

größere Rolle spielen, als man bisher angenommen hat; weniger dürften dies die hochmolekularen Säuren tun, als ganz besonders die Ameisen- und Essigsäure, mit deren Hilfe sich sehr viele chemische Prozesse in der Pflanze vollziehen.

f) Ester von Säuren der Methanreihe.

Die Ester bilden sich vielfach aus Säure und Alkohol unter Wasserabspaltung. Je nach der Natur der Säure oder des Alkohols können Methanderivate, cyclische oder Benzolverbindungen vorliegen. Man könnte deshalb zweifelhaft sein, an welcher Stelle die Ester abzuhandeln sind. Aus Gründen der Übersicht dürfte es sich empfehlen die Ester an der Stelle zu besprechen, wohin sie der Natur der Säure nach gehören. Es werden demnach hier zunächst sämtliche Ester Erwähnung finden, deren Säuren der Methanreihe angehören. Die mit ihnen verbundenen Alkohole können sowohl Glieder der Methanreihe, als auch der cyclisch-hydrierten, sowie der Benzolreihe sein.

Sahen wir, wie die freien organischen Säuren verhältnismäßig nur wenig in ätherischen Ölen vorkommen, sahen wir ferner, wie sie nur wenig zu ihrem Aroma beitragen, so haben wir in der Klasse der Ester eine Gruppe von Verbindungen, welche häufig einen großen Bestandteil der ätherischen Öle ausmachen, und welche wesentlich für den Geruch des betreffenden Öles sind. Der prozentische Gehalt der Öle an Estern wechselt, ja er wechselt sogar in der einzelnen Pflanze selbst, je nachdem z. B. das Öl aus einem Pflanzenteil in verschiedenen Vegetationsperioden gewonnen wird, namentlich ist dies bei Samen und Blüten der Fall. CHARABOT hat ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung in der Pflanze angestellt, er ist der Meinung, daß vielfach zuerst Esterbildung statthatt, alsdann Abspaltung von Alkoholen und Bildung von Terpenen, aber es kann auch vielfach nach CHARABOT und HEBERT (C. r. 133 [1901], 390) die Esterbildung so vor sich gehen, daß sie aus Säure und Alkohol unter Vermittlung eines wasserentziehenden Agens in Gestalt einer Diastase im Chlorophyll vollzogen wird. Nach CHARABOTS früheren Versuchen, welche an Bergamott-, Lavendel- und Pfefferminzöl angestellt wurden, vollziehen sich die Umwandlungen der Terpenderivate in zwei voneinander zu unterscheidenden Phasen, die den Hauptabschnitten des Wachstums der Pflanze entsprechen. In der ersten Phase nehmen wir die Bildung von Terpenalkoholen und von denjenigen ihrer Umwandlungsprodukte wahr, die durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstehen, also entweder der Ester allein, oder falls die Alkohole sehr leicht Wasser verlieren, auch der Terpene. Alle diese Reaktionen finden zur Zeit der lebhaften Assimilation im kräftigsten Wachstum der Pflanze in ihren chlorophyllhaltigen Teilen statt. In der zweiten Phase, zu einer Zeit, wo die Atmungsenergie die Assimilation überwiegt, herrscht ein Überfluß an aufgenommener Sauerstoffmenge vor, so daß durch Oxydation Aldehyde bzw. Ketone aus den Alkoholen entstehen können. Zu Beginn der leb-

haften Entwicklung der grünen Pflanzenteile muß daher stete Neubildung von Alkoholen und Estern stattfinden, dahingegen die Bildung von Aldehyden und Ketonen zurücktreten. CHARABOT bewies diese seine Ansicht an der Wermutpflanze (C. r. 130 [1900], 923 und Bl. III, 23 [1900], 474).

CHARABOT und HEBERT kommen in bezug auf die Bildung verschiedener Ester, wobei sowohl verschiedene Säuren, als auch verschiedene Alkohole zugrunde liegen können, zu dem Resultat, daß unter dem Einfluß einer bestimmten Säure diejenigen Terpenalkohole am leichtesten verestert werden, von welchen die Pflanze die größte Menge an diese Säure gebunden enthält, daß ebenso diejenige Säure sich am leichtesten mit einem bestimmten Terpenalkohol verbindet, deren Ester sich in der Pflanze am reichlichsten findet, ferner, daß bei Gegenwart von zwei Alkoholen sich die Säure bei der Veresterung auf diese beiden verteilt. Daß eine Diastase, die innerhalb des Chlorophylls ihre wasserentziehende Wirkung zur Geltung bringt, das die Esterbildung bewirkende Agens ist, geht zum Teil daraus hervor, daß eine organische Säure, z. B. Essigsäure, Linalool viel schwerer verestert, als dies in der Pflanze geschieht.

Sicherlich liegen die Verhältnisse so, daß Alkohol und Säure primär in der Pflanze gebildet werden können und dann erst Esterbildung stattfindet, daß aber auch unter Umständen Esterbildung primär vor sich geht und aus dem Ester Alkohol und Säure, bzw. Säure und Terpen entstehen können. —

Die Abscheidung der Ester aus den ätherischen Ölen ist eine schwierige Operation, weil wir keine Reagentien kennen, durch welche sie sich in kristallinischem Zustande heraustrennen lassen. Wir sind deshalb entweder darauf angewiesen, zuerst alle anderen Verbindungen abzuscheiden, oder aber wir wenden am besten die fraktionierte Destillation an, verseifen alsdann und synthetisieren den Ester, nachdem wir den Alkohol nach bekannten Methoden gereinigt haben.

Die Synthese der Ester verläuft je nach der Natur des Alkohols und der Säure verschieden leicht. Die Veresterung der primären Alkohole geht am glattesten vor sich, während die tertiären Alkohole besonders zur Wasserabspaltung neigen bzw. aus dem primär gebildeten Ester sehr schnell die Säure wieder abspalten. Unter den Säuren genügt z. B. bei der Ameisensäure und dem Citronellol ein Erhitzen, um das Citronellylformiat zu bilden; um die Acetate zu erhalten, verfährt man am besten so, daß man den Alkohol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat am Rückflußkühler kocht.

Zur Esterbildung hat man jedoch nicht immer die Alkohole nötig, sondern man kann auch von den Terpenen ausgehen, indem man nach BERTRAM (D. R. P. 67255) die organische Säure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure nicht nur auf die Alkohole, sondern auch auf Terpene, welche diese Alkohole leicht bilden, einwirken läßt. Auch KONDAKOW (J. pr. II, 65 [1902], 201) und ERTSCHIKOWSKY (Bl. III, 16

[1896], 1584) gehen von Alkoholen oder Terpenen und Säuren aus und setzen etwas Zinkchlorid hinzu.

Ferner kann man die Ester, die in den ätherischen Ölen vorkommen, nach den sonstigen in der organischen Chemie üblichen Methoden gewinnen, aber die Veränderlichkeit der Terpenalkohole bewirkt in speziellen Fällen Abänderungen. Zuweilen kann man von den Alkoholaten ausgehen und Säurechloride oder Anhydride in absolut ätherischer Lösung einwirken lassen; sehr wenig empfiehlt es sich von dem Alkoholchlorid auszugehen und dieses auf das Alkalisalz der Säure reagieren zu lassen. Auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole bei Gegenwart von Basen (Pyridin) lassen sich Ester gewinnen.

Die Ester sind in ätherischen Ölen über das ganze Pflanzenreich verbreitet; am häufigsten finden sie sich in denjenigen Ölen, in denen der eine Komponent, der Alkohol, vorkommt. So finden wir häufig Linalool und Linalylacetat, Citronellol und Citronellylacetat, Geraniol und Geranylacetat bzw. ev. -tiglinat, Terpeneol und Terpinylacetat, Benzylalkohol und Benzylacetat, Oktylalkohol und Oktylacetat, Borneol und Bornylacetat usw. vergesellschaftet vor. Aber auch nicht selten treffen wir gemeinsam in einem ätherischen Öl den Ester zusammen mit dem Aldehyd oder Keton an, welche zu dem Alkohol des Esters gehören; so kommen Citral und Geranylacetat, Citronellal und Citronellylacetat, Menthon und Menthylacetat, Tanacetone und Tanacetylacetat usw. zusammen vor. Man erkennt so recht aus diesen angeführten Beispielen die physiologische Zusammengehörigkeit von einerseits dem Alkohol und seinen Oxydationsprodukten — Aldehyd oder Keton —, sowie andererseits den Estern dieser Alkohole.

In den wenigsten Fällen überwiegen jedoch die Ester prozentualiter in den ätherischen Ölen, jedoch ereignet es sich, daß wie im Bergamott- und Lavendelöl ca. 30—40% Ester vorhanden sein können; in anderen Fällen ist der Anteil, wie wir im speziellen Teil sehen werden, noch größer. Überall aber, wo Ester vorkommen, verleihen sie dem Öl ihren charakteristischen Geruch, wenn auch nur wenige Prozente in ihm vorhanden sind; für die Parfümerie sind die Ester daher in vielen Fällen unersetzlich.

Die quantitative Bestimmung der Ester ist deshalb wegen der Wichtigkeit des Gehalts eines ätherischen Öles an diesen Verbindungen von großer Bedeutung. Im allgemeinen bedient man sich zur quantitativen Bestimmung der Ester der Verseifung (vgl. KREMEL, Pharm. Post 21, Nr. 50 und SCH. 1894, II, 62); die verbrauchte Menge Alkali läßt sich durch Titration der nicht verbrauchten ermitteln. Man muß hierbei jedoch im Auge behalten, daß chemische Verbindungen wie z. B. Säuren, Laktone und Aldehyde, die ebenfalls Alkalilauge verbrauchen, abwesend sein müssen. Weiteres über die Esterbestimmung vgl. im allgemeinen Teil und bei den einzelnen Estern. Ist Säure zugegen, so titriert man sie vorher oder man entfernt sie zweckmäßig durch Sodalösung; bei Gegen-

wart besonders von Benzolaldehyden, wie Zimtaldehyd, müssen diese vorher entfernt werden.

Über die physikalischen Eigenschaften der Ester ist zu erwähnen, daß sie in den meisten Fällen flüssig sind, nur selten fest, wie z. B. Bornylacetat; der Siedepunkt der Formiate liegt teilweise wenig höher als jener der Alkohole, die Acetate sieden höher als die Formiate usw. Das Volumgewicht der Ester ist höher als jenes der Alkohole, die Formiate sind spezifisch schwerer als die zugehörigen Acetate usw. Über Polarisationsregelmäßigkeiten vgl. das Menthol. Den angenehmsten Geruch weisen besonders die Acetate auf und sind deshalb für die Parfümerie am wichtigsten. Fast alle hier in Frage kommenden Ester zersetzen sich mehr oder weniger bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so daß in allen Fällen die fraktionierte Destillation im Vakuum vorgenommen werden muß. Schon bei der Destillation mit Wasserdämpfen nehmen wir vielfach eine Spaltung in Säure und Alkohol bzw. Terpen wahr, wie z. B. beim Linalylacetat. — Im übrigen schliessen sich die chemischen Reaktionen der Ester vollkommen an jene der beiden Komponenten, des Alkohols und der Säure, an. Der Zusammenhang mit den Terpenen ist daher genau derselbe wie der zugehörigen Alkohole mit diesen.

Die Identifizierung der Ester erfolgt einmal, indem man sie durch fraktionierte Destillation so weit wie möglich zu reinigen sucht, alsdann ihre physikalischen Konstanten bestimmt. Liegt ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Ester vor, so genügt die Schmelzpunktbestimmung. Zur weiteren Identifizierung verseift man und bestimmt die Natur des Alkohols und der Säure, so wie dies bei diesen beiden Gruppen angegeben ist, indem man zunächst den Alkohol der alkalischen Lösung mit Äther entzieht und die Säure aus der alkalischen Lösung durch anorganische Säuren freimacht.

