1892, I, 714) findet für Licari-linalool: Sdp. = 199–200°, $d_0 = 0,8819$, $d_{15} = 0,8662$, $[\alpha]_D = -18^\circ 21'$, $n_r = 1,4635$.

BARBIER (Bl. III, 9 [1893], 914) ermittelt folgende Daten für das Coriandrol (d-Linalool): Sdp.₁₅ = 93–94°, $d_0 = 0,8820$, $n_{045} = 1,4641$ und $n_{452,6} = 1,4781$, $[\alpha]_D = +15^\circ 1'$.

REYCHLER (Bl. III, 11 [1894], 407, 576 und 1045) fand für Linalool aus Ylang-Ylangöl: Sdp. 196–198°, $d_{20} = 0,874$, $\alpha_D = -16^\circ 25'$.

TIEMANN (B. 31, [1898], 834) gibt für besonders gereinigtes Linalool an: Sdp.₁₄ = 86–87°, $d_{20} = 0,8662$, $n_D = 1,46108$, $[\alpha]_D = -19^\circ 37'$.

HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 493) finden für Linalool aus Orangenblütenöl: Sdp.₇₃₈ = 197–197,7°, Sdp.₂₅ = 97–98°, $d_{15} = 0,865$ –0,866.

Für Linalool aus Neroliöl liegen Daten von SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 54) vor (Orangenblütenextraktöl): Sdp. = 197–198°, $d_{15} = 0,8735$, $\alpha_D = -9^\circ 8'$.

SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 51) können aus dem Réuniongeraniumöl ein Linalool mit folgenden Eigenschaften isolieren: Sdp.₅ = 68–70°, Sdp.₇₆₀ = 198–200°, $d_{15} = 0,872$, $n_{D_{20}} = 1,4619$, $\alpha_D = -1^\circ 40'$.

Gelegentlich der Untersuchung des süßen Pomeranzenöls fanden SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 27) für das Linalool dieser Herkunft: $d_{15} = 0,869$, Pol. bei $20^{\circ} = +16^{\circ} 55'$, $n_{D_{20}} = 1,46219$, Sdp.₇₆₀ = 198—200°, Sdp.₁₂ = 86°.

Ebenfalls für d-Linalool, jedoch aus kanadischem Schlangenzwurzöl, fand POWER (Soc. 81 [1902], 59): Sdp.₇₆₀ = 198—202°, $d_{15} = 0,8711$, $\alpha_D = +10^{\circ} 48'$ (100 mm Rohr), $[\alpha]_D = +12^{\circ} 4'$.

Ferner finden wir für ein Linalool aus mexikanischem Linalool (SCH. 1902, II, 67): Sdp.₀ = 81,5—82°, bei gew. Druck 196—199°, $d = 0,8715$, Pol. = $-14^{\circ} 7'$.

Linalool aus Rosenöl ergab (SCH. 1900, II, 57): Sdp.₇₅₀ = 197 bis 200°, $d_{15} = 0,871$, Pol. = $-7^{\circ} 30'$ bei 22° .

Für das Linalool, gewonnen aus Geraniol durch Erhitzen mit Wasser auf 200° , erhielten SCH. u. Co. (SCH. 1898, I, 25): Sdp.₇₅₀ = 198—200°, Sdp.₁₀ = 80—81°, $d_{15} = 0,877$.

GILDEMEISTER gibt für d-Linalool an (Ar. 233 [1895], 179): Sdp.₁₂ = 85—86°, $d_{17,5} = 0,8726$, $n_D = 1,46455$.

Derselbe Forscher findet für Linalool aus Limettöl (Ar. 233, 179): Sdp.₁₃ = 88,3—89,5°, $d_{15} = 0,870$, $[\alpha]_D = -20^{\circ} 7'$; $n_{D_{15}} = 1,4662$.

STEPHAN (J. pr. II, 62 [1900], 523) findet für Linalool aus dem süßen Pomeranzenschalenöl: Sdp. = 198—200°, Sdp.₁₂ = 86°, $n_{D_{15}} = 1,46438$, Pol. $[\alpha]_D = +19^{\circ} 18'$.

STEPHAN (J. pr. II, 58 [1898], 110) gibt für Linalool an: $d_{15} = 0,870$ bis $0,875$, Pol. bis -17° , $n_{D_{20}} = 1,4630$ — $1,4690$, Sdp.₇₆₀ = 197—199°, Sdp.₁₀ = 85—87°.

Derselbe Forscher wandelt Geraniol in Linalool durch das geranylphtalestersaure Natrium hindurch um; es ergibt sich für dieses Linalool: $d_{15} = 0,870$, $\alpha_D = \pm 0$, Sdp.₇₆₀ = 197—199°, Sdp.₁₅ = 89—91°, $n_{D_{20}} = 1,46270$.

Schließlich seien die Daten für Coriandrol erwähnt, welche SCHMIDT (B. 31 [1898], 834) festgestellt hat: Sdp.₁₂ = 85—86°, $d_{17,5} = 0,8726$, $n_D = 1,46455$, M. R. gef. 48,78, ber. für $C_{10}H_{16}O^F = 48,86$, Pol. im 1 dm-Rohr = $+11^{\circ} 36'$ und $[\alpha]_D = +13^{\circ} 19'$. — SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 68) erhielten für d-Linalool (Coriandrol) $d = 0,8687$, Pol. $+12^{\circ} 51'$.

Aus allen diesen Daten sehen wir, daß der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei ca. 198° liegt, das Volumgewicht $d_{20} = 0,867$, der Brechungsexponent $n_D =$ ca. 1,463 beträgt, die Polarisation je nach dem Ausgangsmaterial in der Drehungsrichtung verschiedene Werte ergibt; i-Linalool ist aus ätherischen Ölen bisher nicht abgeschieden worden, dagegen sehr schwach links- oder rechtsdrehendes. Je nachdem nun die eine oder andere Modifikation vorliegt, wird die Drehung nach links oder rechts stärker sein. Die stärkste Drehung nach links ist mit $[\alpha]_D = -20^{\circ} 7'$ beim Limettöl beobachtet worden; demnach müßte auch im Corianderöl noch racemisches Linalool vorhanden sein, da Linalool nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt und die Rechtsdrehung nur zu $[\alpha]_D = +19^{\circ} 18'$ beobachtet ist (STEPHAN, J. pr. II, 62 [1900], 523).

Von sonstigen physikalischen Eigenschaften liegen Angaben über Oberflächenspannung und Viscosität von JEANCARD und SATIE vor (Bl. III, 25 [1901], 521).

Das kryoskopische Verhalten ist eingehend von W. BILTZ (Ph. Ch. 27, 541) studiert worden. Die von diesem Forscher bei Molekulargewichtsbestimmungen gefundene Kurve zeigte bei zunehmender Konzentration dasselbe schwache Ansteigen, wie für sonstige tertiäre Alkohole beobachtet worden ist, so daß auch dieses physikalische Verhalten des Linalools für dessen tertiäre, vor allen Dingen nicht primäre Natur, spricht.

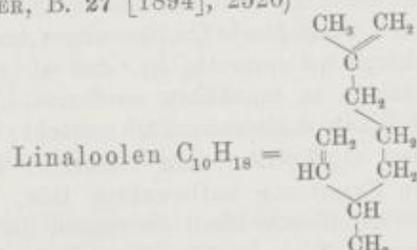
Vergleichen wir die physikalischen Daten des Linalools mit denen anderer Alkohole $C_{10}H_{18}O$, so erkennen wir, daß es von allen bekannten Alkoholen dieser Art den niedrigsten Siedepunkt und das niedrigste spezifische Gewicht aufweist. Mit diesen physikalischen Daten steht nun das ganze chemische Verhalten im Einklang, vor allen Dingen auch mit einer Formel, wie sie von TIEMANN und SEMMLER für das Linalool als doppelt ungesättigten, tertiären Alkohol angenommen wurde.

Physiol. Eig. des Linalools. In physiologischer Hinsicht ist sein Geruch eigentümlich und mit keinem anderen zu verwechseln; sowohl die rechts-, als auch die linksdrehende und razemische Form dürften sich im Geruch nicht unterscheiden; am meisten klingt der Geruch an Geraniol an, so daß vielleicht davon die Bezeichnung des Holzes, aus dem ein Linaloöl gewonnen wird, als „Bois de rose mâle“ und „Bois de rose femelle“ herrührt.

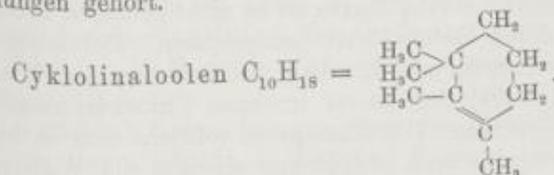
Chem. Eig. des Linalools. Wie erwähnt wurde, steht das Linalool in vielen Beziehungen dem Geraniol nahe; nichtsdestoweniger können wir, wenn wir einen Vergleich zwischen den chemischen Eigenschaften beider Moleküle ziehen, den Unterschied feststellen, daß das Linalool sich in den meisten Fällen chemischen Reagentien gegenüber empfindlicher, d. h. reaktionsfähiger zeigt, wie das Geraniol. Dies kann schon daraus erkannt werden, daß die entstehenden Reaktionsprodukte wenig stabil sind, auch wenig Neigung zur Kristallisation zeigen, indem das primär entstehende Produkt sofort Umlagerungen erleidet. Nichtsdestoweniger ist es gelungen schließlich zu Endprodukten zu gelangen, welche sich chemisch als stabil erweisen.

Reduzierenden Agentien gegenüber war das Geraniol ziemlich beständig; im Gegensatz hierzu gelingt es, das Linalool mit naszierendem Wasserstoff so in Reaktion zu bringen, daß gut faßbare Reduktionsprodukte entstehen. Hierbei zeigen sich nun nicht die doppelten Bindungen reduzierbar — dieselben sind also ebenso beständig, wie die beiden doppelten Bindungen im Geraniol —, sondern es ist der Sauerstoff der Alkoholgruppe, welcher eigentümlicherweise durch naszierenden Wasserstoff ganz abgespalten werden kann. Diese Reduktion läßt sich sowohl durch naszierenden Wasserstoff in saurer Lösung, als auch durch solchen in alkalischen Medien vollführen. Der erstere Fall ist jedoch nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei leicht Umlagerungen statthaben können. Am besten entziehen wir dem Linalool den Sauerstoff, wenn wir es mit Natrium und Äthyl- bzw. Amylalkohol reduzieren, oder noch besser, indem wir

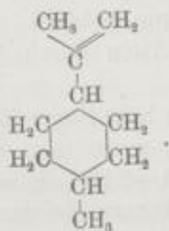
das Linalool im Einschmelzrohr mit Zinkstaub $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden auf 220 bis 230° erhitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf abgetrieben und schließlich über Kalium im Vakuum rektifiziert. — Auch durch Einwirkung von Na auf Linalool (vgl. TIEMANN und SEMMLER, B. 31 [1898], 835) läßt sich der Kohlenwasserstoff gewinnen. — Man erhält auf diese Weise das (vgl. SEMMLER, B. 27 [1894], 2520)



Sdp. = 165—168°, $d_{20} = 0,7882$, $n_D = 1,455$; hieraus berechnet sich eine Molekularrefraktion, welche übereinstimmt mit derjenigen für $C_{10}H_{18}$, so daß dieser Kohlenwasserstoff wie das Linalool zu den olefinischen Verbindungen gehört.



Genau so wie das Geraniol und seine Derivate sich zu cyclischen Verbindungen invertieren lassen, findet eine Umlagerung auch beim Linaloolen statt, wenn man es mit konzentrierter Schwefelsäure ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln erwärmt; alsdann wird mit Wasserdampf abgetrieben, schließlich über Natrium rektifiziert; Sdp. 165—167°, $d_{17} = 0,8112$, $n_D = 1,4602$. Aus diesen Daten berechnet sich eine Molekularrefraktion, welche mit derjenigen eines cyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ übereinstimmt. Es soll jedoch hierbei erwähnt werden, daß die Invertierung des Linaloolens nicht nur in dem Sinne der Cyklogeraniolreihe vor sich geht, sondern daß sie auch analog der anderen Invertierung, wie wir sie in diesen ganzen Reihen haben, verläuft, nämlich in der Weise, daß hydrierte Cymole entstehen, daß also der Ringschluß zwischen zwei anderen Kohlenstoffatomen statthat. Genau so wie aus dem Linalool und Geraniol auch Terpeneol entstehen kann, enthält das Rohcyklolinaloolen wahrscheinlich auch das Dihydrolimonen von folgender Konstitution:

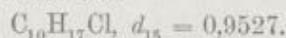


Außerdem scheinen bei dieser Invertierung noch die zugehörigen Alkohole zu entstehen.

Gegenüber den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren reagiert das Linalool in doppelter Weise, indem sich sowohl genannte Reagentien anlagern, als auch die OH-Gruppe durch Halogen ersetzt werden kann. Nach früheren Erörterungen ist es nunmehr aber klar, daß bei diesen Reaktionen weitgehende Umlagerungen stattfinden können, so daß schon von vornherein zu vermuten ist, daß wir es nicht mit einheitlichen Reaktionsprodukten zu tun haben werden. — Lassen wir Brom auf in Eisessig gelöstes Linalool einwirken, so entsteht

Tetrabromlinalool $C_{10}H_{18}OBr_4$, ein schweres, dickflüssiges Öl, welches sich nicht ohne Zersetzung aufbewahren läßt, sondern alsbald Ströme von Halogenwasserstoff entwickelt (SEMMLER, B. 24 [1891], 207 und BERTRAM und WALBAUM, J. pr. II, 45 [1892], 597). BARBIER (Bl. III, 9 [1893], 914) läßt Brom auf Coriandrol einwirken: er erhält eine Verbindung $C_{10}H_{18}OBr_4$; bei der Behandlung dieses Bromids mit Silberoxyd entsteht ein mehratomiger Alkohol. —

Auch bei den Halogenwasserstoffsäuren ist es nicht gelungen Produkte zu erhalten, die sich durch Beständigkeit auszeichnen. Besonders hat man versucht Chlorwasserstoff mit Linalool in Reaktion zu bringen. GROSSER (B. 14 [1881], 2494) ließ zuerst trocknen Chlorwasserstoff auf d-Linalool (Coriandrol) einwirken. Die Absorption vollzieht sich so heftig, daß sehr stark gekühlt werden muß, gleichzeitig scheidet sich Wasser ab. Es bildet sich



In gleicher Weise ließ GROSSER Jodwasserstoff einwirken. Unter sehr starker Abkühlung gelang es eine Verbindung

$C_{10}H_{17}J$, auf welche Zusammensetzung die Analyse hindeutete, zu erhalten. Aus diesem Jodwasserstoff-Anlagerungsprodukt wurde durch Erhitzen eine Flüssigkeit erhalten, in welcher

Cymol $C_{10}H_{14}$ nachgewiesen wurde, charakterisiert durch das cymolsulfosaure Baryum. —

BARBIER (C. r. 114 [1892], 674 und C. 1892, I, 714) läßt ebenfalls auf l-Linalool (Licareol) trockne Salzsäure einwirken. Im Gegensatz zu GROSSER gelingt es ihm hierbei, wahrscheinlich durch längeres Einleiten von HCl, ein Produkt von folgenden Eigenschaften zu erhalten:

$C_{10}H_{18}Cl_2$, Sdp.₃₉ = 155—157°, $d_0 = 1,0447$, $d_{19,5} = 1,0246$, $n_D = 1,4789$, $n_D = 1,4926$; $\lambda_D = 645$, $\lambda_D = 452,6$; dieses Chlorhydrat wurde mit Eisessig und essigsäurem Natron gekocht; während dieser Reaktion wird HCl abgespalten und ein Cl-Atom durch den Acetylrest ersetzt, so daß entsteht

$C_{10}H_{17}OCOCH_3$. BARBIER hält diesen Körper für identisch mit jenem Acetat, welches gebildet wird, wenn man den Alkohol direkt mit Essigsäureanhydrid kocht: Sdp. 241—243°, $d_0 = 0,9298$. Bei dieser Behandlung des Dichlorhydrats erhält man gleichzeitig

den Äther ($C_{10}H_{17}O$), Sdp. = 320° , als farblose, zähe Flüssigkeit; (über den Methyl- und Äthyläther vgl. BARBIER, Bl. III, 9 [1893], 805, welcher dieselben aus Linaloolat + Jodalkyl herstellt;) außerdem

$C_{10}H_{16}$ (Licaren), Sdp. = $176-178^{\circ}$; derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich unter anderm bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool und enthält zwei doppelte Bindungen. Wie erwähnt, stellt BARBIER dar den Linalylmethyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}OCH_3$, Sdp. $189-192^{\circ}$ und den Linalyläthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_2H_5$, Sdp. 210° , dieser Äther sei schwer vom Linalool zu trennen.