Die Konstitution des Esters ergibt sich alsdann aus der Konstitution dieser beiden Komponenten.

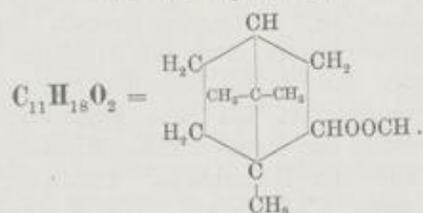
Geschichtlich ist zu bemerken, daß die Ester in den ätherischen Ölen vielfach zu den sehr lange bekannten organischen Verbindungen gehören. Sobald man in der organischen Chemie die Natur der Ester überhaupt erkannt hatte, gelang es auch, sie in den ätherischen Ölen aufzufinden. Die Ester der Angelicasäure, Hexylbutyrat, Oktylbutyrat, Isovalerianate, Capronate usw. sind seit 50 Jahren vielfach der Gegenstand des Studiums gewesen. Nichtsdestoweniger ist der Nachweis von Estern, vorzüglich jener der olefinischen Terpenalkohole, erst mit den verfeinerten chemischen Hilfsmethoden besonders in den letzten 20 Jahren gefördert worden; von Jahr zu Jahr hat man neue Ester aufgefunden bzw. bekannte Ester in neuen Ölen nachgewiesen, so daß ihre Wichtigkeit namentlich auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht erst in jüngster Zeit erkannt ist. Verwendung finden die Ester, wie erwähnt, hauptsächlich in der Parfümerie.

1. Ester gesättigter Säuren der Methanreihe.

Formiate.

Formiate finden sich selten in ätherischen Ölen, ebenso wie die freie Ameisensäure in ihrem Vorkommen zurücktritt. Wir müssen annehmen, daß sowohl die Ameisensäure, als auch andere organische Säuren, falls sich Terpene in den ätherischen Ölen finden, vielfach von der Pflanze weiter verarbeitet sein müssen, da die Ester eine Spaltung in Säure und Alkohol bzw. Terpen erlitten haben.

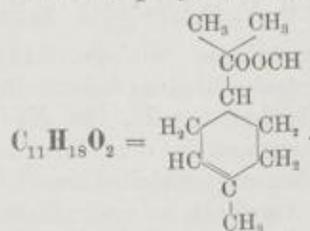
99. Bornylformiat



Vorkommen, Isolierung usw. Nach GEROCK (Journ. d. Pharm. t. Elsaß-Lothringen 19 [1892], 82 und Journ. d. pharm. 1892, 445) sind im Baldrianöl die Borneolester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure vorhanden, und zwar am meisten von letzteren; es ergeben sich ca. 9,5% Baldriansäureester und je 1% der Borneolester der übrigen Säuren. Außerdem finden sich nach OLIVIERO (C. r. 117 [1893], 1096; Bl. III, 11 [1894], 150 und 13 [1895], 917) Ester eines Alkohols $C_{10}H_{20}O_2$, also ev. auch sein Formiat, im Baldrianöl (vgl. BRUYLANTS, B. 11 [1878], 452). Im japanischen Baldrianöl kommt dagegen das Bornylformiat nicht vor.

Das Edelschafgarbenöl (*Achillea nobilis*) untersuchte ECHTERMAYER (Ar. 243 [1905], 238) und konstatierte 18,2% Ester, ferner Kampfen usw. Die Säuren der Ester waren Ameisen-, Essig- und Caprinsäure (?), während als Alkohole Borneol und ein bei 197–201° siedender festgestellt wurden.

100. Terpinylformiat



Vorkommen, Isolierung usw. Im Ceylon-Cardamomenöl, welches aus den Kapsel Früchten von Elettaria- und Amomumarten der Familie der Zingiberaceen erhalten wird, wurde von WEBER (A. 238 [1887], 98) das

Terpinen entdeckt; ferner ist Terpeneol vorhanden. Bei G. und H. S. 410 lesen wir: „Während der Destillation wurde Abspaltung von Wasser, sowie von Ameisen- und Essigsäure beobachtet, was auf Ester des Terpeneols schließen läßt, deren Menge nicht ganz unbedeutend ist und, wie aus den Verseifungszahlen hervorgeht, ca. 10—20% beträgt.“

Über ein Formiat im Arnikawurzelöl vgl. SIGEL (A. 170, 345).

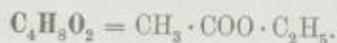
Acetate.

Am weitesten verbreitet treffen wir unter den Estern in den ätherischen Ölen die Acetate an; es müssen deshalb die Bedingungen der Bildung von Estern gerade dieser Säure mit Alkoholen während der Umsetzungen in dem Leben der Pflanzen besonders günstige sein. Wir finden sowohl Acetate von gesättigten, als auch ungesättigten Alkoholen der Methanreihe, ferner Acetate von mono- und bicyklisch-hydrierten Alkoholen, schließlich von Alkoholen der Benzolreihe. Vorzüglich walten aber die Acetate cyclisch-hydrierter Alkohole vor. Die Acetate gehören zu den am meisten in der Parfümerie Verwendung findenden Estern.

a) Acetate von Alkoholen der Methanreihe.

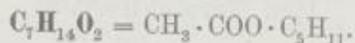
a) Acetate gesättigter Alkohole der Methanreihe.

101. Athylacetat



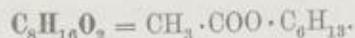
Vorkommen. GÖPPERT (A. 111, 127) fand, daß die Blüten von *Magnolia fuscata* Andrews auffallend nach Äthylacetat riechen.

102. Isoamylacetat



Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer Untersuchung des ätherischen Öles aus *Eucalyptus Globulus* behandelten SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 47) die um 140° siedenden Anteile, die die Verseifungszahl 38 aufwiesen, mit Kaliumpermanganat in der Kälte und entfernten auf diese Weise die Terpene; an dem zurückbleibenden Öl war deutlich der charakteristische Geruch des Amylacetats wahrnehmbar. In den um 130° siedenden Anteilen wiesen BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, 9 [1893], 429) Amylalkohol nach. SCH. u. Co. zeigten, das es Isoamylalkohol ist.

103. n-Hexylacetat



Vorkommen, Isolierung usw. In den ätherischen Ölen verschiedener *Heracleum*-arten begegnet man einer großen Anzahl von Estern. WÖHLER (A. 152, 1) war durch den ähnlichen Geruch, den die Früchte von *Heracleum giganteum*, die in Gärten als Zierpflanze angebaut wird, mit den im Laboratorium dargestellten synthetischen Estern zeigten, auf den Gedanken gekommen, daß ev. auch in jenen Früchten analoge chemische Verbindungen vorhanden sein möchten. Er veranlaßte ZINCKE, die Untersuchung dieser Früchte aufzunehmen; sie wurde fortgesetzt und auf die bei uns einheimische Art von *Heracleum Sphondylium* ausgedehnt. Es war von Hause aus anzunehmen, daß sich in vielen ätherischen Ölen esterartige Verbindungen vorfinden werden, einmal da sich diese Verbindungen durch große Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnen, andererseits aber auch viele Pflanzen, besonders deren Früchte, im Geruch auffallend an die Ester organischer Säuren erinnern. — ZINCKE fand nun, (A. 152, 1), daß das Öl von *Heracleum Sphondylium* ($d_{20} = 0,864$) schwach sauer reagierte und bei der fraktionierten Destillation bei 190° zu sieden begann, während der letzte Tropfen bei 270° überging. Es gelang hauptsächlich zwei Fraktionen zu erhalten, von denen die eine bei 190 — 195° , die zweite, welche die Hauptfraktion bildete, bei 206 — 208° siedete. Diese letztere enthält, wie wir sogleich sehen werden, Oktylacetat.

In der Fraktion 190 — 195° sind wahrscheinlich Ester eines niedriger siedenden Alkohols, und zwar des n-Hexylalkohols, vorhanden; jedoch werden in der oben ausgeführten Arbeit keine weiteren Angaben von ZINCKE hierüber gebracht. In einer zweiten Arbeit wird über *Heracleum*-öl, wahrscheinlich *Heracleum giganteum*, von FRANCHIMONT und ZINCKE berichtet (A. 163, 193). In dieser Arbeit finden sie, daß hauptsächlich zwei isomere Ätherarten vorkommen, und zwar der Essigsäure-n-Oktyläther und der Buttersäure-n-Hexyläther; beide besitzen annähernd denselben Siedepunkt. Der größte Teil des Rohöls ging bei 201 — 206° über. Diese Fraktion wurde verseift. Als alkoholische Bestandteile ergaben sich der Hexylalkohol und der Oktylalkohol. Über die Derivate des Oktylalkohols vgl. denselben.

Der Hexylalkohol wurde durch fraktionierte Destillation abgetrennt, Sdp. 157 — 158° , $d_{23} = 0,819$. ZANDER (A. 224, 82) findet Sdp. $156,6^\circ$, $d_0 = 0,8327$, vgl. daselbst weitere physikalische Daten, ebenso LIEBEN und JANECEK (A. 187, 135) und FRENTZEL (B. 16, 744). FR. und Z. stellen dar das

Hexyljodid $C_6H_{13}J$ durch Einwirkung von Jod und rotem Phosphor auf den Alkohol; Sdp. $179,5^\circ$, $d_{17,5} = 1,4115$.

Hexylacetat $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{13} \cdot OOC \cdot CH_3$ Sdp. 169 — 170° , $d_{17,5} = 0,889$.

Hexylcapronat $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{13} \cdot OOC \cdot C_5H_{11}$ wurde als Nebenprodukt bei der Oxydation des Oktylalkohols gewonnen; Sdp. $245,6^\circ$, $d_{17,5} = 0,865$.

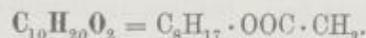
Capronsäure $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11} \cdot COOH$, Sdp. 204,5—205°; Capronsäureäthylester $C_8H_{16}O_2$, Sdp. 164,9—165,9°, $d_{17,5} = 0,8765$; ferner wurden das Baryum-, Kalk- und Sifersalz dieser Säure dargestellt.

In einem sehr ausführlichen Vergleich kommen FR. und Z. dazu, daß in dieser Säure wahrscheinlich die normale und in dem Alkohol demnach der n-Hexylalkohol vorliegt.

Im Jahre 1877 untersuchte MÖSLINGER (A. 185, 26) im Laboratorium von POLECK in Breslau ebenfalls das ätherische Öl von *Heracleum Sphondylium*. Er fraktionierte und erhielt niedriger siedende Anteile als ZINCKE, auch konnte er keinen freien Oktylalkohol nachweisen. Die zuerst übergehenden Anteile bestanden im wesentlichen aus Äthylbutyrat (vgl. GUTZEIT A. 177, 344), der Sdp. lag bei 110—175°; durch Verseifung wurde festgestellt, daß als Hauptbestandteil Äthylalkohol vorhanden ist, außerdem aber auch in untergeordneter Menge n-Hexylalkohol; von Säuren wurden Essigsäure und n-Buttersäure nachgewiesen, so daß dem Siedepunkt nach Hexylacetat und Äthylbutyrat, außerdem nur wenig Hexylbutyrat vorhanden war. Weitere Derivate des Hexylalkohols werden nicht angegeben. In den höher siedenden Anteilen wurde hauptsächlich Oktylacetat und wenig Oktylcapronat nachgewiesen. Im Destillationswasser fanden sich Essigsäure, Capronsäure, wenig Äthyl-, mehr Methylalkohol.

Über die Konstitution des Hexylalkohols ist nachzutragen, daß die Überführung in Capronsäure von der größten Wichtigkeit für diese Frage ist. Die erhaltene Capronsäure ist identisch mit der normalen; vgl. LIEBEN und ROSSI (A. 159, 75 und A. 170, 89), ferner FITTIG (A. 200, 49), sowie ANSCHÜTZ (Destill. unter vermind. Druck 2. Aufl. S. 55), ferner VAN RENESSE (A. 166, 81 und A. 171, 380).

104. n-Oktylacetat



Vorkommen, Isolierung usw. Der Hauptbestandteil der oben erwähnten ätherischen Öle verschiedener *Heracleum*-arten, besonders von *H. Sphondylium* und *H. giganteum*, wird von Oktylacetat und Hexylbutyrat gebildet (ZINCKE, A. 152, 1 und Z. V [1869], 55), daneben findet sich etwas freier Oktylalkohol, sowie in einer niedrigeren Fraktion Hexylverbindungen. Über einen Teil der Derivate des Oktylalkohols vgl. letzteren S. 389. In den höher siedenden Anteilen findet sich Oktylcapronat, dagegen konnten in den niedriger siedenden von GUTZEIT (A. 177, 344) und von MÖSLINGER (A. 185, 26) Äthylbutyrat und Hexylacetat konstatiert werden, nachdem ZINCKE die Anwesenheit eines Esters eines niedriger siedenden Alkohols bereits angedeutet hatte. Das Oktylacetat läßt sich am besten durch fraktionierte Destillation aus den Rohölen abscheiden,

und zwar besteht die Fraktion 206—208° hauptsächlich aus Oktylacetat, $d_{16} = 0,8717$.

Von den Derivaten ist außer den beim Oktylalkohol angegebenen noch das Studium der durch Oxydation des Oktylalkohols mit Chromsäure erhaltenen Oktylsäure nachzutragen; VAN RENESSE (A. 171, 380) führt an, daß die Oktylsäure bei niedriger Temperatur sogleich erstarrt. Er findet, daß sie mit der n-Caprylsäure übereinstimmt und kommt im Gegensatz zu ZINCKE zu dem Ergebnis, daß beide Säuren identisch sind, daß demnach die Oktylsäure normale Struktur hat, da nach den Untersuchungen LIEBENS (A. 170, 89) der Caprylsäure normale Struktur zukommt.

Das Oktylacetat dürfte sich am besten durch seinen Siedepunkt identifizieren lassen, alsdann durch seine Verseifung und Überführung in Oktylalkohol und durch die Oxydation des letzteren zum Oktylaldehyd, welcher eine bei 234° schmelzende Oktyl- β -Naphthocinchoninsäure liefert. Die Essigsäure läßt sich an dem charakteristischen Silber-salz erkennen. Die Konstitution ergibt sich aus den Spaltungsprodukten, der Oktylalkohol ist durch seine Überführung in die n-Caprylsäure als normaler erkannt.

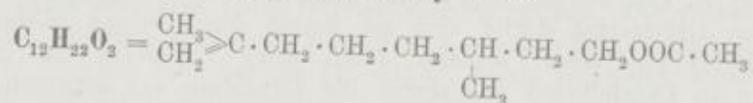
Geschichtlich ist zu bemerken, daß das Oktylacetat demnach zu den am längsten bekannten Estern, welche in ätherischen Ölen vorkommen, gehört. Die Oktylverbindungen sind überhaupt erst leichter zugänglich geworden, als man die Oktylester in den Früchten der Heracleumarten entdeckte. Bald nach ZINCKE fand auch VAN RENESSE im Jahre 1873 (A. 166, 80), daß das ätherische Öl aus den Früchten der Umbellifere *Pastinaca sativa* L. aus Oktylestern besteht und zwar hauptsächlich aus dem Oktyl-n-Butyrat. Zahlreiche Derivate des n-Oktylalkohols wurden in der Folgezeit gewonnen, die in ihrer Hauptsache bereits Erwähnung gefunden haben. AHRENS stellt ferner 1886 (B. 19, 2717) Derivate des Oktylalkohols dar, und zwar berichtet er besonders über das Oktylbenzol, Sdp. 262—264°, $d_{14} = 0,852$, erstarrt bei -7° ; er gewinnt ein Monochloroktylbenzol, Monobromoktylbenzol, Monojodoktylbenzol, m-Nitrooktylbenzol, o-Mononitrooktylbenzol, p-Mononitrooktylbenzol, Dinitrooktylbenzol, ferner reduziert er das o-Nitrooktylbenzol zu o-Amidooktylbenzol.

β) Acetate ungesättigter Alkohole der Methanreihe.

Bei dem Vorkommen der freien Alkohole der Methanreihe in den ätherischen Ölen nehmen wir wahr, daß die gesättigten Glieder dieser Reihe gegen die ungesättigten zurücktreten. Prozentualiter kommen in den Ölen diese gesättigten Alkohole ebenfalls nur in geringer Menge vor, wohingegen die ungesättigten Alkohole häufig den Hauptbestandteil ätherischer Öle ausmachen; besonders kommen der einfach ungesättigte primäre Alkohol Citronellol $C_{10}H_{20}O$, der zweifach ungesättigte primäre Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und das tertiäre Linalool $C_{10}H_{18}O$ in Frage.

Analog liegen vielfach die Verhältnisse bei den Estern, welche die erwähnten gesättigten und ungesättigten Alkohole der Methanreihe mit Säuren dieser Gruppen bilden, besonders treten diese Verhältnisse auch bei den Acetaten hervor. Citronellyl-, Geranyl- und Linalylacetat sind nicht nur verbreitet in den ätherischen Ölen, sondern bilden auch vielfach ihren Hauptbestandteil.

105. Citronellylacetat



Vorkommen. Von den erwähnten drei ungesättigten Alkoholen ist das Citronellol in Form des Acetats am wenigsten verbreitet. KREMERS kommt gelegentlich seiner Untersuchung über das Citronellöl (Proceed. of the Am. Pharm. Assoc. 35 [1887], 571) zu dem Resultat, daß in dem Öl Ester, Acetate und Valerianate, vorhanden sind. DODGE (Am. 11 [1889], 456) stellt außer der Anwesenheit von Citronellal auch jene von Citronellol fest. Nach SCH. u. Co. (Sch. 1895, I, 21) ist auch ev. Linalool zugegen. Wahrscheinlich ist die Essigsäure an diese beiden Alkohole gebunden.

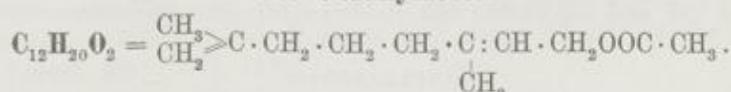
Auch im Pelargoniumöl ist Citronellylacetat vorhanden. BARRIER und BOUVEAULT (C. r. 119, 281) und TIEMANN und SCHMIDT (B. 29, 924) weisen unter den veresterten Säuren und Alkoholen Essigsäure und Citronellol nach. Das Polarisationsvermögen der Ester des Citronellols ist größer als jenes des freien Alkohols.

Eig. des Citronellylacetats. Sdp.₁₅ = 119—121°, $d_{17.5} = 0,8928$, $[\alpha]_D = +2,37^\circ$, $n_D = 1,4456$ (TIEMANN und SCHMIDT, B. 29, 907); FLATAU und LABBE (C. r. 126, 1727) geben an Sdp.₂₄ = 172—173°. Über weitere physikalische und chemische Eigenschaften vgl. Citronellol.

Die Identifizierung des Citronellylacetats erfolgt am besten zunächst durch fraktionierte Destillation, alsdann durch Verseifung. Das Citronellol (vgl. dasselbe) läßt sich durch Überführung in Citronellal und durch Darstellung der bei 225° schmelzenden Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure oder durch das bei 84° schmelzende Semicarbazon charakterisieren. Die Konstitution des Citronellylacetats ergibt sich aus der Konstitution der Komponenten.

Geschichtlich fallen sowohl die Entdeckung des Citronellylacetats, als auch die seiner Derivate vollkommen in die Zeit der letzten 15 Jahre, indem auch hier das beim Citronellol bzw. Citronellal Erwähnte Geltung hat.

106. Geranylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. In demselben Verhältnis, wie das Geraniol im freien Zustande in den ätherischen Ölen sich häufiger findet wie das Citronellol, so konnte auch sein Acetat öfter in der Natur konstatiert werden als das Citronellylacetat. Natürlich war es erst möglich diesen Ester zu isolieren und in ätherischen Ölen nachzuweisen, als man das Geraniol kennen gelernt hatte und sich über die chemische Natur dieses Alkohols im großen und ganzen klar war. Es ist deshalb das Geranylacetat erst in den letzten 15 Jahren sowohl synthetisch dargestellt, als auch aus ätherischen Ölen isoliert worden. Die Abscheidung in letzterem Falle geschieht dadurch, daß man die Öle wiederholt der fraktionierten Destillation unterwirft und die zwischen 240 und 250° übergehenden Anteile auffängt. Da jedoch das Geranylacetat sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzerstört destillieren läßt, so ist es besser im Vakuum zu fraktionieren und die Fraktionen besonders zu untersuchen.

Das Vorkommen in der Natur gestaltet sich nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet folgendermaßen:

Gramineae.

Wie beim Geraniol erwähnt wurde, besteht das Palmarosaöl (*Andropogon Schoenanthus* L.) hauptsächlich aus Geraniol; ein Teil des Geraniols findet sich in dem Öl verestert. GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. 234 [1896], 321) untersuchten das Öl nach dieser Richtung. Die Estermenge in ihm beträgt ca. 12—20%, ferner findet sich 1% Dipenten, Spuren Methylheptenon, Rest Geraniol.

Die Ester sind Geranylacetat und Geranylcapronat (Essigsäure = 41,9%), ungefähr zu gleichen Teilen. Beide Säuren wurden durch die Silbersalze nachgewiesen. Schon KREMEL (Pharmac. Post 21, 823) hatte Verseifung des Palmarosaöls ausgeführt. Ameisensäureester sind in ihm nicht vorhanden. G. u. H. geben S. 364 an, daß die Menge des im Palmarosaöl enthaltenen Geraniols 76—93% beträgt, wovon der größte Teil frei, etwa 5,5—11% als Ester vorhanden sind.

Anonaceae.

REYCHLER studierte das Ylang-Ylang- und Canangaöl (*Cananga odorata*) (C. 1894, II, 155; Bl. III, 11, 1045 bzw. C. 1895, I, 61; Bl. III, 11, 582 und Bl. III, 13, 140). Er stellte in diesen Ölen Ester fest; wahrscheinlich ist in beiden das Acetat des Geraniols vorhanden.

Lauraceae.

Gelegentlich der Untersuchung des Sassafrasblättersöls (*Sassafras officinalis* Nees) konnten POWER und KLEBER (Pharm. Rev. 14 [1896], 103)

konstatieren, daß außer Citral die beiden isomeren Alkohole Linalool und Geraniol frei und als Essig- und Baldriansäureester vorkommen.

Geraniaceae.

Das Pelargoniumöl (*Pelargonium spec.*) ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Palmarosaöl; es findet sich in ihm hauptsächlich Geraniol $C_{10}H_{18}O$, außerdem Citronellol, indem z. B. ein Réunion-Geraniumöl 80% Alkohole lieferte, wovon zuweilen die eine Hälfte Geraniol, die andere Citronellol war, außerdem ist wahrscheinlich Linalool vorhanden; in anderen Geraniumölen waren $\frac{4}{5}$ Geraniol und $\frac{1}{5}$ Citronellol. Ferner finden sich in dem Öl Ester sowohl des Geraniols, als auch des Citronellols, und zwar sind diese Alkohole an Essig-, Butter-, Valerian- und Tiglinsäure gebunden (vgl. BARBIER und BOUVEAULT, C. r. 119 [1894], 281; SCH. 1894, I, 31).