Linalylallyläther $C_{13}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_3H_5$ gewinnen HALLER und MARCH (C. r. 138 [1904], 1665) aus Jodallyl und Natriumlinaloolat in Toluollösung.

Auch MORIN läßt Salzsäure auf Linalool einwirken (B. 14 [1881], Ref. 1290 und B. 15 [1882], Ref. 1088). Läßt man nach ihm Linalool mit Salzsäure unter bisweiligem Schütteln einen Monat lang im Sonnenlicht stehen, so erhält man das

Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, welches man durch Destillation im Vakuum rein erhalten kann; $d_{10} = 1,069$, optisch indifferent, nicht unzersetzt destillierbar, liefert über Kalk destilliert das

Licaren $C_{10}H_{16}$, Sdp. $168-172^{\circ}$, $d_{18} = 0,835$, optisch inaktiv, leicht polymerisierbar.

Schließlich liegen Arbeiten über die Einwirkung von HCl auf Linalool von MORIN (Bl. III, 7, 396) und BARBIER (Bl. III, 9, 805) vor; diese enthalten im wesentlichen das bereits Mitgeteilte.

BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45 [1892], 597) lassen ebenfalls Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff auf Linalool einwirken; dabei wird Wasserabspaltung beobachtet. Das mit HCl gebildete Produkt wird im Vakuum destilliert, es entsteht nach mehrmaligem Destillieren

$C_{10}H_{18}Cl_2$, Sdp.₁₁ = $118-125^{\circ}$, die Analyse deutet auf diese Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ hin. Mit Silberacetat entsteht ein dickflüssiges Acetat, mit alkoholischer Kalilauge ein Öl, welches im Geruch an Geraniol und Linalool erinnert.

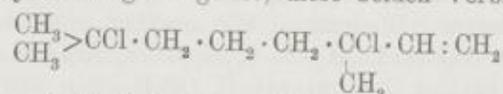
Gleiche Einwirkungsprodukte wie aus Linalool erhielt auch BARBIER, als er Salzsäure mit Coriandrol in Reaktion brachte (Bl. III, 9 [1893], 915); es entsteht dabei eine Verbindung

$C_{10}H_{18}Cl_2$, Sdp.₁₇ = $133-135^{\circ}$, $d_0 = 1,0445$, $n_{D_{45}} = 1,4793$ und $n_{D_{52,0}} = 1,4928$, optisch inaktiv; beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat wird die Salzsäure fast vollständig abgespalten, so daß entsteht der Kohlenwasserstoff

$C_{10}H_{16}$, Sdp. $177-179^{\circ}$; gibt mit Brom das Tetrabromid vom Smp. 123 bis 124° , es liegt demnach i-Limonen vor.

Aus allen diesen Umsetzungen bei der Einwirkung von Salzsäure geht hervor, daß als Endreaktionsprodukt aus dem Linalool ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ entsteht, welches sich als ein sehr reaktionsfähiger Körper gegenüber Salzsäure abspaltenden bzw. mit Chlor in Wechselwirkung tretenden Reagentien erweist. Aus den sonstigen Umsetzungen

des Linalools, aus der leichten Invertierbarkeit zu cyklischen Verbindungen, namentlich durch saure Einwirkungsmittel, müssen wir schließen, daß dieses Dichlorhydrat im wesentlichen aus zwei Verbindungen besteht, abgesehen davon, daß, wie alle Analysen und auch die physikalischen Daten zeigen, ein Monochlorhydrat beigemischt ist; diese beiden Verbindungen sind:



und das Limonendichlorhydrat, so daß wir mit letzterem bereits in der cyklischen Reihe sind. Außerdem ist nicht ausgeschlossen, daß das dem Geraniol entsprechende Dichlorhydrat ebenfalls entsteht. Daß aber das Limonendichlorhydrat das hauptsächlichste Produkt ist, erhellt aus den Umsetzungsprodukten der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ bei der Einwirkung von Natriumacetat bzw. alkoholischer Kalilauge, indem hierbei als vorherrschendes Reaktionsprodukt *i*-Limonen entsteht. Aber auch die optische Inaktivität des Dichlorhydrats, welche von allen Chemikern betont wird, läßt hauptsächlich auf das *i*-Limonendichlorhydrat schließen. Es würde demnach bei der Behandlung des Linalools mit Salzsäure eine ähnliche Invertierung statthaben wie bei der Behandlung mit organischen Säuren bzw. deren Anhydriden, wobei hauptsächlich das cyklische Terpeneol, der zum Limonen gehörige Alkohol, entsteht.

Gegen den Sauerstoff der Luft ist das Linalool einigermaßen beständig, so daß es sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren läßt; wenigstens scheint hierbei der Sauerstoff der Luft nicht einzuwirken, sondern viel eher tritt eine Wasserabspaltung, wenn auch nur in geringem Maße, ein. Diese Wasserabspaltung und Wasseranlagerung vollzieht sich beim Linalool in sehr leichter Weise. GROSSER (B. 14 [1881], 2490) erhitzte *d*-Linalool (Coriandrol) im Einschmelzrohr 48 Stunden lang auf 200° . Bereits nach kurzer Einwirkung konnte er die Abscheidung von Wasser wahrnehmen. Nach beendeter Reaktion erhielt er:

Kohlenwasserstoffe, welche von $164\text{--}360^\circ$ siedeten; sie hatten die Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Zweifellos war demnach bei dieser Reaktion Wasser abgespalten, worden, das primär entstandene Produkt $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ hatte sich jedoch bei weiterer Einwirkung der Temperatur polymerisiert. Daß die Wasserabspaltung aus dem Linalool leicht vor sich geht, läßt sich bereits daran erkennen, daß beim Kochen am Rückflußkühler allmählich Wasserabscheidung eintritt.

Setzt man zum Linalool ein Reagens hinzu, welches Wasser bindet, so geht die Wasserabtrennung natürlich noch viel leichter vor sich. MORIN (C. r. 94, 733 und B. 15 [1882], 1088) läßt auf Linalool Chlorzink einwirken. Hierbei findet zunächst Wasserabspaltung statt, indem wahrscheinlich ein olefinisches Terpen entsteht, welches sich jedoch sehr leicht polymerisiert.

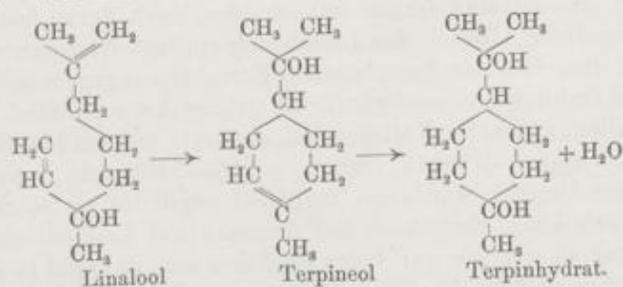
BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 601) lassen ebenfalls mit Linalool wasserentziehende Mittel, KHSO_4 , verdünnte Schwefelsäure usw., reagieren. Sehr glatte Resultate erhielten sie bei der Anwendung von konz. Ameisen-

säure (spez. Gew. 1,22), wenn sie das Linalool mit ihr mischten und auf 30° erwärmten. Die Temperatur steigt von selbst auf 60° und die Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten, von denen die obere abgehoben und mit Wasserdämpfen destilliert wird. Nach wiederholter Fraktionierung wurden zwei Fraktionen erhalten, 177—180° (Hauptmenge) und 180—182°. In der ersteren wurde nachgewiesen:

Terpinen $C_{10}H_{18}$, charakterisiert durch das Nitrit vom Smp. 155°, in der zweiten:

Dipenten $C_{10}H_{16}$, identifiziert durch das Dipententetrabromid vom Smp. 125°. Auch bei dieser Wasserabspaltung findet bedeutende Polymerisation statt.

Ferner beruht ebenfalls auf einer Wasserabspaltung die Reaktion von TIEMANN und SCHMIDT (B. 28 [1895], 2137), welche 1 Teil l- oder d-Linalool mit 20 Teilen 5%iger Schwefelsäure mehrere Tage schüttelten; hierbei setzt sich das Linalool fast glatt in Terpinhydrat um, so daß zweifellos eine Wasseranlagerung, alsdann eine Abspaltung statthat. Analog anderen wasseranlagernden und -entziehenden Mitteln, bei denen diese Reaktionen besser verfolgt werden können, geht die Reaktion jedenfalls so vor sich, daß gleichzeitig bei der Anlagerung von Wasser Ringschluß statthat, momentan aber tritt auch Wasserabspaltung im Ringe ein, so daß hierbei zunächst Terpeneol entsteht, aus welchem alsdann das Terpinhydrat gebildet wird. Wir haben demnach folgende Umsetzung:



BARBIER (C. r. 114 [1892], 674) läßt auf das Linalool Essigsäureanhydrid einwirken. Bei der Darstellung des Acetats werden wir ausführlich auf diese Reaktion zurückkommen; er erhält bei derselben nach seiner Meinung hauptsächlich zwei Produkte, einmal Kohlenwasserstoffe, alsdann ein Acetat, dessen Alkohol er als Licarhodol bezeichnet. In späterer Zeit ist nachgewiesen worden, daß hierbei ein Gemisch von Geraniol und Terpeneol entsteht. Wir haben es demnach auch bei dieser Reaktion mit einer Wasseranlagerung und -abspaltung zu tun. Einmal lagert sich ein Molekül Wasser an die neben der tertiären Alkoholgruppe befindliche doppelte Bindung an, indem gleichzeitig Wasserabspaltung eintritt, so daß hierbei Geraniol gebildet wird, andererseits haben wir den Übergang in Terpeneol genau so, wie wir es soeben für die Umwandlung des Linalools in Terpinhydrat gezeigt haben. Aus dem gebildeten Terpeneol spaltet sich alsdann Wasser ab und i-Limonen tritt auf.

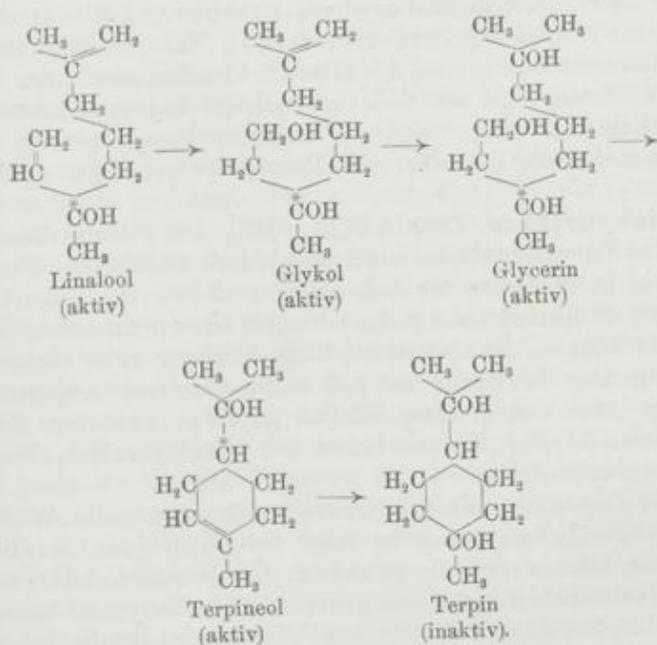
Dieses Verhalten des Linalools Essigsäureanhydrid gegenüber bewirkt, wie BOUCHARDAT (C. r. 116, 1253) und BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 49 [1894], 185) nachgewiesen haben, Bildung von Geraniol, während bei der Behandlung mit Ameisensäure von denselben Forschern Dipenten und Terpinen nachgewiesen wurde. Beim Schütteln mit 5% iger Schwefelsäure erhielten TIEMANN und SCHMIDT (B. 28 [1895], 2137) Terpinhydrat. Wir haben nun ferner eine interessante ältere Beobachtung von MORIN (B. 15 [1882], 1088), nach welcher, wenn man Linalool mit Alkohol und Salpetersäure längere Zeit zusammen stehen läßt, sich die Flüssigkeit trübt und man schließlich ein in Wasser unlösliches Öl erhält, welches rechtsdrehend ist, während das angewandte Linalool links dreht. Später fand BARBIER, daß bei der Behandlung des l-Linalools mit Essigsäureanhydrid ebenfalls ein rechtsdrehender Alkohol entsteht, während sich bei Anwendung von d-Linalool (Coriandrol) (Bl. III, 9 [1893], 914) ein linksdrehender Alkohol bildet, den er l-Licarhodol nannte. Auch nach dem BERTRAMSchen Verfahren durch Einwirkung einer organischen Säure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure entsteht ein entgegengesetzt drehender Alkohol.

Mit der weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse hat sich STEPHAN (J. pr. II, 58 [1898], 109) beschäftigt. Zunächst sei die Behandlung des Linalools mit Essigsäureanhydrid besprochen; nachdem BARBIER diese Reaktion zuerst angewendet und BOUCHARDAT, BERTRAM und GILDEMEISTER Geraniol nachgewiesen hatten, hielten BARBIER und LÉSER (Bl. III, 17 [1897], 591), obwohl sie Geraniol zugestanden, noch daran fest, daß trotzdem ein besonderer Alkohol, das Licarhodol, vorliegt. STEPHAN verfuhr nun genau nach dem von den französischen Forschern angegebenen Verfahren, verseifte und fraktionierte wiederholt. Es gelang ihm schließlich eine Fraktion zu erhalten, welche im Kältegemisch erstarrte und bei 33—35° schmolz, $d_{15} = 0,936$, $[\alpha]_{D_{20}} = +16^{\circ}12'$, $Sdp_{760} = 216-218^{\circ}$, $Sdp_{10} = 103-104^{\circ}$. Durch weitere Derivate wurde das Terpeneol zweifellos als solches charakterisiert. Auch konz. Essigsäure ließ STEPHAN auf Linalool einwirken, in der Kälte trat so gut wie gar keine Reaktion ein, während in der Wärme im wesentlichen genau dieselben Reaktionsprodukte auftraten, wie mit Essigsäureanhydrid. Das Verhalten von konz. Ameisensäure dem Linalool gegenüber gestaltete sich etwas anders. Mischt man beide Reagentien miteinander, so erwärmt sich das Ganze von selbst bis auf ca. 70° und es scheiden sich auf der Oberfläche Terpene ab, und zwar Dipenten und Terpinen. Kühlt man jedoch und läßt die Temperatur nicht über +20° steigen, so findet nur geringe Abscheidung eines Terpens statt und es entstehen bis 50% d-Terpeneol. Auch die Behandlung des Linalools nach dem BERTRAMSchen Verfahren studierte STEPHAN, wobei er ebenfalls Terpeneol- und Geraniolbildung feststellen konnte; in gleicher Weise lagerte sich Linalylacetat um. Ferner konnte er noch konstatieren, daß mit d-Linalool (Coriandrol) dieselben Reaktionen eintraten, nur entstand alsdann l-Terpeneol. Außer dem Geraniol und Terpeneol bilden sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid usw. Terpene, unter denen zweifellos auch olefinische Terpene vorhanden sind; ein genaueres

Studium derselben steht noch aus, zumal der Beweis ihrer ev. Identität mit Myrcen.

Es muß dahingestellt bleiben, inwieweit eine Umlagerung von l-Linalool in d-Linalool und v. v. bei der Behandlung des Linalools mit Essigsäureanhydrid statthaben kann (vgl. TIEMANN, B. 31 [1898], 835).

Fassen wir die Wasseranlagerungsreaktionen des Linalools zusammen, so ist zu konstatieren, daß es bisher nicht gelungen ist, das primär entstehende Glykol oder Glycerin zu fassen, sondern entweder bildet das Glykol unter sofortiger Wasserabspaltung Geraniol, oder das Glycerin spaltet sofort zwei Moleküle Wasser ab und geht in Terpeneol über. Aus dem letzteren entsteht alsdann entweder unter erneuter Wasseranlagerung Terpin bzw. Terpinhydrat, oder unter Wasserabspaltung Limonen bzw. wahrscheinlich durch das Terpinolen hindurch das Terpinen. Daß aus dem Linalool nach der Glycerinbildung gleichzeitig eine Wasseranlagerung und Wasserabspaltung statthaben muß, geht daraus hervor, daß das Terpeneol optisch aktiv ist, so daß demnach nicht primär aus dem Glycerin Ringschluß allein, also Terpinbildung, statthaben kann; ebenso kann nicht zuerst eine Wasserabspaltung an der ursprünglichen Alkoholgruppe des Linalools allein eintreten und dann Ringschluß, denn sonst könnte ebenfalls kein aktives Terpeneol entstehen. Wir haben demnach folgende Übergänge:



Hieraus ist zu erkennen, daß im Terpeneol ein anderes asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, als im Linalool, daß demnach bei dem

Ringschluß aus dem Glycerin die Orientierung der beiden Substituenten H und C_3H_7 , nur in einem Sinne statthat.

Während demnach bei sonstigen Wasseranlagerungen an ungesättigte Alkohole durch Säuren die Reaktion bei der Bildung des zuerst entstehenden Glykols oder Glycerins stehen zu bleiben pflegt, haben wir beim Linalool eine sehr weitgehende Reaktionsfähigkeit zu konstatieren, die einmal durch die tertiäre Alkoholnatur des Linalools bedingt ist, alsdann aber auch durch die ganze übrige Struktur des Linaloolmoleküls, welche zu Ringschlüssen neigt. In bezug auf die erstere Reaktion wissen wir, daß tertiäre Alkohole sehr leicht Wasser abspalten. Was den Ringschluß anlangt, so ist die leichte Vollziehung desselben nur dadurch zu erklären, daß sie in statu nascendi der Anlagerung von einem Mol. H_2O oder Säure eintritt, indem dabei gleichzeitig wiederum Wasser oder Säure abgespalten wird. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß wahrscheinlich nicht nur diese Ringschließung unter Bildung eines Hexahydrocymolabkömmlings statthat, sondern daß auch ein Ringschluß erfolgt, wobei sich ein tetramethylierter hydrierter Benzolabkömmling wie in der Cyklocitralreihe bildet. Nähere Studien nach dieser Richtung hin liegen jedoch noch nicht vor.

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd bzw. die Anlagerung von naszierenden Hydroxylgruppen gestaltet sich verschieden, je nachdem man mit Wasserstoffsperoxyd, Salpetersäure, Bichromat und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat oxydiert. BERTRAM und WALBAUM (*J. pr. II.*, 45 [1892], 600) ließen 5 g Linalool und 300 g Wasserstoffsperoxydlösung auf dem Wasserbade reagieren, bis alles Öl verschwunden war. Die sauer reagierende Lösung wird mit Soda neutralisiert und eingedampft. Durch Ausschüttelung mit Äther wird ein farbloser Sirup erhalten, der allmählich erstarrt; die Kristalle, mit Petroläther gereinigt, erwiesen sich später als

Terpinhydrat bzw. Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Die Bildung dieses Glykols ist um so auffallender, als sie unter Ringschluß stattfindet. Man erkennt hieraus, wie leicht dieser vor sich gehen muß, da durch die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd nur geringe Mengen einer organischen Säure entstanden sein können, die alsdann die Ringschließung unter vorhergehender Wasseranlagerung bewirken, so daß demnach diese geringen Mengen organischer Säure den gleichen Einfluß ausüben, wie oben Essigsäureanhydrid usw. — Der Versuch wäre mit absolut reinem Wasserstoffsperoxyd zu wiederholen.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure müssen wir die Wirkung der letzteren in zweifachem Sinne im Auge behalten; einmal oxydiert diese Säure, sodann können sich die gebildeten Oxydationsprodukte, soweit sie noch das Linaloolkohlenstoffskelett unverändert enthalten, leicht zum Ringe schließen, daneben kann auch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in verdünntem Zustande ganz außer acht gelassen werden, so daß wir also nur Wasseranlagerungen und ev. wiederum Wasserabspaltungen haben, genau so wie bei der Einwirkung von anderen anorganischen oder

organ
Prod
groß
Gera
Alle
Salp
des
Har
eber
säur
aus

TRE
säur
Oxy
kur
Gen
BAU
aus
C₁₀
stin
fest
kar
säu
Lin
dur
Ge
Ox
Di
die
fü
ein
Ge
gu
In
bi
ge
al
un
de
ni
fo
ca
h
v

organischen Säuren bzw. deren Anhydriden. Die Mannigfaltigkeit der Produkte bei der Einwirkung der Salpetersäure kann demnach eine sehr große sein, indem wir unter den Oxydationsprodukten solche des Linalools, Geraniols, Terpeneols, Terpinens und Terpinens haben können. Alle früheren Forscher haben sich mit der Oxydation des Linalools durch Salpetersäure beschäftigt. TROMMSDORFF gibt an, daß bei der Oxydation des Coriandrols mit Salpetersäure eine grünlige, nicht näher untersuchte Harzmasse entsteht, auch GROSSER kommt zu keinem klaren Ergebnis; ebenso können alle späteren Versuche, wie das Entstehen von Terebinsäure usw., übergangen werden, da es niemals festgestellt werden kann, aus welchen von obigen Molekülen alle diese Produkte resultieren.

Bessere Resultate hat man mit der Chromsäure erzielt. SEMMLER und TIEMANN (B. 25 [1892], 1180) ließen im Jahre 1892 Bichromat und Schwefelsäure auf verschiedene Linaloole einwirken; hierbei erhielten sie ein Oxydationsprodukt, welches in seinen Eigenschaften auffallend mit dem kurz vorher von SEMMLER durch Oxydation des Geraniols gewonnenen Geranial (Citral) übereinstimmte. Gleichzeitig fanden BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590), daß Linalool sowohl aus Lavendelöl, als auch aus Bergamottöl, auf die angegebene Weise oxydiert, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ lieferte, welche in jeder Beziehung mit dem Citral übereinstimmte. Späterhin konnte das Citral, von dem man damals noch keine feste kristallinische Verbindung mit charakteristischem Schmelzpunkte kannte, durch das Semicarbazon bzw. durch die Citryl- β -Naphthocinchoninsäure identifiziert werden. Es entsteht hiernach bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäure das Citral. Es ist aber unzweifelhaft, daß, da durch Reduktion des Citrals Geraniol erhalten wird, das Citral der zum Geraniol gehörige Aldehyd ist, daß demnach das Linalool während der Oxydation zum Citral zuvor eine Umlagerung in Geraniol erleiden muß. Diese Umlagerung ist auch ohne weiteres klar, da die Chromsäure in diesem Falle analog den anderen Säuren reagiert, wie wir das oben ausführlich erörtert haben: es findet zuerst Wasseranlagerung unter Bildung eines intermediären Glykols statt, alsdann Wasserabspaltung, wobei sich Geraniol bildet. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren jedoch keine gute; auch diese Erscheinung können wir uns auf Grund oben erwähnter Invertierungsprodukte erklären, indem nämlich gleichzeitig cyclische Verbindungen entstehen, und zwar hauptsächlich Terpeneol ev. neben Cyclogeraniol, so daß wir also auch sowohl den Oxydationsprodukten dieser, als auch jenen der aus dem Terpeneol entstehenden Terpene, wie Limonen und Terpinen, begegnen müssen. Es erscheint demnach die Oxydation des Linalools mit Chromsäure vollständig durchsichtig. Daß das Citral nicht etwa der Aldehyd eines primären Alkohols Linalool sein kann, folgt bereits aus dem Vergleich der Siedepunkte, indem Linalool bei ca. 198° und Citral bei ca. 228° siedet, während umgekehrt der Alkohol höher siedet müßte als der zugehörige Aldehyd.

Aus den dem Citral beigemischten andern Oxydationsprodukten, die vom Terpeneol, den Terpenen usw. herrühren können, ist es ferner zu

erklären, daß BARBIER seinerzeit bei der Oxydation seines Licarhodols (Linalool + Geraniol + Terpeneol) ein Citral erhielt, welchem Oxydationsprodukte des Terpeneols usw. beigemischt waren, vielleicht auch solche des Cyklogeraniols. Gerade aus diesem vermeintlich neuen Aldehyd Licarhodol schloß BARBIER auf die Existenz des neuen Alkohols Licarhodol.

Es hat sich herausgestellt, daß es vollkommen gleichgültig ist, von welchem Linalool man ausgeht, ob von einem stärker oder schwächer drehenden l-Linalool, vom d-Linalool (Coriandrol), oder von der inaktiven Modifikation, immer erhält man in gleicher Weise ein Citral, welches in den meisten Fällen inaktiv ist, aus welchem sich jedenfalls die inaktive Citryl- β -Naphthocinchoninsäure gewinnen läßt. Ein etwa aktives Citral verdankt seine optische Aktivität anderen aktiven Beimengungen der Invertierungsprodukte. — Über die weiteren Derivate des Citrals, Oxim, Nitril, Säure, vgl. Citral.

Ganz anders gestalten sich die Oxydationsergebnisse, wenn wir Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verwenden; hierbei vermeiden wir die Umlagerungen und Wasseradditionen, so daß wir Hydroxylgruppen an die doppelten Bindungen anlagern, sodann Aufspaltungen des Kohlenstoffskletts des Linalools an denjenigen Kohlenstoffatomen, zwischen denen sich ursprünglich die doppelten Bindungen befanden, vornehmen können. Aus diesen Bruchstücken des Linalools können wir alsdann rückwärts auf seine Konstitution schließen.

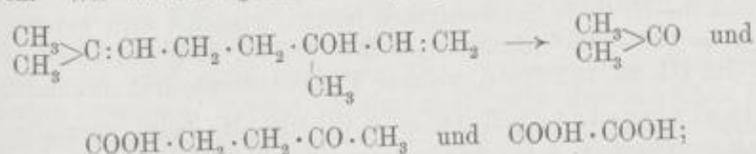
Bereits GROSSER ließ Kaliumpermanganat (B. 14 [1881], 2497) auf d-Linalool (Coriandrol) einwirken; er erhielt dabei indifferente Produkte und Säuren. Als indifferentes Produkt trat eine Verbindung auf, welche nach wochenlangem Stehen mit Natriumbisulfit Neigung zur Kristallisation zeigte; die Analyse deutete auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ hin, Sdp. = 185 bis 186°, $d = 0,8970$. Nach der Meinung GROSSERS liegt ein Keton vor, so daß er das Coriandrol als sekundären Alkohol ansah. Der Siedepunkt scheint mir darauf hinzudeuten, daß GROSSER ev. das Methylheptenon $C_8H_{14}O$ in Händen gehabt haben kann, wenn nicht das Oxydationsprodukt etwa von einer Beimengung des Coriandrols herrührte. Unter den Säuren, welche GROSSER erhielt, waren Essigsäure, Oxalsäure und eine isomere Adipinsäure, nach seiner Ansicht wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure; es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Oxydationsprodukte von Beimengungen des Coriandrols herrührten.

TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2126) kamen nämlich im Jahre 1895 bei der Oxydation des Linalools mit Kaliumpermanganat zu ganz anderen Resultaten. Oxydiert man 50 g Linalool mit 70 g Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung (2%ig) unter Kühlung und fügt alsdann zur Nachoxydation ein Gemisch von 150 g Chromsäureanhydrid und 250 g Schwefelsäure in wäßriger Lösung hinzu, so kann man die etwa noch flüchtigen Reaktionsprodukte mit Wasserdampf übertreiben. Im Destillat läßt sich alsdann das

Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ in reichlicher Menge nachweisen, indem man es durch eine alkoholische Lösung von p-Bromphenylhydrazin abscheiden

kann; Smp. des p-Bromphenylhydrazons 94—95°. — Aus der von flüchtigen Produkten befreiten wäßrigen Lösung kann man, indem man überschüssiges Natriumcarbonat hinzusetzt, alsdann durch Filtrieren von den Chromverbindungen befreit usw., die Säuren nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewinnen. Man destilliert im Vakuum; bei 18 mm Druck und ca. 150° geht das Hauptprodukt über. Sie konnte als

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ identifiziert werden. Smp. der reinen Säure 32—33°, Smp. der Ketoximsäure 95°. Diese Daten stimmen mit jenen der reinen Lävulinsäure überein. Außer Aceton und Lävulinsäure wurden noch Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen, auch fanden sich noch sowohl indifferent, als auch saure Zwischenprodukte, die jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Wir haben folgenden Übergang:



die Essigsäure erscheint als weiteres Oxydationsprodukt der Lävulinsäure.