Rutaceae.

Die verschiedenen Citrusöle, welche sich durch ihren Gehalt an olefinischen Kampferarten, Citral, Citronellal, Geraniol, Linalool usw. auszeichnen, weisen auch die Ester letzterer Alkohole auf, und zwar besonders häufig findet sich das Geranylacetat. Das Petitgrainöl (*Citrus Bigaradia* Risso), welches aus den Blättern, Zweigen und jungen Früchten gewonnen wird, besteht hauptsächlich aus Estern, deren Gehalt zwischen 40 und 85% meist gegen 50% beträgt; außerdem ist Limonen und ein Sesquiterpen vorhanden (vgl. auch CHARABOT und PILLET, Bl. III, 21 [1899], 74). PASSY (Bl. III, 17 [1897], 519) behauptet, daß Geranylacetat einen nicht unwesentlichen Bestandteil des Petitgrainöls ausmache, ohne weitere Belege dafür zu bringen. SEMMLER und TIEMANN (B. 25 [1892], 1186) hatten bereits Linalylacetat nachgewiesen. SCH. u. Co. (SCH. 1902, II, 69) fanden Spuren von wahrscheinlich Anthranilsäuremethylester und gelangten durch häufiges Fraktionieren zu einem Anteil, dessen Konstanten denen des Geranylacetats sehr nahe kamen; es wurde verseift und sowohl Essigsäure wie Geraniol nachgewiesen. v. SODEN und ZEITSCHEL (B. 36 [1903], 265) untersuchten alsdann das Paraguay-Petitgrainöl und konstatierten neben Geranylacetat das Nerylacetat (vgl. SCH. 1903, I, 58).

Über ein südamerikanisches Orangenöl, das wahrscheinlich aus den Blüten und Blättern der bitteren Orange gewonnen war, berichten UMNEY und BENNETT (Pharm. Journ. 72 [1904], 217); sie wiesen in ihm Linalylacetat, Geraniol, l-Pinen und Dipenten, auch Linalool, ev. Terpeneol und schließlich in der letzten Fraktion Geranylacetat nach.

Im Orangenblütenöl konstatierten HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66 [1902], 501) bereits früher Geranylacetat, indem sie die Essigsäure durch das Silbersalz und das Geraniol durch die Chlorcalciumverbindung nachwiesen.

Im Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso) wollen UMNEY und SWINTON (Pharm. Journ. London 61 [1898], 196 und 370) Geranylacetat nachgewiesen haben. SCH. u. Co. halten den Beweis für nicht ganz einwandfrei,

da das Geraniol auch aus dem Citral durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge entstanden sein kann und für die Essigsäure ebenfalls Derivate und Analysen fehlen. Vgl. BURGESS und CHILD (Journ. of the Soc. of chem. indust. 20 [1901], 1176).

Myrtaceae.

In einigen Eucalyptusspezies ist ein großer Geranylacetatgehalt nachgewiesen worden. Aus *Darwinia fascicularis* Rudge haben BAKER und SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33 [1899], 163) ein Öl zu 0,3—0,5% gewonnen. Es wurde in ihm ein Gehalt an Geranylacetat von 57—65% festgestellt. SCH. u. Co. (SCH. 1900, II, 17) fanden auf Geranylacetat umgerechnet 62,86%; vgl. daselbst auch über das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn.

Aus *Eucalyptus Macarthuri* konnte SMITH (Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 34 [1900], 142) zu 0,112% ein Öl erhalten, $d = 0,9245$, $\alpha_D = +3,6^\circ$; bei der Verseifung ergab sich ein Gehalt zu 59,95% auf Geranylacetat umgerechnet. Das durch Verseifung erhaltene Geraniol siedete bei 224—225°, $d_{20} = 0,885$, und gab oxydiert Citral, die Essigsäure wurde als Baryumsalz nachgewiesen. SCH. u. Co. (SCH. 1901, II, 23) untersuchten ebenfalls dieses Öl und fanden 63,70% Ester, welcher hauptsächlich aus Geranylacetat bestand. Vgl. auch G. SMITH (Chem. N. 83, 5 und C. 1901, I, 319). —

Ferner findet sich in verschiedenen Linaloeölen ev. Geranylacetat. SCH. u. Co. (SCH. 1905, II, 44) beschäftigen sich mit den rechtsdrehenden Linaloeölen und finden unter anderem d-Linalool, l-Terpineol vom Smp. 35°, Geraniol und Nerol; letzteres kommt wahrscheinlich auch in den linksdrehenden Linaloeölen vor.

Labiatae.

Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) wurden festgestellt Linalool, Linalylacetat, -butyrat, -valerianat (?), Geraniol, Pinen, Cineol, Cumarin; SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 40) wiesen ferner nach Valeraldehyd (?), Amylalkohol, ein Keton $C_8H_{16}O$, d-Borneol und schließlich Geranylacetat und -capronat. —

Zur Synthese des Geranylacetats ist zu bemerken, daß sich dieser Ester quantitativ beim Kochen des Geraniols mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflußkühler gewinnen läßt. Ferner entsteht auch Geranylacetat beim Kochen von Linalool mit Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid, aber es bildet sich kein reines Geranylacetat, sondern es ist neben Linalylacetat mit Terpenylacetat vermengt. Durch Verseifung dieses Einwirkungsproduktes glaubte BARBIER den Alkohol Licarhodol erhalten zu haben (vgl. Geraniol).

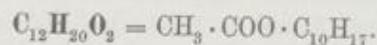
Physik. und chem. Eig. des Geranylacetats. BARBIER (Bl. III, 11, 100) gibt an Sdp._{14,5} = 129—130,5°, $d_0 = 0,9388$, $n_D = 1,4614$. BERTRAM und GILDEMEISTER (J. pr. II, 49, 189) finden Sdp. 242—245°, nicht unzersetzt, Sdp.₁₆ = 127,8—129,2°, $d_{15} = 0,9174$, $n_D = 1,4628$. Zur Reindarstellung

ist noch zu bemerken, daß man beigemengte freie Alkohole entfernen kann, indem man mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus denen der beiden Komponenten Geraniol und Essigsäure. Es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß beim Verseifen ev. durch die alkoholische Kalilauge auf das Geraniol eine Einwirkung ausgeübt werden könnte in der Weise, daß ev. die doppelte Bindung eine Verschiebung aus dem Limonen- in den Terpinolentypus erleidet (vgl. Geraniol).

Der Identifizierung muß ein möglichst sorgfältiges Fraktionieren vorausgehen, alsdann werden die physikalischen Daten bestimmt und schließlich verseift. Die Essigsäure wird durch das Silbersalz nachgewiesen, das Geraniol durch seine physikal. Daten, sowie durch das Diphenylurethan, ev. findet eine vorherige Reinigung durch die Chlorcalciumverbindung hindurch statt.

Die Untersuchungen über das Geranylacetat gehören in jeder Weise den letzten 15 Jahren an und stehen in engem Zusammenhange mit der Geschichte des Geraniols.

107. Nerylacetat

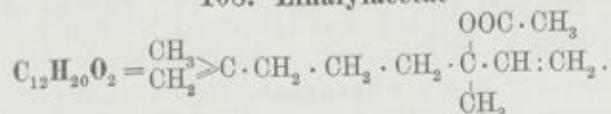


Vorkommen, Isolierung und Synthese. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 501) konnten durch fraktionierte Destillation aus dem Orangenblütenöl Fraktionen abscheiden, welche aus den Acetaten des Geraniols und eines neuen Alkohols, den sie Nerol nennen, bestehen. Sie schätzen den Gehalt an Nerylacetat auf 2 % v. SODEN und ZEITSCHEL (B. 36 [1903], 265) verfahren bei der Isolierung des Nerylacetats aus dem Petitgrainöl analog. Man hatte zunächst beobachtet, daß das Nerol dem Phtalsäureanhydrid gegenüber beständiger ist als das Geraniol, so daß nach zwölfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Phtalsäureanhydrid ein ziemlich geraniolfreies Nerol erhalten werden konnte (vgl. jedoch Nerol). v. SODEN und TREFF (B. 37, 1094) wiesen alsdann auch das Nerol im Rosenöl zu 5—10 % nach. — Nerylacetat wurde durch einstündiges Kochen von Nerol mit der 1½fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat gewonnen.

Eig. des Nerylacetats. Dünflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl, $Sdp_{25} = 134^\circ$, $d_{15} = 0,917$. Die weiteren Eigenschaften ergeben sich aus denen der Komponenten (vgl. Nerol). Ein gleiches gilt von der Identifizierung und Konstitution.

Das Nerylacetat ist erst in den letzten Jahren aufgefunden und studiert worden, nachdem die olefinischen Kampferarten, namentlich das Geraniol, aufgeklärt waren.

108. Linalylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Linalool haben wir als tertiären Alkohol kennen gelernt und gesehen, daß er äußerst leicht Wasser abspaltet, eine Eigenschaft, die allen tertiären Alkoholen mehr oder weniger zukommt. Noch weniger beständig sind jedoch die Ester dieser Alkohole, indem sie sehr leicht in Säure und Kohlenwasserstoff zerfallen. Ein gleiches gilt, wie wir sehen werden, vom Linalylacetat. Es ist in den ätherischen Ölen mindestens in ebenso reichlicher Menge verbreitet wie das Geranylacetat; es findet sich besonders neben anderen olefinischen Alkoholen und Estern, namentlich kommt es gemeinsam mit dem Linalool selbst vor. Vor allen sind es wiederum Rutaceen und Labiaten, welche Linalylacetat aufweisen, aber auch in den Ölen einiger anderer Familien findet es sich zerstreut. Werden die Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen, so erhält man schon nicht mehr sämtliches in der Pflanze vorhandenes Linalylacetat, da sich dieses Molekül schon bei der Wasserdampfdestillation zersetzt. Man darf deshalb die Abscheidung des Linalylacetats durch fraktionierte Destillation nicht bei gewöhnlichem Druck vornehmen, sondern muß im Vakuum arbeiten. Dieser Ester ist für das Aroma vieler ätherischer Öle ausschlaggebend, sie leiden aber in ihrem Geruch, sobald Zersetzung des Acetats eintritt. Besonders wichtig ist das Linalylacetat für das Bergamott- und Lavendelöl.

Aristolochiaceae.

Das kanadische Schlangenzwurzöl (*Asarum canadense*) wurde von POWER (Diss. Straßburg 1880 und Pharm. Rundsch. N. Y. 6 [1888], 101) untersucht; er fand wenig Pinen, ferner Methyleugenol, ein blau gefärbtes Öl und zwei Alkohole, von denen der eine rechts dreht und als Asarol bezeichnet wird, aber wahrscheinlich mit d-Linalool identisch ist, der andere größtenteils aus Geraniol besteht; das d-Linalool kommt als Essigsäure- und Valeriansäureester vor.

Anonaceae.

REYCHLER (Bl. III, 11, 407, 576 und 1045, ferner Bl. III, 13, 140) konstatiert im Ylang-Ylang- und Canangaöl Linalylacetat.

Lauraceae.

POWER und KLEBER (Pharm. Rev. 14, 103) stellen im Sassafrasblätteröl die Anwesenheit von Linalylacetat und -valerianat neben Geranylacetat und -valerianat fest.

In dem Öl aus der Rinde von *Cinnamomum pedatinervium* weist

GOULDING (Diss. London 1903) ca. 1,5% Linalylacetat, ferner 50% Safrol, 30% Linalool, 10–20% Terpene, 1% Eugenol und ca. 3% Eugenolmethyläther (?) nach.

Rutaceae.

SEMMLER und TIEMANN (B. 25, 1184) erhalten aus dem Bergamottöl (*Citrus Bergamia* Risso) durch fraktionierte Destillation Anteile, welche verseift Linalool und Essigsäure liefern; hiermit war im Jahre 1892 das Vorkommen des Linalylacetats in der Natur konstatiert; der Ester polarisiert links. Zu demselben Resultat kommen gleichzeitig BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590); sie finden $d_{15} = 0,916$. Das Linalool wurde durch Überführung in Citral identifiziert. Der Wert des Bergamottöls hängt grobenteils ganz von seinem Gehalt an Linalylacetat ab. In manchen Jahren ist der Gehalt infolge der Witterung geringer; es fand SCH. u. Co. (SCH. 1901, I, 22) einen solchen von 34–35% in demselben. Auch hängt der Gehalt des Bergamottöls an diesem Ester von der Jahreszeit ab, in der das Öl gepreßt wird. Dieser Gehalt an Estern läßt sich durch die optische Drehung und das spezifische Gewicht kontrollieren; gleichzeitig mit dem linksdrehenden Linalylacetat ist im Bergamottöl stark rechtsdrehendes Limonen vorhanden, welches spezifisch leicht ist. Je mehr Ester zugegen ist, destoweniger wird im allgemeinen das Bergamottöl rechts drehen und desto spezifisch schwerer wird es sein; so fanden in einem besonderen Falle SCH. u. Co. (SCH. 1902, I, 19) Bergamottöle zwischen $d = 0,8833$, Pol. = + 8°, mit Estergehalt von 33,5% und $d = 0,8789$, Pol. = + 18,6°, mit Estergehalt von 26,70%. — Über das ätherische Öl der Bergamottblätter berichtet GULLI (The Chemist and Druggist 60 [1902], 995); er erhält auf Linalylacetat berechnet 32–34% Ester, daneben auch Anthranilsäuremethylester. — CHARABOT (C. r. 129, 728) zieht gelegentlich seiner Untersuchungen über die Bildung und Umwandlung einiger Bestandteile der ätherischen Öle auch das Bergamottöl in den Kreis seiner Untersuchungen, indem er zwei Öle zugrunde legt, von denen das eine aus grünen, aber sonst vollständig entwickelten, das andere aus reifen Früchten desselben Baumes gewonnen war; er findet in dem Öl aus grünen Früchten 33,8% Linalylacetat, in jenem aus reifen Früchten 37,3%.

Im Petitgrainöl fanden SEMMLER und TIEMANN (B. 25, 1187) einen Gehalt an Linalylacetat; diese Forscher nahmen zunächst Anstand, den durch Verseifen erhaltenen Alkohol als identisch mit dem Linalool zu erklären, trotzdem die meisten Reaktionen mit denen des Linalools übereinstimmten. Späterhin stellte es sich heraus, daß in der Tat dem Linalylacetat andere Ester beigemischt sind, nämlich das Geranyl- und Nerylacetat. Der Gesamtgehalt an Estern im Petitgrainöl schwankt zwischen 40 und 85%, meistens beträgt er 50%.

Im Citronenöl finden sich außer ev. Kampfer ev. Pinen, Phellandren, Limonen, Methylheptenon, Oktyl-, Nonylaldehyd, Citronellal, Terpeneol und Citral auch Linalyl- und Geranylacetat, welche alle mit Wasserdämpfen flüchtig sind; ist das Öl durch Pressung erhalten, so gehen auch noch

andere, nicht flüchtige Bestandteile in dieses über. — Vgl. auch UMNEY und SWINTON (Pharm. Journ. 61 [1898], 196 und 370), welche Linalylacetat im Palermo-Citronenöl feststellen, in anderen nicht.

Im Orangenblütenöl finden SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 54), in den Anteilen vom Sdp.₅ = 70—90° Linalylacetat; auch TIEMANN und SEMMLER (B. 26, 2711) hatten diesen Ester im Neroliöl bereits festgestellt. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 66, 495) weisen im Jahre 1902 im Orangenblütenöl 7% Linalylacetat nach, im Orangenblütenwasseröl dagegen nur geringe Mengen dieses Esters. Ebenso konstatierten UMNEY und BENNETT (Pharm. Journ. 69 [1902], 146) in einem chinesischen Neroliöl Linalylacetat. — JEANCARD und SATIE (Bl. III, 23 [1900], 605) stellen fest, daß der Estergehalt bei Orangenblütenölen von 10—20% schwankt. Da während der Gewinnung eine teilweise Zersetzung des Esters vor sich geht, so glauben J. und S., daß das Öl der Orangenblüten mindestens 23,76% Ester enthält, und daß bei der Dampfdestillation 5—6% verseift werden; hierbei muß jedoch noch entschieden werden, wieviel davon auf das Linalylacetat entfällt.

Im südamerikanischen Orangenöl, welches wahrscheinlich aus den Blättern und Blüten der bitteren Orange destilliert war, stellten UMNEY und BENNETT (Pharm. Journ. 72 [1904], 217) einen Estergehalt von 36,5% auf Linalylacetat berechnet, fest.

Im italienischen Limettöl (*Citrus Limetta* Risso) findet GILDEMEISTER (Ar. 233 [1895], 174) 26,3% Linalylacetat, so daß das Öl Limonen, l-Linalool und l-Linalylacetat enthält und somit dem Bergamottöl ähnlich zusammengesetzt ist.

Oleaceae.

HESSE und MÜLLER (B. 32, 773 und 2619) studieren das Jasminblütenöl in ausführlicher Arbeit und konstatieren in ihm neben anderen Acetaten das Linalylacetat zu 7,5%.

Labiatae.

Das Lavendelöl (*Lavandula vera* D.C.) untersuchten SEMMLER und TIEMANN (B. 25, 1184) und konstatierten darin Linalylacetat. Dasselbe Resultat erhalten gleichzeitig BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590). Der Wert des Lavendelöls hängt unter anderem von seinem Gehalt an Linalylacetat ab, das in französischen Ölen in Mengen von 30—45% vorkommt, im englischen (Mitcham) Lavendelöl (SCH. 1894, II, 31) wurden dagegen nur 7% Linalylacetat festgestellt, während hier wahrscheinlich Cineol zugegen ist. Nach dem deutschen Arzneibuch soll der Gehalt des Lavendelöls mindestens 30% an Linalylacetat betragen. Selbstverständlich tragen zur Güte eines Lavendelöls auch noch andere Bestandteile bei (SCH. 1902, II, 50; vgl. auch SCH. 1903, I, 40 und 1903, II, 42, ferner PARRY, Chem. and Drugg. 61 [1902], 168; vgl. ferner LAUTIER fils Études etc. 1905). Mit der Bildung der Bestandteile des Lavendelöls in der Pflanze beschäftigte sich CHARABOT (C. r. 130 [1900], 257), indem er teils 1) knospentragende, teils 2) blühende, teils 3) erblühte Pflanzen destillierte;

er erhielt 1) 36,6%, 2) 40,4%, 3) 39,75% Linalylacetat. — Über *Lavandula pedunculata* Cav. vgl. SCH. 1898, II, 33.

Im Muskateller Salbeiöl (*Salvia Sclarea* L.) ist ev. Linalylacetat vorhanden (SCH., 1889, I, 44 und 1894, II, 38).

Mentha citrata Ehrh., die in Florida einheimisch ist und als Bergamottminze bezeichnet wird, liefert ein Öl, welches 10,95% Linalylacetat enthält; in einem anderen Falle, wo das Öl aus erfrorenen Blättern dargestellt war, wurden 38,95% Linalylacetat nachgewiesen (SCH. 1904, I, 98). Die Bezeichnung Bergamottminze ist insofern charakteristisch, als das Öl dieser Pflanze ebenfalls wie das Öl aus Bergamottfrüchten als Hauptbestandteil Linalylacetat enthält.

Rubiaceae.

Im Gardeniaöl, aus frischen zur Blütezeit gesammelten Gardenien gewonnen, findet PARONE (C. 1902, II, 703; Boll. Chim. Farm. 41, 489) Benzylacetat (Hauptbestandteil), Styrolylacetat, Linalool, Terpeneol, Anthranilsäuremethylester und Linalylacetat. —

In größeren Mengen kommt demnach das Linalylacetat besonders im Bergamott-, italienischen Limett-, Petitgrain- und französischen Lavendelöl vor. Aus diesen Ölen wird es am besten durch fraktionierte Destillation abgeschieden, wobei die bei einem Druck von 10 mm von ca. 105—115° siedenden Anteile besonders in Betracht kommen. —

Synthetisch gewinnt man das Linalylacetat, indem man nach TIEMANN und SEMMLER durch Erhitzen von Natrium und Linalool im Vakuum das Natriumlinaloolat herstellt, dieses Einwirkungsprodukt in absolutem Äther löst und auf diese Lösung Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid einwirken läßt; vgl. auch TIEMANN (B. 31, 839) und HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 64, 254). Nach BERTRAM (D. R. P. 80 711) kann man auch Linalool mit Eisessig und geringen Mengen anorganischer Säure acetylieren, wobei sich jedoch auch gleichzeitig Terpinylacetat bildet; vgl. auch STEPHAN (J. pr. II, 58, 111) und BOUCHARDAT (C. r. 116, 1253).

Jedoch liefern alle diese Verfahren keine quantitative Ausbeute an Linalylacetat, da der Ester stark zur Zersetzung neigt.

Eig. des Linalylacetats. Nach HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 64, 254), welche nach TIEMANN und SEMMLER Linalylacetat darstellten, zeigte ein Produkt von 97,6% Linalylacetat: Sdp.₁₀ = 96,5—97°, ferner $d_{15} = 0,913$, Sdp.₂₅ = 115—116°, Sdp.₇₆₂ = 220° unter Zersetzung, $[\alpha]_D = -6^{\circ} 35'$. Für Linalylacetat aus Lavendel- bzw. Bergamottöl wurde erhalten: $d = 0,912-0,916$. — Das Linalylacetat zersetzt sich schon bei der Destillation mit Wasserdämpfen; vgl. SCH. u. Co. (SCH. 1893, I, 20), welche zeigten, daß Bergamottöl von 40% Linalylacetat nach dem Destillieren mit Wasserdampf nur noch 22% Ester enthält; die sonstigen Eigenschaften sind jene der beiden Komponenten, der Essigsäure und des Linalools. Besonders ist der leichte Übergang des Linalools in Geraniol und Terpeneol, bei den Versuchen die Ester darzustellen, zu berücksichtigen.

Zur Identifizierung wendet man am besten die fraktionierte Destillation an, bestimmt alsdann die physikalischen Daten, verseift und identifiziert die Essigsäure und das Linalool, letzteres durch das bei 65° schmelzende Phenylurethan und durch seine Überführung in Citral.

Die Konstitution des Linalylacetats ergibt sich aus jener seiner Komponenten. Als Reaktion auf Linalylacetat gibt BURGESS (The Analyst 25, 265 und C. 1900, II, 1164) eine Lösung von 10 g Mercurisulfat in 25%iger H_2SO_4 zu 100 ccm usw. an, hiermit tritt eine schöne Violettfärbung auf, bleibend und an Tiefe zunehmend.

Sowohl der Nachweis des Linalylacetats, als auch seine Synthese, sowie die Erschließung der chemischen Konstitution fallen in die letzten 15 Jahre und sind mit der Geschichte sowohl des Linalools, als auch der übrigen olefinischen Kampferarten eng verknüpft.

b) Acetate cyclisch-hydrierter Alkohole.