Aus den Oxydationsergebnissen sowohl mit Chromsäure, als auch mit Kaliumpermanganat ergibt sich die große Ähnlichkeit der Moleküle des Linalools und des Geraniols; auch letzteres gibt in gleicher Weise behandelt Citral bzw. Aceton und Lävulinsäure. —

Phosphorsäure bzw. P_2O_5 wirken analog der Schwefelsäure auf das Linalool, indem sich die freie Säure wasseranlagernd und wasserabspaltend verhält, das Anhydrid wirkt dagegen unter Hervorbringung von Terpenen besonders wasserabspaltend. Auch hierbei treten vor allem olefinische Terpene auf, die sich aber durch große Polymerisationsfähigkeit auszeichnen.

Kohlenstoff in seinen anorganischen Verbindungen hat man bisher nicht mit Erfolg mit Linalool verkuppeln können. Unter den organischen Verbindungen erweisen sich besonders die freien Säuren bzw. deren Anhydride dem Linalool gegenüber reaktionsfähig. Die hauptsächlichsten Umwandlungen in bezug auf Wasseranlagerung und Wasserabspaltung sind bereits erörtert worden. Die Ester des Linalools lassen sich zwar wie jene des Geraniols gewinnen, indem man entweder das Linalool mit Säureanhydrid erwärmt, oder aber indem man es bei Gegenwart von Pyridin mit Säureanhydrid oder Säurechlorid in Reaktion bringt und unter Umständen ebenfalls erwärmt, oder indem man ferner Linalool mit konz. organischen Säuren unter Zusatz von wenig Mineralsäure nach BERTRAM oder unter Zusatz von Zinkchlorid nach KONDAKOW behandelt; schließlich geht man vom Alkoholat aus und kocht dieses mit Säureanhydrid oder Säurechlorid, oder man läßt das Chlorid des Linalools mit dem Salz der betreffenden Säure reagieren. Aber alle diese Verfahren liefern nicht wie beim Geraniol gute Ausbeuten, sondern die tertiäre Natur des

Linalools, besonders seine Fähigkeit leicht Wasser anzulagern und abzuspalten, verhindern vielfach diese Reaktionen, so daß schlechte Ausbeuten an Estern erhalten werden. Es scheiden von vornherein jene Verfahren aus, bei denen wir nicht sicher sind, daß wir es bei allen Einwirkungsprodukten noch mit wahren Linaloolabkömmlingen zu tun haben; so gelingt es äußerst schwer das wahre Linalylchlorid zu erhalten. Auch beim Kochen mit organischen Säureanhydriden tritt Wasserabspaltung und Invertierung ein, ebenso beim BERTRAMSchen Verfahren. Die Darstellung über das Linaloolat usw. dürfte noch die reinsten Ester liefern; die Besprechung der einzelnen Ester wird diese Verhältnisse klar erkennen lassen.

Linalylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = HCOOC_{10}H_{17}$, jedoch nicht rein, wird nach BERTRAM erhalten, indem man 100 Teile Linalool, 200 Teile Ameisensäure und 3—10 Teile Schwefelsäure mischt, zunächst wird gekühlt usw. Sdp.₁₀₋₁₁ = 100—103° (BERTRAM, D. R. P. 80711, Frdl. IV, 1306). — Vgl. BEHAL (Bl. III, 23, 752 1900), welcher Form-Acetanhydrid anwendet.

Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = H_3CCOOC_{10}H_{17}$ wird ebenfalls nach BERTRAM gewonnen (a. a. O.), Sdp.₁₀₋₁₁ = 108—110°. Dieses Acetat findet sich in sehr vielen ätherischen Ölen (vgl. Linalylacetat), so im Bergamott- und Lavendel-, Citronen-, Neroli-, Petitgrain-, Muskateller Salbei-, Sassafrasblätter-, Jasminblüten-, Geranium-, Citronell-, kan. Schlangenzwurz, ital. Limettöl, in *Mentha citrata*, *Cinnamomum pedatinervium* usw. Es findet sich in einigen dieser Öle vielfach zu 40—50% und kann durch sorgfältige fraktionierte Destillation im Vakuum aus ihnen abgeschieden werden. Aus diesem Linalylacetat läßt sich alsdann durch Verseifen häufig sehr reines Linalool gewinnen. Nach dem BERTRAMSchen Verfahren erhält man auch nicht ganz reines Linalylacetat, sondern diesem ist Geranyl- und Terpenylacetat beigemischt; vgl. hierüber STEPHAN (J. pr. II, 58 [1898], 118), welcher bei einer derartigen Behandlung aus einer Fraktion ca. 45% Linalyl-, 45% Terpenyl- und 10% Geranylacetat isolieren konnte.

TIEMANN und SEMMLER stellten Linalylacetat dar, indem sie vom Natriumlinaloolat ausgingen (B. 31 [1898], 839); dieses Linaloolat wird dadurch gewonnen, daß man met. Natrium mit überschüssigem Linalool im Vakuum erwärmt, nach Lösung des Natriums das überschüssige Linalool sowie das gebildete Linaloolen so weit als möglich abdestilliert. Setzt man nunmehr zu dem Rückstande wasserfreien Äther, so erstarrt das Linaloolat zu einer weißen körnigen Masse. Hierzu läßt man Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, womöglich in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst, langsam hinzutropfen. Nach diesem Verfahren wird das Linalool nicht wesentlich verändert (vgl. auch HESSE und ZEITSCHEL, J. pr. II, 64 [1901], 254). Hierbei gelingt es, wenn man ganz reines Natriumlinaloolat, befreit vom überschüssigen Linalool und Linaloolen, hat, auch reines Linalylacetat zu gewinnen. Jedoch ist die Abtrennung dieser überschüssigen Produkte sehr schwierig, so daß man immer gezwungen ist zur fraktionierten Destillation im Vakuum zu schreiten. HESSE und ZEITSCHEL geben den Siedepunkt

des so gereinigten Linalylacetats an: Sdp.₁₀ = 96,5—97°, Sdp.₂₅ = 115 bis 116°, Sdp. bei gew. Druck = 220°; $d_{15} = 0,913$; $[\alpha]_D = -6^{\circ} 35'$.

Das Linalylacetat ist veränderlich und wenig beständig; es läßt sich genau wie das Linalool selbst mit. mut. zum Geranyl- und Terpenylacetat invertieren. Bei gewöhnlichem Luftdruck kann es nicht unzersetzt destilliert werden, indem sich dabei Essigsäure und Kohlenwasserstoffe bilden. Es scheint sogar, als ob eine derartige Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, woher es kommt, daß linalylacetathaltige Öle, die anfangs einen sehr lieblichen Geruch zeigen, nach längerer Zeit zuweilen einen unangenehmen Geruch annehmen. Die Zersetzlichkeit tritt besonders auch bei der Wasserdampfdestillation hervor (SCH. 1893, I, 20 und 1902, I, 48); es wurde von SCH. u. Co. gezeigt, daß Bergamottöl mit einem Gehalt von 40% Linalylacetat nach dem Destillieren mit Wasserdampf nur noch 22% Ester enthält. Es ist dies ein recht prägnantes Beispiel dafür, daß viele ätherische Öle, welche durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, häufig nicht mehr den lieblichen Geruch der Pflanze wiedergeben; die besten Citrusöle werden deshalb auch nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch Pressung gewonnen.

Im Gegensatz zum primären Alkohol Geraniol, welcher sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollständig acetylieren läßt, ist das tertiäre Linalool auf diese Weise nicht quantitativ in das entsprechende Acetat überführbar.

Linalylpropionat $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_{10}H_{17}$. Nach dem BERTRAMSchen Verfahren (a. a. O.) gewonnen: Sdp.₁₀₋₁₁ = 115°.

Linalylphtalestersäure $C_{18}H_{22}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} COOC_{10}H_{17} \\ COOH \end{matrix}$. TIEMANN (B. 31 [1898], 839) läßt auf das Natriumlinaloolat in überschüssigem Linalool usw. in viel Äther gelöst eine dem verbrauchten Natrium äquivalente Menge fein gepulverten Phtalsäureanhydrids einwirken, so daß ein Kristallkuchen von linalylphtalestersaurem Natrium entsteht. Nach zwei Tagen ist die Reaktion zu Ende; man setzt Wasser und wenig Alkalihydrat hinzu, äthert aus usw. Durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther geht die Linalylphtalestersäure in letzteren, nach Verdunstung des Äthers bleibt der saure Ester als Öl zurück. Sein Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Äther, Chloroform und Essigester nicht unlöslich, durch konz. Natronlauge wird es aus den wäßrigen Lösungen als Öl abgeschieden und durch starke alkoholische Kalilauge in Phtalsäure und reines Linalool gespalten.

Linalylopiansäureester. ERDMANN (B. 31, 360) bringt gelegentlich der Darstellung des charakteristischen kristallinen Opiansäuregeranyl-esters die Notiz, daß Linalool mit Opiansäure ebenfalls einen Ester bilde, er konnte jedoch nicht in fester Form erhalten werden.

Linalylphenylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5NHCOOC_{10}H_{17}$. Bis zum Jahre 1902 war kein kristallisiertes Derivat des Linalools bekannt, welches noch das Kohlenstoffskelett dieses Moleküls unverändert enthält. Ge-

legentlich der Untersuchung eines Paraguay Petitgrainöls (SCH. 1902, II, 65) konnte durch fraktionierte Destillation ein Anteil Sdp.₇₋₈ = 63,5—76° isoliert werden, welcher mit Carbanil unter Bildung eines bei 65° schmelzenden Phenylurethans reagierte. Es ergab sich bei der weiteren Prüfung an reinem l-Linalool, daß auch dieses dasselbe Urethan ergab, wodurch bewiesen war, daß in der Tat dem Linalool das feste Urethan eigentümlich ist, zumal da auch d-Linalool (Coriandrol) dieselbe Verbindung lieferte. Später wird der Schmelzpunkt dieses Urethans von WALBAUM und HÜTHIG zu 65—66° angegeben. — Über das Hexanitrodiphenylurethan des Linalools vgl. SILBERRAD: Chem. N. 88 (1903), 216.

Aus der Esterbildung ist zu erkennen, daß das Linalool mit sämtlichen Säuren schwieriger charakteristische Derivate liefert als das Citronellol und das Geraniol, daß aber merkwürdigerweise das Vorkommen in ätherischen Ölen, namentlich das des Linalylacetats, mehr hervortritt als bei den Estern genannter Alkohole.

Den Metallen der Alkalien gegenüber reagiert das Linalool wie jeder andere Alkohol, indem jene den Wasserstoff in der Hydroxylgruppe vertreten. Es entstehen hierbei Linaloolate (vgl. TIEMANN, B. 31, 835).

Das Natriumlinaloolat $C_{10}H_{17}ONa$ bildet eine körnige kristallinische Masse, welche sich andern Alkoholaten gegenüber dadurch auszeichnet, daß sie im überschüssigen Linalool leicht löslich ist und mit diesem vollständig in den Äther geht, so daß man diese ätherische Linaloolatlösung zu chemischen Umsetzungen benutzen kann. Bei der Auflösung des Natriums in Linalool, welche am besten im Vakuum geschieht, ist im Auge zu behalten, daß hierbei der naszierende Wasserstoff einen Teil des überschüssigen Linalools zu Linaloolen $C_{10}H_{18}$ reduziert. Ähnlich wie Natrium wirkt auch das Kalium. Während sich also sonst die Alkoholate wie beim Geraniol, Citronellol usw. sehr schnell fest abscheiden, ist dies beim Linalool nicht der Fall. Gegen feuchte Luft ist das Linaloolat sehr empfindlich und zersetzt sich alsbald.

Die Alkalien sind nach HENRIQUES nicht ganz ohne Einwirkung auf Linalool, schon durch kaltes Alkali findet zum geringen Teil unter Bildung saurer Produkte Zersetzung desselben statt (HENRIQUES, Z. ang. 1897, 399). Dagegen hat das nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge wiedergewonnene Linalool (CHARABOT, Bl. III, 21, 549) im Drehungsvermögen keine Änderung erfahren.

Im Gegensatz zum Geraniol gibt das Linalool mit Calciumchlorid keine kristallinische Doppelverbindung, so daß aus einem Gemenge des Geraniols mit Linalool das erstere durch die Chlorcalciumverbindung abgeschieden werden kann.

Das Verhalten des Linalools gegen Zinkstaub siehe oben unter Linaloolen.

Gegen Chlorzink verhält sich Linalool wie gegen andere wasserabspaltende Mittel. MORIN (C. r. 92, 998 und B. 14 [1881], Ref. 1290) gibt an, daß durch geschmolzenes Chlorzink unter starker Wärmeentwicklung

Wasser abgespalten wird und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht, der eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruche bildet. Wahrscheinlich entsteht auch hierbei zuerst ein olefinisches Terpen, welches sich alsbald polymerisiert.

So empfindlich sich das Linalool gegen chemische Reagentien erweist, so haben wir nach den soeben behandelten chemischen Umsetzungen doch nur wenige direkte Derivate des Linalools, die sich in einigermaßen größerer Reinheit gewinnen lassen. Wir sahen, daß das Linalool so leicht Wasser abspaltet (GROSSER, B. 14 [1881], 2490), daß schon ein Erhitzen im Einschmelzrohr genügt, um die Bildung von Wassertropfen konstatieren zu können. Am unempfindlichsten erweist sich Linalool noch gegen Alkalien, so daß wir hierin einen Unterschied vom Geraniol, welches sonst beständiger als das Linalool ist, konstatieren können. Geraniol läßt sich durch Alkalien in Methylheptenon usw. spalten, Linalool nicht oder wenigstens nicht vor seiner Umwandlung in Geraniol. Hierdurch wird diese Reaktion auch beim Geraniol durchsichtiger, indem daraus folgt, daß die Anlagerung von zwei Molekülen H_2O , die zur Sprengung des Geraniolmoleküls notwendig sind, gleichzeitig geschehen muß; würde zuerst nur ein Molekül angelagert, dann müßte ein linaloolähnlicher Körper entstehen, welcher aber nicht so leicht, wenigstens nicht bei der Reaktionstemperatur von Geraniol und Alkalien, mit letzteren reagiert. Die sonstigen chemischen Eigenschaften des Linalools werden besonders bedingt einmal durch die tertiäre Alkoholnatur — leichte Wasserabspaltung und Reaktionsfähigkeit mit Halogenwasserstoffsäuren —, alsdann durch die doppelten Bindungen, sowie durch die ganze Anordnung der Kohlenstoffatome usw., welche bewirkt, daß ein besonders leichter Ringschluß nach zwei Richtungen hin stattfinden kann.