Bei dem Vorkommen der Acetate aliphatischer Alkohole bemerkten wir, daß sie gewöhnlich mit den zugehörigen Alkoholen gemeinsam auftreten. Dieselbe Erscheinung nehmen wir bei den Acetaten cyclisch-hydrierter Alkohole wahr. Menthol, Borneol, Tanacetylalkohol, Terpeneol, Sabinol, Kessylalkohol usw. kommen in ätherischen Ölen frei, aber auch zusammen mit ihren Estern, namentlich den Acetaten, vor; verschieden ist allerdings das prozentische Verhältnis der Alkohole zu den Estern in den einzelnen Ölen, bald überwiegt der Alkohol, bald der Ester. Genau so wie diese Alkohole, so sind auch die Ester über das ganze Pflanzenreich verbreitet, wir werden sehen, daß bei den einzelnen Estern bald die eine, bald die andere Pflanzenfamilie bevorzugt erscheint. Die Abscheidung auch dieser Ester aus den ätherischen Ölen erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation. Ihre Synthese ist analog jener der Acetate aliphatischer Alkohole. Während es sich bei letzteren gewöhnlich um primäre handelte, haben wir es bei den Acetaten der Alkohole der cyclisch-hydrierten Reihe besonders mit sekundären zu tun, selten, wie beim Terpeneol, mit tertiären. Die Esterifizierung erfolgt am besten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Natriumacetat oder ev. durch Kochen mit Acetylchlorid. Auch hierbei spalten z. B. die tertiären Terpeneole ebenso wie Linalool leicht Wasser ab, so daß die Umwandlung in die Acetate keine vollkommene ist.

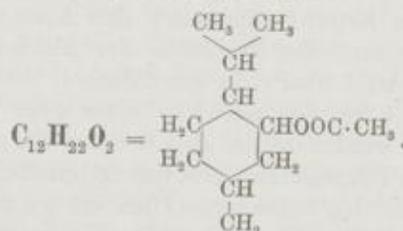
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Acetate der cyclisch-hydrierten Alkohole sind mut. mut. ähnlich jenen der aliphatischen; Bornylacetat ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, Smp. 29°. Die Siedepunkte liegen um ca. 20° höher als jene der Alkohole. Die chemischen Eigenschaften richten sich nach den Alkoholen, welche wir ausführlich in der cyclisch-hydrierten Reihe besprechen werden. Die Identifizierung erfolgt

nach fraktionierter Destillation durch Bestimmung der physikalischen Konstanten, ferner nach Verseifung durch genaue Charakterisierung der entstandenen Alkohole. Aus der Konstitution der letzteren ergibt sich alsdann auch die Konstitution der Acetate.

Vielfach finden die Ester in der Parfümerie Verwendung; ihr Geruch ist für einzelne ätherische Öle charakteristisch, so z. B. besitzt das Bornylacetat den charakteristischen Geruch des Tannenduftes. Geschichtlich betrachtet sind die Acetate der cyclisch-hydrierten Alkohole ebenfalls hauptsächlich erst in den letzten 15 Jahren aufgefunden und in ihrer Konstitution erschlossen worden, wie dies auch von den Alkoholen gilt, welche an ihrer Zusammensetzung beteiligt sind. Wegen der leichten Zersetzlichkeit bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, da der Siedepunkt über ca. 225° liegt, und wegen ihres in den Ölen in prozentischer Hinsicht zurücktretenden Vorkommens sind die Ester früher vielfach übersehen worden. Erst die Vervollkommnung der Vakuumdestillation, sowie die verbesserten technischen Anlagen zur vollkommenen Abscheidung der Ester bei der Wasserdampfdestillation der Pflanzenteile lehrten auch diese Acetate besser kennen.

a) Acetate gesättigter monocyclischer Alkohole.

109. Menthylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Menthylacetat findet sich, wie das freie Menthol, im Pfefferminzöl (*Mentha piperita*); die Pfefferminze umfaßt eine Anzahl in ihrem Typus wenig beständiger Menthaarten, Abarten und Varietäten. Schon aus diesem Grunde ergibt sich, daß die aus diesen Pflanzen gewonnenen Öle verschieden zusammengesetzt sind, namentlich in prozentischer Beziehung. Hinzu kommt, daß der Standort einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Öles sowohl qualitativ, als auch quantitativ ausübt. Wir erkennen demnach, daß die geringe Stabilität in den einzelnen Typen der Pflanze mit der geringen Stabilität in der Erzeugung bestimmter chemischer Verbindungen zusammenfällt.

Der wichtigste Bestandteil der Pfefferminzöle ist das Menthol, welches sich in der Kälte abscheidet; der Gehalt an diesem Alkohol liegt von ca. 36 bis zuweilen über 50%; außerdem finden sich in dem Öl Kohlenwasserstoffe, das Keton Menthon und die Ester des Menthols mit der Essig-

und Ameisensäure. Man gewinnt das Acetat aus dem Pfefferminzöl durch fraktionierte Destillation, indem man die zwischen 220—230° übergehenden Anteile gesondert auffängt. Mit der Zusammensetzung des französischen Pfefferminzöls beschäftigte sich CHARABOT (Bl. III, 19, 117). Er fand an verschiedenen Ölen im Vergleich zu japanischem, amerikanischem und englischem

	d_{15}	$\alpha_{D_{20}}$	Estergch.	Menthol (Gesamtmenge)	Menthon
Franz. Öl:	0,918 bis 0,921	-5° 54' bis 7° 6'	7,1 bis 10,0%	49,7 bis 46,0%	8,8 bis 9,0%
Japan. Öl:	0,895 „ 0,905	-26 „ 37°	3 „ 7%	60 „ 77%	—
Amerik. Öl:	0,91 „ 0,92	-25 „ 33°	4 „ 15%	45 „ 60%	3 „ 12%
Engl. Öl:	0,9 „ 0,91	-22 „ 31°	4 „ 8%	58 „ 67%	9 „ 12%

CHARABOT und HEBERT (C. r. 136, 1009 und Bl. III, 29, 612 und 698) untersuchten den Einfluß von Mineralsalzen auf den Gehalt der Pflanzen an flüchtigen Säuren. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Salze den Gehalt der Pflanzen an flüchtigen Säuren erhöhen, der Gehalt an esterifizierten und freien Säuren bleibt ziemlich der gleiche; ferner finden sie (C. r. 136, 1678), daß durch Zufuhr von Chlorammonium die Entwicklung der Riechkörper wesentlich erhöht wird, auch Mangankalium- und Ammoniumsulfat scheinen in dieser Hinsicht günstig zu wirken, während Chlornatrium und Chlorkalium indifferent sein dürften. Über italienisches Pfefferminzöl berichtet ZAY (Staz. sperim. agrar. ital. 35, 816 und C. 1903, I, 331); er findet $d_{15} = 0,916$ bis $0,9256$, $\alpha_{D_{20}} = -2^{\circ}34'$ bis $-10^{\circ}41'$, $n_{D_{20}} = 1,467$ bis $1,468$, Estermenthol $6,01-9,72\%$, Gesamtmenthol $45,0-58,6\%$, freies Menthol $38,99-51,5\%$. SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 63) finden $d_{15} = 0,9122$ bis $0,916$, $\alpha_D = -12^{\circ}34'$ bis $-16^{\circ}21'$, $n_D = 1,46733-1,46783$, Estermenthol $7,89-9,87\%$, Gesamtmenthol $50,95-53,07\%$, freies Menthol $41,08-44,61\%$.

POWER und KLEBER (Ar. 232 [1894], 639) fraktionieren amerikanisches Pfefferminzöl, verseifen, führen die Säuren in ihre Äthylester über und erhalten zwei Ester, einen vom Sdp. 74—76°, also Essigsäureester, und einen solchen vom Sdp. 134—136°, Valeriansäureester.

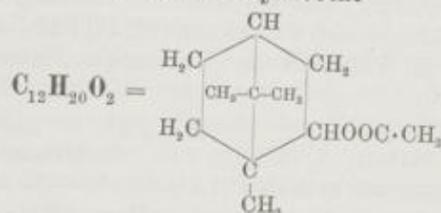
Synthetisch läßt sich das Menthylacetat gewinnen, indem man Menthol mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflußkühler kocht.

Eig. des Menthylacetats. KISHNER (Z. 27, 480) gibt an: Sdp. 227—228°, $d_{20} = 0,925$, $[\alpha]_D = -79,26^{\circ}$. TSCHUGAEFF (B. 31, 364) findet: Sdp.₁₅ = 108°, $[\alpha]_D = -79,42^{\circ}$, $d_{20} = 0,9185$. BERTRAM (D. R. P. 80711): Sdp.₁₀₋₁₁ = 109°.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß das Menthylacetat synthetisch bereits von OPPENHEIM (A. 120 [1861], 351) erhalten, dagegen in ätherischen Ölen erst in den letzten 15 Jahren konstatiert wurde.

β) Acetate gesättigter bicyklischer Alkohole.

110. Bornylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Bornylacetat findet sich in einer großen Anzahl von ätherischen Ölen, die aus Coniferen, namentlich deren Nadeln, jungen Zapfen und jungen Zweigenden, gewonnen werden. Diese Öle enthalten im Gegensatz zu jenen, welche aus den Coniferenharzen gewonnen werden, besonders l-Pinen (vgl. unten), l-Limonen, ev. Phellandren und Ester des Borneols, während sich in den sogenannten Terpentinölen hauptsächlich l- bzw. d-Pinen findet. Außer in den Coniferen wird das Bornylacetat in Labiaten und Valerianaceen angetroffen. SCH. u. CO. (SCH. 1892, II, 21) waren die ersten, welche durch eingehende Untersuchung diese Verhältnisse feststellten; in ihrem Laboratorium fanden BERTRAM und WALBAUM das Bornylacetat. Vgl. ferner HIRSCHSOHN (C. 1892, II, 793), der ebenfalls auf das Bornylacetat aufmerksam gemacht hatte.

Pinaceae.