Identifizierung, Abscheidung des Linalools. Die Feststellung, ob Linalool vorliegt oder nicht, kann dadurch geschehen, daß wir das Linalool aus einem etwa vorliegenden Gemenge von Verbindungen zuerst isolieren oder aber, daß wir direkt mit dem zu untersuchenden Öl die Versuche anstellen. Die Isolierung des Linalools läßt sich, wie aus dem bereits Mitgeteilten erkannt werden kann, nicht so leicht durchführen wie die des Citronellols und Geraniols. In den meisten Fällen wird die fraktionierte Destillation zum Ziele führen, da der Siedepunkt des Linalools (198°) nicht mit jenen der anderen Bestandteile ätherischer Öle zusammenfällt, mit denen das Linalool am häufigsten gemeinschaftlich vorzukommen pflegt. Vom Geraniol läßt es sich auf diese Weise sehr gut trennen, ebenso vom Citronellol und Nerol. Liegen die Aldehyde Citral und Citronellal gleichzeitig vor, so scheidet man diese zuerst durch die kristallinische Bisulfitverbindung ab. Überhaupt bietet die Trennung des Linalools von Ketonen oder Aldehyden keine Schwierigkeiten, da letztere in der Regel durch die Semicarbazone bzw. Oxime quantitativ nach bekannten Methoden abgeschieden werden können. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis des Linalools neben anderen Alkoholen, wie Citronellol bzw. Geraniol; nach genügender Fraktionierung kann man das Linalool

durch Überführung in das Phenylurethan, welches bei 65—66° schmilzt, charakterisieren, während sich das Geraniol daneben nach ERDMANN mit Hilfe des Diphenylcarbaminsäurechlorids als Diphenylurethan identifizieren läßt; das Citronellol schließlich ist durch genügend langes Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid in die Citronellyphtalestersäure überzuführen, während Linalool und Geraniol hierbei zerstört werden.

Hat man genügend fraktioniert, so läßt sich das Linalool noch anderweitig identifizieren, indem man die Fraktion 195—200° mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert; das Oxydationsprodukt kann man direkt nach DOEBNER mit β -Naphtylamin und Brenztraubensäure auf Citral prüfen, oder man scheidet das Citral, wenn genügend Material vorliegt, zuerst durch die Bisulfitverbindung ab (DOEBNER, B. 27, 352 und 2020).

Ebenfalls zum Nachweis des Linalools läßt sich seine Fähigkeit, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in das isomere Terpeneol von entgegengesetztem Polarisationsvermögen überzugehen, verwenden. Das hierbei entstehende Reaktionsgemisch wird verseift und fraktioniert destilliert, Terpeneol siedet bei ca. 218°, schmilzt bei 35° und läßt sich durch sein Phenylurethan usw. identifizieren; es ist optisch aktiv, durch Bestimmung seiner Polarisation ist man imstande, sein ev. dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen zu erkennen.

Ganz analog wird man Linalool bei seinen synthetischen Darstellungen nachweisen, sei es etwa durch Verseifung von in der Natur vorkommenden Estern, oder durch Überführung von Geraniol in Linalool. Man wird auch hier nach genügend vorgenommener Fraktionierung entweder das Phenylurethan darstellen, zu Citral oxydieren oder es schließlich in das entgegengesetzt drehende Terpeneol überführen.

Will man das Linalool noch besonders reinigen, so bleibt nichts anderes übrig, als gut fraktionierte Anteile im Vakuum mit Natrium zu behandeln und das Linaloolat darzustellen. Man destilliert nach Verbrauch des Natriums vom unangegriffenen Linalool und von dem nebenher entstandenen Linaloolen ab; der Rückstand erstarrt allmählich und wird mit absolutem Äther gewaschen. Das zurückbleibende körnige Linaloolat zersetzt man alsdann mit Wasser. Sollte der Rückstand nicht fest werden, so löst man denselben in Äther usw., behandelt mit Phtalsäureanhydrid und löst die gebildete Linalylphtalestersäure in verdünntem Alkali, eine Lösung, welche man durch Ausäthern von allen Beimengungen befreien kann. Durch Verseifung der alkalischen wäßrigen Lösung erhält man alsdann das freie Linalool, welches durch Bestimmung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie oben angegeben, näher charakterisiert werden kann.

Kommt das Linalool nicht frei vor, so dürften in erster Linie seine Ester in Frage kommen, unter ihnen wiederum besonders das Acetat. In diesem Falle verfährt man am besten so, daß man zunächst den Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu reinigen sucht, alsdann verseift und nun wiederum fraktioniert; auf diese Weise entfernt man

sehr gut Anteile, welche etwa mit dem Ester gleich siedend. Der weitere Nachweis des Linalools geschieht wie früher angegeben.

Konstitution des Linalools. Obwohl das Linalool in seiner d-Modifikation seit sehr langer Zeit bekannt ist, war es doch nicht eher möglich sich ein Bild von der Konstitution des Linalools zu schaffen, als bis wir sichere Mittel in der Hand hatten die Grundfrage zu entscheiden, zu welcher Hauptgruppe es überhaupt gehört, ob zur Methanreihe oder zur cyclisch-hydrierten Reihe. Erst nach Erledigung dieser Frage konnte man an weitere Erschließung der Konstitution des Linalools gehen. Sehr eng hängt die Beantwortung aller dieser Fragen mit den übrigen hierher gehörigen Molekülen zusammen, namentlich aber gereichte die Aufklärung des Geraniolmoleküls auch der weiteren Erschließung des Linalools zum Vorteil. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ war für Coriandrol von KAWALIER und GROSSER, von letzterem 1881, zweifellos erschlossen worden, ein Gleiches gilt von dem l-Linalool, für welches MORIN 1881 ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ ermittelte. Man erkannte natürlich nicht so frühzeitig die Zusammengehörigkeit dieser beiden Modifikationen, obwohl die Siedepunkte und Volumgewichte beider festgestellt waren. Die alkoholische Natur sowohl des d-, als auch des l-Linalools konnten GROSSER und MORIN ebenfalls außer jeden Zweifel stellen, indem es ihnen gelang einmal Wasser abzuspalten, andererseits ein Alkoholat zu gewinnen; schließlich konnten sie auch das Hydroxyl durch Halogen ersetzen. Über die weitere Konstitution des Linalools war bis 1891 nichts bekannt; GROSSER sah das Coriandrol als sekundären Alkohol an, während MORIN keine weiteren Angaben nach dieser Richtung hin macht, vor allen Dingen führte man keine Beweise an, ob eine ringförmige Verbindung vorliegt oder nicht, im Gegenteil, man stellte das Coriandrol bzw. Linalool ohne weiteres als Isomeres des Borneols in eine Reihe mit diesem.

Erst das Jahr 1891 brachte weitere Beiträge zur Kenntnis des Linaloolmoleküls, indem es SEMMLER gelang, aus der Molekularrefraktion und aus dem chemischen Verhalten zu folgern, daß diese Verbindung zu den Methanderivaten, ebenso wie Geraniol, Geranial, Citronellol und Citronellal zu rechnen sei. Man wußte demnach 1891, daß Linalool ein Alkohol der Methanreihe von der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ ist, dagegen war nicht entschieden, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, auch war sonst nichts über die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome bekannt; aus der Zugehörigkeit zur Methanreihe folgte, daß im Molekül zwei doppelte Bindungen vorhanden sein mußten. Während sich beim Geraniol alsbald durch Oxydation zum Aldehyd bzw. zur Säure die primäre Natur desselben ergab, bereitete das Linalool nach dieser Richtung hin Schwierigkeiten.

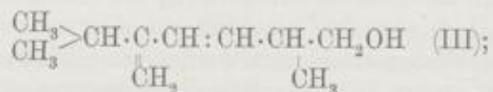
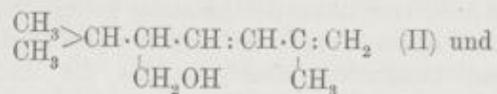
1892 fanden SEMMLER und TIEMANN, sowie BERTRAM und WALBAUM gleichzeitig, daß sich das Linalool zum Citral oxydieren läßt. Trotzdem sonach die Oxydation des Alkohols Linalool zum Aldehyd vorgenommen war, zogen diese Forscher nicht den Schluß, daß das Linalool ein primärer

Alkohol ist, zumal da man den zum Citral gehörigen primären Alkohol, das Geraniol, bereits kannte.

Als erste Formel hatte GROSSER (B. 14 [1881], 2505) folgende aufgestellt:



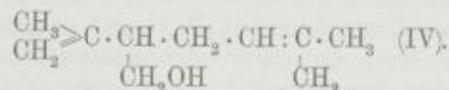
er sah demnach das d-Linalool als sekundären Alkohol an. BARBIER (C. r. 116, 1063) spricht die Ansicht aus, daß das Linalool (Licareol) ein primärer Alkohol ist, für welchen er zwei Formeln in Betracht zieht:



besonders glaubt er Formel III als die wahrscheinlichste ansehen zu müssen (vgl. BARBIER, Bl. III, 9 [1893], 802). Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure hatte BARBIER sein Licareol erhalten, dessen Identität mit Citral er nicht aussprach.

BARBIER (Bl. III, 9, 1002) untersucht im Jahre 1893 das mexikanische Linalool, beschreibt den in ihm enthaltenen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, nennt ihn Linalol und gibt ihm Formel II, indem er ihn als verschieden von seinem Licareol ansieht und als identisch mit dem Rhodinol, welches nach ihm der Hauptbestandteil des Rosenöls sein sollte. Er betrachtet dieses Linalol als „la modification instable du rhodinol“; das Linalol sowohl wie das Rhodinol stehen nach BARBIER in naher Beziehung zum Geraniol, welches die racemische Form dafür sein soll.

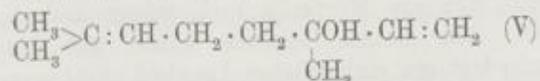
In dem darauf folgenden Jahre 1894 erhält BARBIER (C. r. 118, 1208) durch Oxydation des Licareols mit Chromsäure das Methylheptenon $C_8H_{14}O$, Aceton, Licareol oder Licarhodol $C_{10}H_{16}O$ (Citral), Essig- und Ameisensäure, sowie eine Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_2$. Auf Grund dieser Oxydationsergebnisse stellt BARBIER für das Licareol (Linalool) eine neue Formel auf:



Besonders das Methylheptenon veranlaßt BARBIER, eine derartige Konstitution für das Linalool anzunehmen. Wir wissen heute, daß das Methylheptenon in diesem Falle, entstanden durch die Oxydation des Linalools mit Chromsäure, seine Bildung der Umlagerung des Linalools in Geraniol verdankt, also in der Tat ein Oxydationsprodukt des letzteren ist. Also auch mit dieser Formel betrachtet BARBIER das Linalool als primären Alkohol.

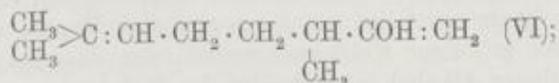
In dem darauf folgenden Jahre haben TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2126) das Linalool mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung

oxydiert, so daß jede Umlagerung ausgeschlossen erscheint, und bei dieser Oxydation Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure erhalten; auf Grund dieser Oxydationsergebnisse stellen sie die Formel



auf; auch das Geraniol und Methylheptenon liefern dieselben Oxydationsprodukte, namentlich Aceton und Lävulinsäure. Die beiden Alkohole Geraniol und Linalool unterscheiden sich demnach hauptsächlich wesentlich nur durch die Aufspaltung von seiten der Alkalien, wobei Geraniol Methylheptenol liefert, Linalool ev. unverändert bleibt; außerdem besteht ein ähnlicher Unterschied bei der Oxydation mit Chromsäure, indem Geraniol zuerst Citral liefert, dieses aber unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen zum Methylheptenon weiter oxydiert wird; das Linalool hingegen bei dieser Oxydation ebenfalls Citral und Methylheptenon bildet, aber nur deshalb, weil zuvor die Invertierung zum Geraniol statthat. Mit der von TIEMANN und SEMMLER angegebenen Formel wird zum erstenmal das Linalool als tertiärer Alkohol angesprochen, während man ihn vorher entweder als sekundären oder primären bezeichnet hatte; es wird damit ferner das erste Mal betont, daß das Citral nicht der zum Linalool zugehörige Alkohol ist, daß demnach bei der Oxydation desselben zuerst eine Invertierung in Geraniol statthaben muß. Mit dieser Auffassung waren die physikalischen Daten des Linalools, besonders der niedrige Siedepunkt, völlig verständlich. Jedoch wurde diese Auffassung über die Natur des Linalools nicht allseitig geteilt.

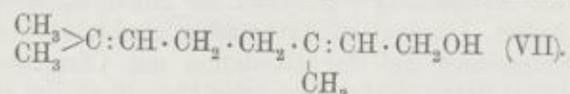
BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 122, 842) halten diese Formel nicht für richtig, sondern glauben, daß folgende Konstitution den Tatsachen besser Rechnung trägt:



nach dieser Auffassung ist das Linalool ebenfalls ein tertiärer Alkohol, jedoch mit eigentümlicher doppelter Bindung, wie sie dem Vinylalkohol eigen, die auch bei der Oxydation mit Chromsäure den Übergang in Citral gut erklären würde, die aber den Übergang des Linalools in Lävulinsäure offen läßt.

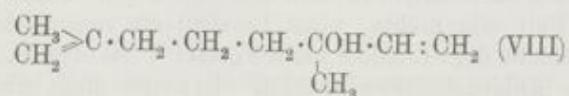
1901 stellt BARBIER (C. r. 132, 1048) für das Myrcenol, einen Alkohol, den er bei der Hydratisierung des olefinischen Terpens Myrcen nach dem BERTRAMSCHEN Verfahren erhält, Formel V auf, die SEMMLER und TIEMANN für das Linalool in Betracht gezogen haben. In der nächsten Abhandlung (Bl. III, 25 [1901], 828) erklärt BARBIER diese Auffassung damit, daß es ihm nicht gelungen sei, das Linalool in seine optischen Komponenten zu zerlegen, was doch der Fall sein müßte, wenn Linalool ein razemisches Gemenge wäre; deshalb könne dem Linalool nicht Formel V zukommen, da diese ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. BARBIER stellt die Forderung

einer neuen Formel für das Linalool auf. In derselben Abhandlung (Bl. III, 25 [1901], 828) sieht BARBIER das Linalool nicht als einen einheitlichen Körper an, sondern als ein Gemisch von natürlichem Linalool, l-Terpineol, etwas aktivem Myrcenol und einem andern ungesättigten Körper $C_{10}H_{18}O$. Aus diesem Gemisch könne mit Phtalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid ein einheitliches Linalool nicht gewonnen werden, dieses sei überhaupt bisher unbekannt. Man könne aber aus den Oxydationsprodukten des Linalools, die im wesentlichen dieselben seien wie jene des Geraniols, schließen, daß beiden Alkoholen dieselbe Konstitution zukommt, so daß wir für Linalool folgende Formel annehmen müßten:



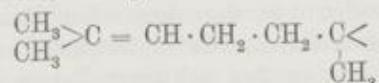
Hiernach hält BARBIER das Linalool wieder für einen primären Alkohol, indem er das von SEMMLER bisher als rein angenommene Linalool als Gemenge ansieht. Hiergegen ist einzuwenden, daß das Linalool, mag man es herstellen, aus welchem Ausgangsmaterial man wolle, in seinen physikalischen Eigenschaften, Siedepunkt, Volumgewicht und Brechungsexponent außerordentlich konstant ist, daß nur die Polarisierung wechselt, wie dies eben bei allen derartigen Naturprodukten der Fall ist. Das niedrige Volumgewicht (0,868), der niedrige Siedepunkt (198°) unterscheiden es wesentlich vom Terpeneol, welches bei 218° siedet und ein Volumgewicht von ca. 0,930 bei 20° hat. Läge demnach etwa ein Gemenge von Linalool und Terpeneol vor, so müßte sich dasselbe zweifellos in seine Komponenten zerlegen lassen oder es müßte doch eine an Terpeneol reichere Fraktion erhalten werden können, die sich alsdann durch höheres Volumgewicht und höheren Siedepunkt unterscheiden würde; dies ist aber durchaus nicht der Fall. Was das Myrcenol anlangt, welches aus dem Myrcen durch Hydratisierung entsteht, so ist dieses zweifellos ein Gemenge; das Myrcen ist allerdings ein zum Linalool gehöriger Kohlenwasserstoff, der dasselbe Kohlenstoffskelett hat wie dieser Alkohol, aber das bei der Hydratisierung entstehende primäre Linalylacetat invertiert sich teilweise zu Geranyl- bzw. Terpenylacetat usw., so daß nach der Verseifung ein Gemisch von Linalool, Geraniol, Terpeneol usw. entsteht, welches BARBIER als Myrcenol bezeichnet.

Durch die Formel von BARBIER und LÉSER (C. r. 124, 1308), welche sie für das Citronellal aufstellten, indem sie in diesem Molekül anstatt der terpinolenartigen Bindung eine limonenartige annehmen, sowie durch den von HARRIES und seinen Schülern tatsächlich erbrachten Beweis, daß eine derartige Modifikation des Citronellals existiert, war die Frage auch nach der Konstitution des Linalools in ein neues Stadium getreten insofern, als dadurch die Möglichkeit vorlag, daß auch dem Linalool folgende Formel



zukommen könnte. Durch den leicht möglichen Übergang der Terpinolen- in die Limonenform und v. v. werden wir als wahrscheinlich annehmen, daß beide Formen nebeneinander vorkommen, da die in den Pflanzen sich findenden Säuren vollkommen genügen, um eine derartige Invertierung hervorzurufen.

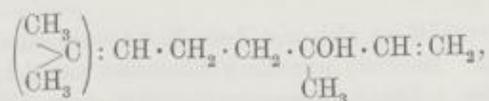
Fassen wir die Gründe zusammen, welche für die Konstitutionsformel des Linalools in Betracht kommen, so ist es in erster Linie die durch Kaliumpermanganat bewirkte Oxydation, welche für die Konstitution des Linalools entscheidend ist; diese lieferte Aceton und Lävulinsäure. Hierauf ist es zweifellos, daß gewisse Linaloole das Skelett



enthalten. Dieser Rest muß mit den übrigen zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein; da nun Linalool optisch aktiv ist, so ist keine andere Anordnung denkbar, als daß die Hydroxylgruppe an R·C gebunden ist.



Als dann können die beiden restlichen Kohlenstoffatome aber nur in der von TIEMANN und SEMMLER angenommenen Weise (Formel V) gebunden sein. Zweifellos muß demnach die Hauptanordnung von acht Kohlenstoffatomen des Linaloolmoleküls, wenn wir das Aceton beiseite lassen, folgende sein:



indem wir hierbei die nebensächliche Bindungsart in der Isopropylgruppe offen lassen. Genauer anzustellende Versuche müssen darüber entscheiden, wieviel sich von der einen oder anderen Modifikation in den einzelnen Linaloolen findet. In der Hauptsache ist die Konstitutionsfrage des Linalools demnach gelöst.

Mit dieser Anordnung der Atome im Linalool stehen nun auch sämtliche physikalischen und chemischen Eigenschaften des Linalools im Einklang. Der niedrige Siedepunkt usw. charakterisieren dasselbe als tertiären Alkohol, die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat erklären sich auf das einfachste, die Umwandlungen des Linalools in Geraniol und umgekehrt ergeben sich auf das leichteste aus den für beide Alkohole angenommenen Konstitutionsformeln; vor allen Dingen wird auf diese Weise am besten erklärt, warum beide Alkohole bei der Oxydation mit Chromsäure Citral ergeben.

Geschichte des Linalools. Frühzeitig ist man auf den Hauptbestandteil des Corianderöls aufmerksam geworden; HASSE (CRELLS Annal. 1785, I, 422) beschäftigte sich bereits 1785 mit dem Corianderöl, ebenso TROMMSDORFF 1835, aber erst KAWALIER 1852, sowie GROSSER 1881 stellen für seinen Hauptbestandteil die Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ fest. MORIN isoliert den charakteristischen Alkohol des Linaloöls ebenfalls 1881. Wir haben

demnach geschichtlich die Feststellung der Bruttoformel des d- und l-Linalools in einer späteren Zeit zu beobachten, als dies für die Hauptbestandteile anderer ätherischer Öle geschieht. Eine ähnliche Erscheinung trat uns beim Citronellol und Geraniol entgegen, der Grund für die späte Feststellung der Bruttoformel ist hier wie dort derselbe. Der Mangel an der Fähigkeit zu kristallisieren, sowie gut kristallisierende Derivate zu liefern, veranlaßte die Chemiker von der Untersuchung dieser Körper abzusehen. Derselbe Grund liegt nun auch vor, wenn wir die geschichtliche Entwicklung der Konstitutionserschließung verfolgen. Auch hier mußte zuerst die Frage nach der Zugehörigkeit zur Methanreihe oder zur cyclisch-hydrierten entschieden werden; da die chemischen Reaktionen hierüber keine volle Klarheit geben konnten, die in Betracht kommenden physikalischen Methoden aber erst in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts ausgebildet wurden, war es erst 1891 SEMMLER möglich, das Linalool zu den Methanderivaten zu stellen. Von diesem Zeitpunkte an geht die geschichtliche Weiterentwicklung und Konstitutionserforschung schneller vorwärts. 1895 konnten TIEMANN und SEMMLER auf Grund der Terpinolenmodifikation des Linalools aufstellen. 1901 konnte alsdann auf Grund der HARRIESSchen Arbeiten über Citronellal die Formel für die Limonenmodifikation in Betracht gezogen werden. Es gehört demnach geschichtlich die Erkenntnis der Konstitution des Linalools vollständig den letzten 15 Jahren an.

Nicht anders verhält es sich mit dem Nachweis des Vorkommens in ätherischen Ölen. Bis 1891 war das Vorkommen des d-Linalools nur im Corianderöl, das des l-Linalools nur im Linalool- bzw. Licariöl bekannt. 1892 wurde alsdann das Vorkommen im Bergamott- und Lavendelöl konstatiert. Da man gefunden hatte, daß das Linalool bei der Oxydation Citral liefert, und da man aus diesem die kristallisierte Citryl- β -Naphtocinchoninsäure darstellen konnte, so fiel es nicht schwer das Linalool alsbald in weiteren Ölen nachzuweisen, so daß im Jahre 1897 bereits zwölf Öle mit Linaloolgehalt bekannt waren. Wesentlich erleichtert wurde alsdann der Nachweis des Linalools, als es 1902 gelang das bei 65—66° schmelzende Phenylurethan des Linalools zu entdecken, was ermöglichte, daß wir heute bereits in über dreißig Ölen einen Linaloolgehalt nachgewiesen haben. Es ist jedoch zweifellos, daß dieser Alkohol in der Natur noch weiter verbreitet ist.

Auch die geschichtliche Entwicklung der synthetischen Darstellung des Linalools mußte sich naturgemäß auf die letzten 15 Jahre beschränken. Zuerst gelang es 1892 aus dem in der Natur vorkommenden Acetat durch Verseifung das Linalool zu gewinnen; die weiteren Synthesen beruhen auf Hydratisierung des Myrcens und Invertierung des Geraniols. Sowohl das aus dem Geraniol hergestellte Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}Cl_2$, als auch die Umwandlung dieses Alkohols durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr und auch das Entstehen des Linalools aus dem geranylphtalestersauren Natrium durch Einleiten von Wasserdampf sind sämtlich

erst Reaktionen der letzten Zeit. Es ist bisher noch nicht gelungen eine direkte Synthese des Linalools auszuführen, welche von einfacheren Molekülen ausgeht; die große Veränderlichkeit des Linaloolmoleküls hat bisher die Ausführung derartiger Synthesen verhindert.

Die weitere geschichtliche Entwicklung in der Aufklärung der Abbau-Produkte des Linalools schließt sich hauptsächlich an die Arbeiten über das Citral an, da jene auch aus diesem Molekül gewonnen wurden (vgl. Citral).

In der Verwendung des Linalools haben wir analoge Verhältnisse wie beim Geraniol festzustellen. Auch das Linalool wird hauptsächlich in der Parfümerie gebraucht, da es in reinem Zustande einen sehr angenehmen Geruch aufweist und wegen seiner Billigkeit aus diesem Grunde eine weitgehende Verwendung erfährt. Vielfach zeichnen sich auch die Ester, namentlich das Acetat, durch charakteristischen, sehr angenehmen Geruch aus. Die seit Jahrhunderten dargestellte „Eau de Cologne“ enthält als einen der Hauptbestandteile das Linalylacetat; das Bergamott- und das Lavendelöl können künstlich nicht ohne Linalylacetat nachgeahmt werden. Aber noch empfindlicher wie das Linalool selbst ist dieser Ester, so daß hohe Temperaturen sowohl bei seiner Darstellung, als auch Reinigung zu vermeiden sind; am besten dürfte es sich empfehlen, letztere durch fraktionierte Destillation bei sehr niedrigem Druck vorzunehmen, um jede Abspaltung von Essigsäure zu verhüten. Eine billige Synthese sowohl des freien Alkohols, als auch seiner Ester würde der Verwendung weitere Wege eröffnen.

Das Verhältnis des Linalools zu den olefinischen und cyklischen Terpenen ist mehrfach gestreift worden. Olefinische Terpene, besonders das Myrcen, entstehen aus dem Linalool primär, indem man Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid usw. auf den Alkohol einwirken läßt; am besten dürfte die Umwandlung gehen, wenn man Linalool mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler unter Zusatz von etwas Natriumacetat kocht. Wenn auch hierbei hauptsächlich Acetate von Alkoholen entstehen, so gewinnt man das olefinische Terpen dennoch am besten aus den Reaktionsprodukten zu ungefähr 10% Ausbeute, wenn man es durch nachfolgende fraktionierte Destillation abtrennt. Ob das Licaren MORINS ebenfalls hauptsächlich olefinisches Terpen ist, muß eine weitere Untersuchung entscheiden; ebenso ist festzustellen, wieviel olefinisches Terpen jenem Kohlenwasserstoff beigemischt ist, welcher aus dem Linalooldichlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ durch Abspaltung von $2HCl$ entsteht. Über die Konstitution der aus dem Linalool entstehenden olefinischen Terpene ist so gut wie nichts bekannt. Von den cyklischen Terpenen gewinnt man aus dem Linalool das *i*-Limonen und Terpinen; ersteres wurde durch das bei 125° schmelzende Tetrabromid, letzteres durch das Terpinennitrosid Smp. 155° nachgewiesen. Beide Terpene entstehen nebeneinander, wenn man Linalool mit irgendwelchen Säuren kocht, ferner als Nebenprodukt bei den Esterifizierungen des Linalools; eine besonders gute Ausbeute erhält man, wenn Linalool mit wasserfreier Ameisensäure behandelt wird, indem hierbei eine so lebhaft Reaktion eintritt, daß von selbst eine Erwärmung bis zu 80° zu

beobachtet ist. Es ist nicht zu bezweifeln, daß außer dem *i*-Limonen und Terpinen auch das Terpinolen entsteht; jedoch ist bekannt, daß sich dieser Kohlenwasserstoff leicht weiter zu Terpinen oder *i*-Limonen invertiert, daß er aber auch sehr zu Polymerisationen neigt. Wir erkennen demnach, daß bei der Behandlung des Linalools mit wasserentziehenden Mitteln ein recht kompliziertes Gemenge von Terpenen entsteht, unter denen sich sowohl olefinische, als auch cyclische befinden. Der Mechanismus dieser chemischen Umsetzungen ist folgender. Vergewärtigen wir uns die Konstitution des Linalools, so können durch Wasserabspaltung aus diesem Alkohol zwei olefinische Terpene entstehen, je nachdem das Wasserstoffatom von der CH_3 - oder der benachbarten CH_2 -Gruppe genommen wird; daß die benachbarte CH -Gruppe das Wasserstoffatom hergibt, ist unwahrscheinlich. Durch weitere Invertierung von seiten des einwirkenden wasserabspaltenden Reagenses können natürlich aus diesen primär gebildeten Kohlenwasserstoffen andere olefinische Terpene entstehen.

Die cyclischen Terpene bilden sich analog dem cyclischen isomeren Terpeneol, indem das aus dem Linalool primär entstehende intermediäre Glycerin unter gleichzeitigem Austritt von 2 Mol. Wasser sich alsdann in Terpeneol verwandelt. Aus dem Terpeneol seinerseits entstehen nun sämtliche oben erwähnte Terpene, das Limonen, Terpinen und ebenso auch das Terpinolen. Der Übergang dieser Terpene ineinander ist ohne weiteres klar, vgl. außerdem Tab. Linalool. Phellandren ist bisher aus dem Linalool nicht erhalten worden, ebensowenig wie dieses Terpen durch Invertierung aus dem Limonen, Terpinolen oder Terpinen dargestellt werden konnte. Unerwähnt soll nicht bleiben, daß auch Terpene aus dem Linalool a priori entstehen können, welche nicht dem hydrierten Cymol, sondern dem Tetramethylhydrobenzoltypus angehören; diese Terpene müssen dasselbe Kohlenstoffskelett haben, wie die Verbindungen der Cyklogeraniolreihe.

Vgl. Tabelle des Linalools S. 552 und 553.

52. Apopinol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Im Anschluß an das Linalool soll ein Alkohol Erwähnung finden, der von KEIMAZU (*Journ. of the Pharm. Soc. of Japan*, Nr. 253, März 1903 und *Sch.* 1904, I, 9) im Oleum apopinense (*Laurus spec.*) nachgewiesen wurde; dieses Öl wird auf Formosa gewonnen. KEIMAZU untersuchte es ausführlich und konnte in ihm Formaldehyd, Pinen, Kampfer, Eugenol, Safrol, Cineol und Dipenten durch fraktionierte Destillation usw. nachweisen (vgl. *Sch.* 1903, II, 9 und 1904, I, 9). Außerdem glaubt KEIMAZU einen neuen Alkohol isoliert zu haben.

Physik. Eig. des Apopinols. Sdp. = 197–199°; $d_{18} = 0,8942$; Pol. + 6° 4'.