B. und W. (Ar. 231 [1893], 290) untersuchen das Edeltannenöl (*Abies pectinata* D. C.); es enthält: l-Pinen, l-Limonen, 4,5% l-Bornylacetat und Sesquiterpen. — Tannenzapfenöl (*Abies pect.* D. C.) besteht im wesentlichen aus l-Pinen, l-Limonen und ca. 0,5% l-Bornylacetat. — Canadisches Tannenöl (*Abies canadensis* L.) aus Nadeln und jungen Zweigen hergestellt, enthält: l-Pinen, Sesquiterpen und 36% l-Bornylacetat. — Fichtennadelöl (*Picea vulgaris* Lk.), aus Nadeln und frischen Zweigen gewonnen, enthält: l-Pinen, l-Phellandren, i-Limonen, Sesquiterpen und 8,3% l-Bornylacetat. — Latschenkiefernöl (*Pinus Pumilio* Hänke), gewonnen aus den Nadeln und Zweigen der Krummholzföhre, besteht aus: l-Pinen, ev. d-Pinen, l-Phellandren, Sylvestren, Sesquiterpen und 5% l-Bornylacetat. — Schwedisches Kiefernadelöl (*Pinus silvestris* L.) enthält: d-Pinen, d-Sylvestren und wahrscheinlich l-Bornylacetat. — Im deutschen Kiefernadelöl finden wir: d-Pinen, d-Sylvestren, i-Limonen (?), Sesquiterpen und wahrscheinlich l-Bornylacetat. Die Öle aus *Pinus silvestris* enthalten demnach wie die Terpentinöle d-Pinen (vgl. auch Thujaöl, in welchem WALLACH [Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905, 6—12] l-Bornylester nachweist). In dem ätherischen Öl der frischen Nadeln und Zapfen von *Abies balsamea* Miller fand HUNKEL (Am. Journ. of Pharm. 67, 9) ebenfalls l-Bornylacetat. — SCH. u. CO. (SCH. 1895, I, 74) destillierten zweijährige Zapfen der Rottanne und bestimmten den Bornylacetatgehalt zu 2,8%. — UMNEY (Pharm. Journ. 55 [1895], 161) destilliert junge Nadeln und Zweige von *Pinus silvestris*, und erhielt ein Öl, welches merkwürdigerweise

links drehte; Gehalt an 1-Bornylacetat = 3,5%. — KREMERS (Pharm. Rundsch. 13 [1895], 135) fand in dem Öl aus den Zapfen und Zweigen von *Picea nigra* 48,85% 1-Bornylacetat. — SCH. u. Co. (SCH. 1896, II, 75) bringen weitere Mitteilungen über die Fichtennadelöle: Latschenkiefernöl aus Zweigenden = 7,9% Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus dem Holz der Zweigenden = 9,1% Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus einer anderen Quelle = 5,4% 1-Bornylacetat, Latschenkiefernöl aus einjährigen Zapfen = 2,5% 1-Bornylacetat. Kiefernadelöl, ebenfalls wieder rechtsdrehend, = 3,2% 1-Bornylacetat, sibirisches Fichtennadelöl (*Abies sibirica*) enthält 51,1% Ester, und zwar 1-Bornylacetat und vermutlich auch Terpenylacetat. HIRSCHSOHN (Pharm. Z. für Rußl. 1892, Nr. 30, 593) fand gleichzeitig mit den ersten Untersuchungen von SCH. u. Co. in dieser Pinacee 1-Bornylacetat in beträchtlicher Menge. — HUNKEL konstatierte in einem Hemlock- oder Sprucetannenöl (*Abies canadensis* Michx.) noch mehr Bornylacetat (51,5–52,0%) als BERTRAM und WALBAUM.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß GOLUBEFF (C. 1888, 1622) eine Fraktion eines hierher gehörenden Öles untersuchte, die bei 230° siedete und eine feste Substanz ausschied, welche ev. Bornylacetat gewesen sein dürfte.

Schließlich beschäftigten sich SCH. u. Co. (SCH. 1897, II, 66) mit dem Lärchennadelöl (*Larix europaea* D. C.), welches 6,53% verestertes Borneol enthält.

Hamamelidaceae.

Liquidambar styraciflua L. liefert amerikanischen Storax. Verschieden von den flüchtigen Bestandteilen des letzteren war ein ätherisches Öl, welches aus den Blättern dieses Baumes zu 0,085% gewonnen wurde (SCH. 1898, I, 58); das Öl war im Geruch dem der Edeltanne ähnlich, es enthält anscheinend neben Terpenen Borneol und Bornylacetat.

Labiatae.

Das Öl von *Satureja Thymbra* L. weist nach SCH. u. Co. (SCH. 1889, II, 55) Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat auf.

Gleichzeitig wurde von SCH. u. Co. das Öl von *Thymus capitatus* Lk., ebenfalls aus Spanien stammend, untersucht; es enthält Pinen, Cymol Dipenten und Bornylacetat.

Das canadische Goldrutenöl (*Solidago canadensis*) wurde von SCH. u. Co. (SCH. 1897, I, 53) einer Untersuchung unterworfen; es bestand zu 85% aus Terpenen, hauptsächlich Pinen, neben etwas Phellandren und Dipenten, ev. auch Limonen. Außerdem enthalten die höher siedenden Anteile 9,2% Borneol, wovon 3,4% Acetat sind, auch findet sich Cadinen. Mit Recht betonen SCH. u. Co. die auffallende Ähnlichkeit dieses Öles, welches aus einer Labiate gewonnen ist, mit Ölen aus Pinaceen.

Valerianaceae.

Im Baldrianöl (*Valeriana offic.*) finden wir Ester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure, und zwar 9,5% Bornylvalerianat nach GEROCK (Journ. d. Pharm. für Els.-Lothr. 19 [1892], 82) und je 1% des Borneol-esters der übrigen drei Säuren; vgl. vorher BRUYLANTS (B. 11 [1878], 452).

Auch in dem japanischen Baldrianwurzelöl, Kessowurzelöl (*Val. offic. L. var. angustifol. Miqu.*), fanden BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. 228 [1890], 483) Bornylacetat.

Compositae.

Inula graveolens L. Desf. liefert bei der Wasserdampfdestillation ein braunes, grünlich fluoreszierendes Öl (SCH. 1905, I, 83), $d_{15} = 0,9754$, $\alpha_D = -36^\circ 40'$, S.Z. 8,45, E.Z. 161,3, E.Z. nach Acetylierung 239,38; auf Zusatz von 70%igem Alkohol findet starke Paraffinausscheidung statt, enthält dem Geruch nach Bornylacetat. —

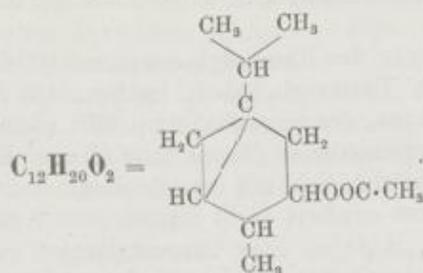
Physik. und chem. Eig. des Bornylacetats. Das Bornylacetat, welches den Tannenduft *κατ' ἴξοχην* ausmacht, läßt sich aus aufgeführten ätherischen Ölen gewinnen, oder man kann es auch synthetisch darstellen. Die Synthese ist durch Kochen des Borneols mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid zu bewirken. Wir werden später das Borneol als optisch aktiv kennen lernen, demnach müssen wir auch d-, l- oder i-Bornylacetat erhalten, je nachdem das Borneol, von dem wir ausgehen, optisch aktiv ist oder nicht. In der Natur findet sich das l-Bornylacetat. MONTGOLFIER (A. ch. V 14, 50) stellt das Bornylacetat durch Erhitzen von 3 Teilen Borneol und 2 Teilen Essigsäureanhydrid auf 150° her. Bei der Herstellung des Bornylacetats muß man darauf achten, daß sich das Borneol während derselben nicht ev. in Isoborneol umlagert, so daß zum Teil Isobornylacetat entsteht. Das dem Borneol entsprechende Chlorid ist der sog. künstliche Kampfer, das Pinenhydrochlorid. Dieses läßt sich mit Silberacetat usw. nicht umsetzen (WAGNER, BRICKNER, B. 32, 2310); das sog. Bornylchlorid ist hauptsächlich Isobornylchlorid, der aus ihm mit Silberacetat gewonnene Ester (KACHLER, SPITZER, A. 200, 352) ist demnach Isobornylacetat. — Schmelzpunkt des Bornylacetats 29° (BERTRAM und WALBAUM, J. pr. II, 49, 7), $Sdp_{15} = 106-107^\circ$, $d_{15} = 0,991$, bleibt lange flüssig; $Sdp_{10-11} = 96^\circ$ (BERTRAM, D. R. P. 80711), Das l-Bornylacetat erhielt TSCHUGAEFF (B. 31, 1775) aus l-Borneol und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, $Sdp_{15} = 107^\circ$, $[\alpha]_D = -44,40^\circ$, $d_{20} = 0,9855$. — MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. 134, 609 und 136 [1902], 238 und Bl. III, 27 [1902], 593 und Bl. III, 27, 683) untersuchten die Ester des Borneols in bezug auf ihr Drehungsvermögen; sie fanden für das Acetat: $Sdp. = 223^\circ$, $[\alpha]_D = -45,61^\circ$.

Die chemischen Eigenschaften des Bornylacetats ergeben sich aus denen des Borneols und der Essigsäure.

Die Identifizierung des Bornylacetats erfolgt durch fraktionierte Destillation; die zwischen 220 und 230° übergehenden Anteile kühlt man ab und impft sie ev. mit kristallinischen Bornylacetat. Erhält man nicht Kristalle vom Smp. 29° , so verseift man: Borneol schmilzt bei 204° , Isoborneol dagegen bei 212° .

Geschichtlich ist das Bornylacetat eins der am längsten bekannten Acetate der cyclisch-hydrierten Reihe. Bereits MONTGOLFIER stellte es dar. Über die Acetate aus Pinen, Kampfen usw. vgl. diese Kohlenwasserstoffe. In einem ätherischen Öl dürfte BRUYLANTS (B. 11, 456) zuerst das Bornylacetat im Jahre 1878 scharf nachgewiesen haben. In späteren Jahren folgen alsdann die Nachweise des Bornylacetats in Coniferenölen usw.

111. Tanacetylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Außer dem Borneol kennen wir nur noch einen einzigen gesättigten bicyklischen Terpenalkohol, den Tanacetylalkohol, der zuerst von SEMMLER (B. 25, 3344) künstlich durch Reduktion aus dem Tanacetone (s. d.) dargestellt wurde. Das Tanacetylacetat findet sich in denjenigen Ölen, in denen der Tanacetylalkohol bzw. das zugehörige Keton $C_{10}H_{16}O$ vorkommen. Es ist auch wiederum an diesem Beispiele zu erkennen, daß der Ester, der Alkohol und das Keton in bezug auf ihr Vorkommen in der Natur im engen Zusammenhange stehen.

Zur Abscheidung des Tanacetylacetats fraktioniert man am besten die Rohöle und fängt die um 220° übergehenden Anteile gesondert auf. SCH. u. Co. (SCH. 1897, I, 51) untersuchten das Wermutöl (*Artemisia Absinthium* L.). SEMMLER hatte in diesem Öl Tanacetone festgestellt; SCH. u. Co. fanden außerdem Tanacetylacetat und Tanacetylisovalerianat, auf ersteres umgerechnet ergaben sich 17,6% Tanacetylacetat; da im ganzen 24,2% Tanacetylalkohol ermittelt wurden, so muß letzterer auch noch im freien Zustande vorhanden sein; außerdem wurden Cadinen, sowie Palmitinsäure und ein blaues Öl aufgefunden. — CHARABOT (C. r. 130, 923 und Bl. III, 23, 474) untersuchte zwei Wermutöle, welche in verschiedenen Entwicklungsperioden der Pflanze gewonnen waren.

	d_4	Estergeh.	Tanacetylalkohol			Tanacetone
			gebunden	frei	total	
Nr. 1.	0,9307	9,7%	7,6%	9,0%	16,6%	43,1%
Nr. 2.	0,9253	13,1%	10,3%	9,2%	19,5%	35,0%

In der Periode der lebhaften Vegetation nehmen daher die Ester beträchtlich zu, ferner wandelt sich das Tanacetone ev. teilweise in Tanacetylalkohol um, so daß analoge Verhältnisse eintreten wie besonders beim Pfefferminzöl.

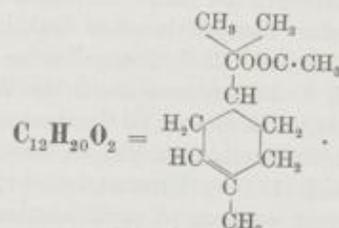
GRIMAL (Bl. III, 31 [1904], 694) untersucht das ätherische Öl aus frischem, nicht blühendem Kraute der *Artemisia herba alba* Asso; er gewinnt 0,3% Öl, $d_{15} = 0,9456$, $n_D = 1,47274$, $[\alpha]_{D_{20}} = -15^\circ 30'$; dieses enthält einen Ester, der auf $CH_3COOC_{10}H_{17}$ berechnet einen Estergehalt von 31,15% ergibt, ferner freien Alkohol 12,65%. Es wurde l-Kampfen, Cineol und Kampfer nachgewiesen, in den höheren Fraktionen eine geringe Menge eines Alkohols; aus der Verseifungslauge wurde ein Fettsäure-

gemischt erhalten, welches wahrscheinlich auch Capryl- und Caprinsäure aufweist. Es ist anzunehmen, daß obige Ester ev. auch Tanacetylacetat enthalten.