Chem. Eig. des Apopinols. Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure konnte ein Aldehyd erhalten werden, welcher durch die kristallinische Natriumbisulfitverbindung gereinigt sich erwies als

Citral $C_{10}H_{16}O$; Sdp.₅₅ = 130—135°, $d_{17} = 0,8942$, Smp. der Citryl- β -Naphthocinchoninsäure 200—202°. — Außerdem erhielt KEIMAZU das

Acetat, welches sich wesentlich im Geruch vom Linalylacetat unterscheidet. — Dargestellt wird dieser Ester entweder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder durch Lösen des Natriumapopinolats in Äther und Digerieren mit Acetanhydrid. Sdp.₅₅ = 134—140°, bei gewöhnlichem Druck 207—210°.

Natriumverbindung. Durch Behandlung des Alkohols in ätherischer Lösung mit Natrium entsteht eine in Äther und Petroläther lösliche Natriumverbindung, die als amorpher gelber Körper gewonnen werden kann. Dieses Alkoholat ist äußerst reaktionsfähig; durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht der Ester, durch Behandlung mit Alkyljodiden die Äther.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}OCH_3$, dieser Äther wird erhalten aus dem Natriumapopinolat + Methyljodid; Sdp. 188—190°.

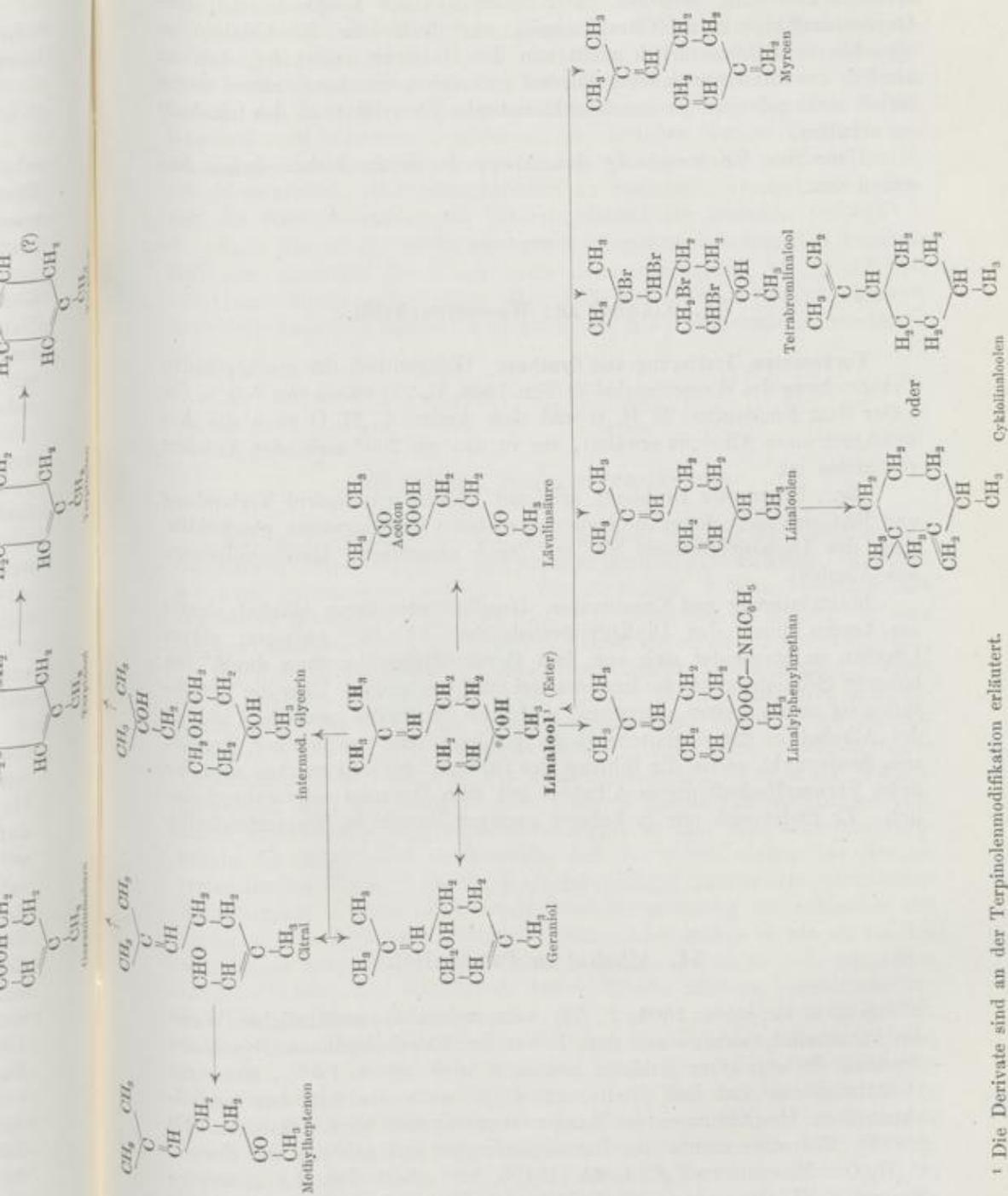
Äthyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}OC_2H_5$ wird analog erhalten, indem an Stelle des Methyljodids Äthyljodid Verwendung findet. Sdp. 195—196°. Ein

Urethan des Apopinols darzustellen gelang bisher nicht, es konnte nur die Bildung von Diphenylharnstoff festgestellt werden.

Physiol. Eig. des Apopinols Das Apopinol soll den äußerst charakteristischen Geruch des Apopinöls zeigen.

Identifizierung des Apopinols. Zum Nachweis des Apopinols haben wir bisher keine charakteristische Verbindung, da die Oxydation zu Citral auch dem gleichsiedenden Linalool usw. zukommt; vgl. Konstitution.

Konstitution des Apopinols. KEIMAZU hat die Formel $C_{10}H_{16}O$ für diesen Alkohol durch Analyse erhärtet; ebenso hat er den Beweis erbracht, daß dieser Alkohol zu den olefinischen gehört, da es ihm gelang, durch Oxydation das olefinische Citral zu erhalten. KEIMAZU macht nun selbst auf die Ähnlichkeit des Apopinols mit dem Linalool aufmerksam; jedoch will er die Identität beider Alkohole nicht anerkennen, erstens der Polarisation wegen, alsdann sollen die Acetate beider Alkohole verschieden riechen. Aus diesem Grunde will er das Apopinol eher in die Reihe des Geraniols oder Nerols stellen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Ähnlichkeit des Apopinols mit dem Linalool eine außerordentliche ist. Besonders auffallend ist der gleiche Siedepunkt und die Oxydation zu Citral; verschieden vom Linalool ist jedoch das Volumgewicht 0,8942, während Linalool 0,868 hat. Aber dies ist auch der einzige Unterschied, da die Polarisation kein Grund ist eine Verschiedenheit auszusprechen, ebenso der von KEIMAZU herangezogene verschiedene Geruch, welcher durch geringe Beimengungen modifiziert sein kann. Aber auch das spezifische Gewicht läßt sich mit dem Linalool in Einklang bringen; wir brauchen nur anzunehmen, daß geringe Beimengungen eines ähnlich siedenden Alkohols oder Ketons vielleicht der Kampfer- oder Fenchonreihe, denen ein hohes spez.



† Die Derivate sind an der Terpinolenmodifikation erläutert.

Gewicht zukommt, vorliegen. Der Siedepunkt des Apopinols und seine Oxydationsfähigkeit zu Citral scheint mir doch sehr für Linalool zu sprechen, obwohl natürlich nicht von der Hand zu weisen ist, daß ein ähnlich konstituierter anderer Alkohol vorhanden sein kann, zumal da es bisher nicht gelungen ist das charakteristische Phenylurethan des Linalools zu erhalten.

Über die Verwendung des Apopinols liegen bisher keine Angaben vor.

53. Alkohol aus Wasserfenchelöl.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Gelegentlich der erschöpfenden Untersuchung des Wasserfenchelöls (SCH. 1904, II, 91) wurde von SCH. u. Co. außer dem Phellandral $C_{10}H_{16}O$ und dem Androl $C_{10}H_{20}O$ noch die Anwesenheit eines Alkohols erwähnt, der in den um 230° siedenden Anteilen vorhanden ist.

Eig. Rosenartig riechend; gibt mit Phtalsäureanhydrid Verbindung und läßt sich nach dieser Methode von anderen Beimengungen abscheiden. Smp. des Diphenylurethans $87-90^{\circ}$ (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol).

Identifizierung und Konstitution. Der Nachweis dieses Alkohols dürfte am besten durch das Diphenylurethan Smp. $87-90^{\circ}$ gelingen; dieses Urethan unterscheidet sich von dem Geranyldiphenylurethan durch den höheren Schmelzpunkt, da letzteres bei $82,2^{\circ}$ schmilzt. Über die Konstitution ist nichts weiter angegeben, so daß es überhaupt zweifelhaft ist, ob der Alkohol in die olefinische Reihe gehört. Sein rosenartiger Geruch, sein Siedepunkt, sowie die Bildung des Diphenylurethans machen aber die nahe Verwandtschaft dieses Alkohols mit dem Geraniol sehr wahrscheinlich. Er findet sich nur in äußerst geringen Mengen im Wasserfenchelöl.

54. Alkohol in Patschuliöl.

SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 73) untersuchen in ausführlicher Weise das Patschuliöl, welches aus dem Kraut der Patschulipflanze (*Pogostemon Patchouli* Pellet), einer Labiate, gewonnen wird, zu ca. $1,5\%$, wenn die Destillation an Ort und Stelle, zu 4% , wenn sie mit den vervollkommenen Einrichtungen in Europa vorgenommen wird. GAL (A. 150 [1869], 374) untersuchte den Patschulikampfer und gab ihm die Formel $C_{15}H_{26}O$. MONTGOLFIER (C. r. 84 [1877], 88) erteilt ihm die richtigere Formel $C_{15}H_{26}O$; alsdann beschäftigt sich WALLACH 1894 (A. 279, 394)

mit ihm; er stellte auch Cadinen in dem Öl fest. Sch. u. Co. fanden nun, daß außerdem Benzaldehyd, Eugenol, ein Keton, eine Base und ein Alkohol im Öle vorhanden sind. Letzterer wurde aus den bei 44—95° unter vermindertem Druck (4 mm) übergehenden Anteilen isoliert, dadurch daß sie das Öl in Benzollösung mit Phtalsäureanhydrid etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzen; sie erhielten wenige Tropfen eines sehr angenehm nach Rosen riechenden Alkohols. Es wurde versucht, jedoch vergeblich, ein Diphenylurethan zu gewinnen. Genannte Forscher sind der Ansicht, daß ev. ein höherer Alkohol der Fettreihe vorliegt.

Nach den infolge dieses geringen Vorkommens beschränkten Angaben läßt sich natürlich die Frage noch nicht entscheiden, ob der Alkohol zur Geraniolreihe gehört oder einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist. Der Vollständigkeit halber ist er an dieser Stelle abgehandelt worden.

Olefinische Sesquiterpenalkohole.

Analogen Verhältnissen und Beziehungen, wie wir sie zwischen den olefinischen Terpenen und Sesquiterpenen kennen gelernt haben, begegnen wir auch in der Alkoholgruppe. Wie dort diese Kohlenwasserstoffe die allgemeine Formel C_nH_{2n-4} bzw. C_nH_{2n-6} hatten, so haben wir eine Gruppe Alkohole C_nH_{2n-2} ($C_{10}H_{18}O$), welche mehreren Alkoholen C_nH_{2n-4} ($C_{15}H_{26}O$) gegenüberstehen. Spalten wir aus beiden Alkoholgruppen Wasser ab, so kommen wir zu $C_{10}H_{16}$ bzw. $C_{15}H_{24}$. Noch mehr wird die Zusammengehörigkeit zwischen diesen Alkoholen und Terpenen bzw. Sesquiterpenen in der cyclisch-hydrierten Reihe zutage treten, indem dort das Vorkommen beider Gruppen ein verbreiteteres ist. Wie unter Wasserabspaltung aus dem Geraniol oder Linalool ein olefinisches Terpen bzw. durch Invertierung ein cyclisches entsteht, so läßt sich auch von vornherein die Möglichkeit voraussehen, daß aus einem olefinischen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ durch Wasserabspaltung primär ein olefinisches Sesquiterpen, alsdann aber auch durch Invertierung ein cyclisches mit einem oder mehr Ringen entstehen kann. Aber genau so wie wir bei den olefinischen Sesquiterpenen konstatieren konnten, daß sie sich nur selten in ätherischen Ölen nachweisen lassen, liegen analoge Verhältnisse für die Sesquiterpenalkohole vor; ihr Vorkommen gehört zu den größten Seltenheiten. Ihrer alkoholischen Natur nach können sie entweder primär, sekundär oder tertiär sein. Bei den cyclisch-hydrierten Sesquiterpenalkoholen werden wir die Erfahrung machen, daß hauptsächlich tertiäre Alkohole vorliegen; im Gegensatz dazu scheinen wenigstens die bisher bekannten olefinischen Sesquiterpenalkohole primäre Alkohole zu sein. Citronellol und Geraniol sind primäre Alkohole, Linalool ist ein tertiärer, die cyclisch-hydrierten Terpenalkohole werden wir als sekundäre oder

tertiäre kennen lernen. Hiernach hat es den Anschein, als ob primäre Alkohole in der aliphatischen Reihe vorherrschen, ebenso in der cyklischen, sobald die Alkoholgruppe in der Seitenkette steht, sekundäre und tertiäre, sobald die Alkoholgruppe im Kern vorhanden ist, wenn auch das tertiäre Linalool für die olefinische und das tertiäre Terpeneol für die cyklische Reihe eine Ausnahme bilden. Liegen primäre Sesquiterpenalkohole vor, so lassen sie sich zu Aldehyden bzw. Säuren oxydieren. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach müssen diese Alkohole drei doppelte Bindungen enthalten; ihr Volumgewicht muß niedriger liegen als das der cyklischen Sesquiterpenalkohole, der Brechungsexponent richtet sich nach dem Volumgewicht, der Siedepunkt ist von der ganzen Konstitution des Moleküls abhängig. Die Esterifizierung wird leicht und quantitativ vor sich gehen, wenn ein primärer Alkohol vorliegt, schwerer bei einem sekundären, unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und wahrscheinlich gleichzeitiger Invertierung bei tertiären.

Über die sonstige chemische Konstitution dieser Alkohole ist sehr wenig bekannt, auch hier dürfte die Oxydation mit Kaliumpermanganat aus den entstehenden Bruchstücken des Moleküls Aufklärung schaffen.

Ähnlich wie die olefinischen Terpenalkohole sich durch angenehmen Geruch auszeichnen, so scheint dies auch bei den olefinischen Sesquiterpenalkoholen der Fall zu sein; die bisher abgeschiedenen Vertreter dieser Körperklasse gehören zu den wohlriechenden oder im Geruch indifferenten Verbindungen und sind aus Rohölen isoliert worden, die sich durch Wohlgeruch auszeichnen.

55. Nerolidol $C_{15}H_{20}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 503), gelang es gelegentlich ihrer eingehenden Untersuchung über das Orangenblütenöl nachzuweisen, daß in den hochsiedenden Anteilen ein Alkohol $C_{15}H_{20}O$ enthalten ist, der vielleicht sowohl in freiem, als auch in verestertem Zustande in ihm vorkommt. In einer Fraktion $Sdp_{25} = 164$ bis 165° konnte nach Verseifen und abermaliger Fraktionierung ein Anteil $Sdp_{25} = 164-165^{\circ}$ erhalten werden, dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O$ ergab. HESSE und ZEITSCHEL nennen diesen Alkohol Nerolidol.

Physik. Eig. des Nerolidols. $Sdp_0 = 128-129^{\circ}$, $Sdp_{25} = 164-165^{\circ}$, $Sdp.$ unter gew. Druck = $276-277^{\circ}$, Pol. + $13^{\circ} 32'$. Der Geruch ist schwach und trägt zur Geruchswirkung des Neroliöls nicht erheblich bei, wohl aber übt er wegen seines lange haftenden Geruches fixierende Wirkung aus; Volumgewicht $d = 0,880$.

Chem. Eig. des Nerolidols. Das Nerolidol läßt sich nicht vollständig acetylieren. Bei einem Versuch 4 g zu acetylieren wurden 4,2 g eines gelben Öles erhalten: $d = 0,887$; Pol. ± 0 ; V. Z. = $114,8 = 54,1\%$ Acetat.

Aus dem niedrigen Volumgewicht dürfte sich ergeben, daß das angewandte Essigsäureanhydrid gleichzeitig wasserabspaltend gewirkt hat, so daß teilweise ein Sesquiterpen, wahrscheinlich ebenfalls olefinischer Natur, entstanden ist.

Identifizierung und Konstitution des Nerolidols. Die vorliegenden Daten über die Eigenschaften des Nerolidols sind infolge seiner geringen Menge im Orangenblütenöl bisher sehr lückenhaft, so daß weder über den Nachweis, noch über die Konstitution weitere Angaben gemacht werden können. Das auffallend niedrige Volumgewicht spricht zweifellos dafür, daß, wie bereits HESSE und ZEITSCHEL annahmen, ein olefinischer Sesquiterpenalkohol vorliegen muß.

Die geschichtliche Entwicklung in der Kenntnis der Eigenschaften des Nerolidols hat nur auf die letzten Jahre Bezug, da seine Entdeckung und weitere Untersuchung in das Jahr 1902 fallen.

56. Farnesol $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. HAARMANN und REIMER, Holzminden, stellten fest (D. R. P. 149603 und C. 1904, I, 975), daß sich in verschiedenen ätherischen Ölen, im Moschuskörneröl, im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten ein neuer Sesquiterpenalkohol befindet, den sie Farnesol nennen. Zur Isolierung dieses Alkohols werden die bei einer fraktionierten Destillation im Vakuum bei 20 mm Druck zwischen 150—200° übergehenden Anteile zunächst verseift, alsdann abermals fraktioniert. Die bei einem Druck von 10 mm zwischen 155 und 165° übergehenden Anteile liefern mit Phtalsäureanhydrid, Kampfersäure- oder Bernsteinsäureanhydrid erwärmt die sauren Ester. Diese Estersäuren werden in alkalisches Wasser gegossen und von den Beimengungen durch Ausätherung befreit. Die in Alkali gelöste Estersäure wird verseift, der abgeschiedene Alkohol ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Das Farnesol geht alsdann unter 10 mm Druck bei 160° (unkor.) über.

v. SODEN und TREFF isolierten aus dem Rosenöl (B. 37 [1904], 1094) zu ca. 1% einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der nach ihrer Meinung große Ähnlichkeit mit dem Farnesol besitzt oder mit ihm identisch ist.

Physik. Eig. des Farnesols. $Sdp_{10} = 160^{\circ}$, $d_{15} = 0,885$, $n_D = 1,488$ (HAARM. u. REIM.). $d_{15} = 0,894$, $Sdp_4 = 149^{\circ}$, $Pol. = \pm 0$; der Alkohol bildet ein ziemlich dünnflüssiges farbloses Öl, besitzt einen schwachen blumigen, etwas an Cedernholz erinnernden Geruch, verharzt sehr leicht und addiert 6 Atome Brom (v. SODEN u. TREFF).

Farnesal $C_{15}H_{24}O$. Dieser Aldehyd wird von H. u. R. durch Oxydation erhalten; Semicarbazon $C_{15}H_{24}:N.NHCONH_2$ Smp. 133—135°.

Identifizierung und Konstitution des Farnesols. v. SODEN und TREFF isolieren den Sesquiterpenalkohol aus den Rosenölen, indem sie die mittels Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung erhaltenen primären Alkohole fraktioniert destillieren. Zweifellos besitzt dieser Alkohol große Ähnlichkeit mit jenem von H. u. R. erhaltenen Farnesol. Letzteres kann man durch Oxydation und Überführung in das Farnesal identifizieren, dessen Semicarbazon bei 133—135° schmilzt. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob beide Alkohole identisch sind oder nicht. Nach den vorliegenden physikalischen Konstanten haben wir es mit einem olefinischen Sesquiterpenalkohol zu tun, wofür besonders das niedrige Volumgewicht spricht; auch die Molekularrefraktion stimmt auf einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ mit drei doppelten Bindungen. Mit diesem physikalischen Befunde stimmt auch das chemische Verhalten überein, indem 6 Atome Brom addiert werden. Daß der Alkohol ein primärer oder ev. ein sekundärer ist, könnte aus der Oxydation zu $C_{15}H_{24}O$ geschlossen werden. H. u. R. sprechen letzteren Körper als Aldehyd an, so daß von ihnen das Farnesol als primärer Alkohol angesehen wird.

Die geschichtliche Entwicklung in der Isolierung usw. des Farnesols bildet ein typisches Beispiel dafür, daß Bestandteile ätherischer Öle, die sich in so geringen Mengen wie dieser Alkohol finden und ihrer Konstitution nach zu der Methanreihe gehören, erst in den letzten Jahren aufgefunden werden konnten, nachdem es an typischen Vertretern der olefinischen Reihe, wie Geraniol, Linalool usw., gelungen war nachzuweisen, daß sich derartige Alkohole überhaupt in ätherischen Ölen finden. Erst nach Erledigung der Konstitutionsfrage dieser Alkohole war es möglich, sich auch mit ähnlichen Bestandteilen ätherischer Öle zu beschäftigen, die sich in geringerer Menge in ihnen finden.

Es ist durchaus nicht zweifelhaft, daß sich die olefinischen Sesquiterpenalkohole noch vielfach in ätherischen Ölen werden auffinden lassen; wahrscheinlich tragen sie in vielen Fällen nicht unwesentlich zum angenehmen Geruch, namentlich der Blütenöle, bei. Um derartige Alkohole zu isolieren, wird es nötig sein eine sorgfältige Fraktionierung der hochsiedenden Anteile der ätherischen Öle vorzunehmen. Wir würden den Siedepunkt derartiger Sesquiterpenalkohole je nach ihrer Konstitution zwischen 270—300° erwarten dürfen, auf Druck von 10 mm umgerechnet zwischen 145 und 175°.

Unter den abgehandelten olefinischen Alkoholen haben sich als die wichtigsten das Citronellol $C_{10}H_{20}O$, Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und Linalool $C_{10}H_{18}O$ herausgestellt. Auch ihre Verbreitung in ätherischen Ölen überwiegt bei weitem jene der übrigen hierher gehörigen Alkohole, des Hexylenalkohols, Nerols, Nerolidols, Farnesols usw. Nicht nur die Wissenschaft, sondern auch die Praxis hat von der Konstitutionserschließung dieser Alkohole große Vorteile davongetragen. Hat uns doch das Studium dieser Verbindungen den Übergang von Verbindungen der Methanreihe in cyklisch-

hydrierte vor Augen geführt, ist es uns doch gelungen von ihnen aus zu der Synthese einer Anzahl, namentlich für die Parfümerie wichtiger Verbindungen zu gelangen.

Untereinander zeigen diese drei Alkohole große Ähnlichkeit, wie es auch nicht anders zu erwarten ist, da wir das Citronellol als Dihydrogeraniol anzusehen haben, anderseits im Geraniol und Linalool dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden ist und eine doppelte Bindung in beiden gleiche Lage hat und ferner der Übergang des einen Moleküls in das andere durch Wasserabspaltung vor sich gehen kann.

Dennoch genügen diese Konstitutionsunterschiede, um deutliche Verschiedenheiten in den Reaktionen zutage treten zu lassen. Das Citronellol ist von den drei Molekülen das beständigste, so daß es z. B. durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Überführen in den Phtalsäureester vom Geraniol und Linalool getrennt werden kann, indem diese beiden Alkohole hierbei zerstört, d. h. hauptsächlich in Terpene übergeführt werden, Moleküle, welche mit Phtalsäureanhydrid nicht reagieren, also durch Ausätherung entfernt werden können. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Citronellol in β -Methyladipinsäure und Aceton über, während sich das Geraniol und Linalool hierbei zu Aceton, Lävulin säure und Oxalsäure aboxydieren lassen. Wegen seiner verhältnismäßigen Beständigkeit läßt sich das Citronellol auch nicht so leicht in cyclischhydrierte Verbindungen überführen, während sich Geraniol und Linalool ziemlich glatt mit Ameisensäure in die cyclischen Terpene Dipenten, Terpinen usw. verwandeln lassen; das Citronellol geht hierbei in guter Ausbeute in Citronellylformiat über.

Das Geraniol läßt sich aus einem Gemenge mit Citronellol und Linalool am besten durch die Chlorcalciumverbindung abscheiden. Das Citronellol mit dem Geraniol gemeinsam vom Linalool abzutrennen gelingt am besten durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung: es werden hierbei die sauren phtalsauren Ester des Citronellols und Geraniols gebildet, während Linalool nicht reagiert. Die Abscheidung des Linalools vom Geraniol und Citronellol läßt sich auf chemischem Wege kaum durchführen; wegen des niedrigen Siedepunkts des Linalools jedoch kann man durch sorgfältige fraktionierte Destillation sehr gut die Trennung bewirken.

Die übrigen Vergleiche zwischen diesen drei Alkoholen sind bei der speziellen Besprechung erörtert worden. Ihre Konstitutionserschließung in zeitlicher Beziehung hängt eng zusammen. Geraniol und Linalool wurden gleichzeitig 1891 als zur Methanreihe gehörig erkannt, während das Citronellol in reinem Zustande erst 1896 gewonnen wurde, aber sein zugehöriger Aldehyd Citronellal war ebenfalls bereits 1891 als zur olefinischen Reihe gehörig erkannt worden. Die Konstitutionsaufklärung des Geraniols und Linalools durch Oxydation mit KMnO_4 fällt in das Jahr 1894, jene des Citronellols in das Jahr 1896. Kurzum, wir erkennen, daß die Geschichte aller drei Alkohole eine sehr junge ist, daß eigentlich erst die letzten 15 Jahre Klarheit über ihre Konstitution geschaffen haben.

Auch die Totalsynthese dieser drei Alkohole ist in dieser Zeit gelungen. Aus dem synthetisch zu erhaltenden Methylheptenon wurde die Geraniumsäure gewonnen, aus welcher einerseits das Citral hergestellt, dieses in das Geraniol, letzteres in das Linalool übergeführt werden kann, andererseits durch Reduktion die Dihydrogeraniumsäure = Citronellasäure synthetisiert wird, aus welcher sich das Citronellal und aus diesem durch Reduktion das Citronellol ergibt. Für die Praxis ist es von der größten Wichtigkeit, diese Synthese zu vereinfachen.

Auch pflanzenphysiologisch ist die Ähnlichkeit dieser drei wichtigsten Alkohole der olefinischen Reihe von Interesse, indem aus ihr hervorgeht, daß der Ursprung der ätherischen Öle in allen Fällen wahrscheinlich sich als ein sehr eng zusammenhängender erweisen wird. Es ist wohl nicht zu viel gesagt, wenn wir in diesen Alkoholen das Ausgangsmaterial zur cyklisch-hydrierten Reihe, sowohl der Alkohole, als auch Ketone, sowie der Terpene sehen. Hinzukommt, daß es bisher auf keine Weise geglückt ist, durch Ringsprengung von der cyklischen Reihe aus, so mannigfaltig diese Verbindungen in den ätherischen Ölen auch vorkommen, zu den olefinischen Alkoholen zurückzugelangen; allerdings ließe sich dagegen einwenden, daß, wenn dies auch bisher auf künstlichem Wege nicht gelungen ist, es doch die Pflanze durch chemische Umsetzungen bewirken könne; allerdings scheint mir diese Annahme wenig wahrscheinlich, da ausnahmslos bei diesen Ringschlüssen bedeutende Wärmemengen frei werden, also die Bindung zwischen den Ringkohlenstoffatomen eine verhältnismäßig feste ist. Übergangen soll nicht werden, daß daher durch Zufuhr von viel Energie Ringsprengungen vorgenommen werden können und man so zu aliphatischen Molekülen gelangt; ich erinnere nur an den Übergang des Menthonoxims durch mehrere Operationen hindurch zu dem Menthocitronellol, aber dies sind dann immer gewaltsamere chemische Reaktionen, wohingegen es bisher unmöglich war z. B. vom Terpeneol aus durch Wasserzufuhr den Ring aufzusprengen und rückwärts zum Geraniol oder Linalool zu kommen. Vielleicht ist folgende Beobachtung von Interesse: Die Überführung des Geraniols in Linalool vollzieht sich weit schwieriger als die umgekehrte Reaktion. Wenn beide Alkohole gleichzeitig in einem ätherischen Öle vorkommen, so findet sich das Linalool trotz seiner relativen Unbeständigkeit doch immer in vorherrschender Menge. Geraniol scheint also in der Pflanze durch einfache Isomerisation von Linalool zu entstehen.

c) Aldehyde der Methanreihe in den ätherischen Ölen.

Die Kohlenwasserstoffe und Alkohole der aliphatischen Reihe verteilen sich in ihrem Vorkommen auf Pflanzen der verschiedensten Familien; wir müssen hierbei jedoch im Auge behalten, daß die Kohlenwasserstoffe mit wenigen Ausnahmen nur geringe Bruchteile eines ätherischen Öles ausmachen. Anders verhält es sich schon mit den Alkoholen. Hier gibt es Öle, z. B. das Palmarosa- und Rosenöl, die fast ganz aus Geraniol

bzw.
kom
logis
diese
Wie
Aldel
leich
wart
hervo
den
zahl
famil
die
Die
der
Desti
der
trenn
zunä
alde
wurd
cykli
selte
hyde

dure
bring
Krist
So g
trock
Von
xylan
Thi

berei
in d
lasse
den
Aldo
Auch
Abtr
Aldo
Thio
als f
tisch
äther
se