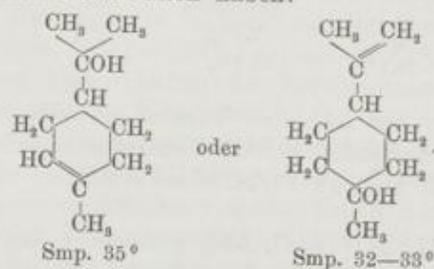
Die Identifizierung des Tanacetylacetats erfolgt durch Verseifung zu Essigsäure und zum Tanacetylalkohol; letzterer ist mit Chromsäure zu Tanacetone zu oxydieren, dessen Oxim, Smp. 52°, charakteristisch ist (vgl. jedoch über die verschiedenen Tanacetone dieses Keton selbst). Das Tanacetylacetat kann sehr leicht mit dem Sabinolacetat verwechselt werden, jedoch liefert letzteres oxydiert nicht Tanacetone. Außerdem hat Sabinol die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$. — Das Tanacetylacetat gehört in bezug auf Darstellung und Nachweis der Chemie der letzten 10 Jahre an.

γ) Acetat eines monocyclischen ungesättigten Alkohols mit einer doppelten Bindung.

112. Terpinylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Während im Bornyl- und Tanacetylacetat gesättigte Alkohole mit zwei Ringen enthalten sind, liegt dem Terpinylacetat ein monocyclischer, einfach ungesättigter Alkohol zugrunde. Wir haben es im wesentlichen mit zwei Terpeneolen zu tun, die sich von dem Glykol Terpin, bzw. von dem Kohlenwasserstoff Limonen ableiten und folgende Konstitution haben:



Wir dürfen wohl annehmen, daß Ester beider Alkohole in der Natur vorkommen, obwohl es bisher erst gelungen ist, jene des Alkohols vom Smp. 35° mit aller Schärfe nachzuweisen. Die Geschichte des Terpeneols Smp. 35° (vgl. dasselbe) reicht weit zurück. Zuerst hat man es, wenn auch in Gemischen, durch Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat erhalten;

DEVILLE (A. 71 [1849], 351), BERTHELOT, LIST, TILDEN, FLAWITZKI und WALLACH haben das Terpeneol mehr oder weniger rein in den Händen gehabt. Aber erst französischen Forschern gelang es, diesen Alkohol in absolut reinem Zustande durch Kristallisation zu erhalten (BOUCHARDAT, VOIRY, A. ch. VI, 11, 563 und J. 1887, 1474; LAFONT, A. ch. VI, 18, 394); es ist dies das Terpeneol vom Smp. 35°. Daß dieses Terpeneol so schwer kristallisierte, lag zweifellos zum Teil an der Anwesenheit des zweiten Terpeneols vom Smp. 32—33°; letzteres ist inaktiv; es wurde von STEPHAN und HELLE (B. 35, 2148) zuerst isoliert.

Das Acetat des Terpeneols vom Smp. 35° kommt, wie der Alkohol selbst, in optisch verschiedenen Modifikationen vor. Das Rechtsacetat wurde von BOUCHARDAT und LAFONT (A. ch. VI, 16, 244) bei 64stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Teil l-Pinen mit 2 Teilen Essigsäure in geringer Menge neben zwei linksdrehenden Acetaten erhalten. — Ferner läßt sich Terpinylacetat aus dem Pinen in wenigen Stunden durch Einwirkung von Eisessig bei 30—40° in Gegenwart von etwas anorganischer Säure (BERTRAM, D. R. P. 67 255) oder $ZnCl_2$ (ERTSCHIKOWSKY, Ref. Bl. III, 16 [1896] 1584) herstellen. Auch das Limonen und alle Terpene, welche sich dabei in Limonen umwandeln lassen, geben bei analoger Behandlung Terpinylacetat. — Auch vom Kampfertypus aus kommt man zum Terpinylacetat, indem man nach WAGNER und BRICKNER (B. 32, 2313) Silberacetat auf Pinenhydrojodid einwirken läßt (vgl. dagegen KONDAKOW bei Terpeneol).

Auch aus den Alkoholen läßt sich Terpinylacetat gewinnen. Terpeneol selbst geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, wenn auch nicht quantitativ, in Terpinylacetat über; ebenso bildet sich letzteres nach dem BERTRAMSchen Verfahren aus Terpeneol, Eisessig und anorg. Säure oder nach KONDAKOW mit $ZnCl_2$. Aus dem Geraniol entsteht durch Eisessig-Schwefelsäure nach STEPHAN (J. pr. II, 60, 244) das Terpinylacetat neben Geranylacetat; auch bildet es sich in analoger Weise aus dem Linalool.

Da das Terpeneol in den ätherischen Ölen sehr verbreitet ist, so ist anzunehmen, daß sich seine Ester, namentlich das Acetat und Isovalerianat vielfach in ihnen finden werden, da die Ester dieser beiden Säuren von allen am meisten in der Natur vertreten sind. Es ist jedoch nicht leicht das Terpeneol als solches nachzuweisen. Aus diesem Grunde konnte bisher auch das Terpinylacetat nicht allzu häufig konstatiert werden. Am besten gewinnt man den Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum; unter gewöhnlichem Druck siedet er ungefähr bei 235—240°, aber nicht unzersetzt. Sein Vorkommen in den Ölen, die Stammpflanzen nach natürlichen Pflanzenfamilien geordnet, gestaltet sich folgendermaßen.

Pinaceae.

In einigen Fichtennadelölen tritt neben dem Bornylacetat auch das Terpinylacetat auf, so ev. im sibirischen Fichtennadelöl (*Abies sibirica*) (SCH. 1896, II, 77). — Auch im deutschen Kiefernadelöl (*Pinus silvestris*) dürfte sich ev. Terpinylacetat finden (BERTRAM und WALBAUM, Ar. 231, 300). — Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) wiesen SCH. u. Co. (Sch. 1904,

I, 34) Ester der Essigsäure und Valeriansäure nach, welche Säuren unter anderem an Terpeneol gebunden sind; im ganzen konnten 8% Ester konstatiert werden, die vielleicht auf Sabinol, einen anderen Terpenalkohol, (Geraniol, Citronellol [?]), bestimmt aber auch auf Terpeneol entfallen.

Zingiberaceae.

Im Jahre 1897 konnten SCH. u. Co. (SCH. 1897, II, 8) aus dem Malabar-Cardamomenöl (*Elettaria Cardamomum* White et Maton) durch Verseifung Essigsäure und Terpeneol erhalten; das letztere schmolz bei 35 bis 37° und war im Gegensatz zu dem aus dem Cajeputöl erhaltenen inaktiven optisch stark aktiv. Der Drehungswinkel (100 mm) wurde mit dem im geschmolzenen Zustande befindlichen Körper bei 21° bestimmt und betrug + 83° 31' (auch im Liebstocköl, dessen Terpeneol $\alpha_D = + 79^\circ 18'$ aufweist, dürfte sich das Acetat finden). Das Terpeneol wurde durch seinen Schmelzpunkt, ferner durch das Dipentendijodhydrat vom Smp. 78 bis 79°, durch das Phenylurethan vom Smp. 112—113°, durch das Nitroschlorid und durch das aus letzterem dargestellte Nitrolpiperidid vom Smp. 151—152° charakterisiert. — Auch im Ceylon-Cardamomenöl findet sich das Terpinylacetat (vgl. G. u. H. S. 410).

Myrtaceae.

Im Cajeputöl (*Melaleuca* spec.) wird das Terpeneol vom Smp. 35° sowohl im freien Zustande, als auch als Acetat angetroffen (VORRY, C. r. 106 [1888], 1538; Bl. II, 50 [1888], 108; Journ. de Pharm. V, 18 [1888], 149 und SCH. 1892, I, 7).

In den Eucalyptusölen kommt wahrscheinlich ebenfalls Terpinylacetat (vgl. Bl. II, 50 [1888], 106) vor; es konnte essig-, butter- und baldriansaurer Alkohol nachgewiesen werden, der ev. Terpeneol ist.

Im Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.) sind Spuren von Essig- und Buttersäureestern vorhanden, deren Säuren ev. an Terpeneol gebunden sind, da ca. 30% kristallisiertes Terpeneol und dessen Valeriansäureester darin vorkommen (G. u. H., S. 686).

Labiatae.

Auch im Majoranöl dürfte sich Terpinylacetat finden (W. BILTZ, Diss. Greifswald 1898). —

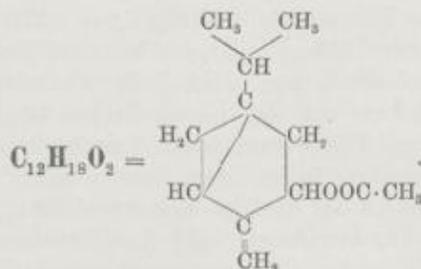
Physik. und chem. Eig. Das Acetat des Terpeneols vom Smp. 35° ist flüssig und zeigt je nach dem Ausgangsmaterial, wenn es auf synthetischem Wege erhalten wurde, oder wenn es aus Ölen abgeschieden wurde, verschiedene Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl, indem es bald rechts bald links dreht oder inaktiv ist. Nach BOUCHARDAT und LAFONT (A. ch. VI, 16, 244) siedet es unter 10 mm Druck bei 110—115°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 220°, sich jedoch teilweise in Essigsäure und i-Limonen spaltend, $d_{18} = 0,957$. Nach BERTRAM (FRDL. IV, 1307): Sdp.₁₀₋₁₁ = 105—110°.

Der Identifizierung des Terpinylacetats muß sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum vorausgehen, indem man bei 10 mm Druck die zwischen 110 und 120° übergehenden Anteile auffängt. Es werden die physikalischen

Daten bestimmt, alsdann verseift man. Wird das Terpeneol nicht fest, so sucht man es durch das bei 112—113° schmelzende Phenylurethan, durch das Dipentendijodhydrat vom Smp. 78—79° und durch das aus dem Nitrosochlorid gewonnene Nitrolpiperidid vom Smp. 151—152° zu identifizieren. Die Konstitution ergibt sich aus jener des Terpeneols. Die Geschichte des Terpinylacetats gehört den letzten 20 Jahren an und ist eng mit jener des Terpeneols verknüpft. Nachdem es einmal gelungen war, letzteres kristallisiert zu erhalten und die Untersuchungen WALLACHS die angegebenen schön kristallisierten Produkte ergeben hatten, konnte man auch das Terpinylacetat leicht in ätherischen Ölen konstatieren.

δ) Acetat eines bicyklischen Alkohols mit einer doppelten Bindung.

113. Sabinolacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Sabinol steht im engen Zusammenhang mit dem Tanaceton, in welches es durch Destillation über Zinkstaub übergeführt werden kann, eine eigentümliche Umlagerung eines α, β -ungesättigten Alkohols in ein gesättigtes Keton. Das Sabinol und das Tanaceton bilden einen eigenen Typus, der sich durch physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnet und der auch im Sabinolacetat zutage tritt. Es findet sich das Sabinolacetat besonders in demjenigen Öl, welches auch freies Sabinol und den Kohlenwasserstoff Sabinen, ein nahe verwandtes Terpen, enthält. Es sind diese Verbindungen bisher hauptsächlich im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.) aufgefunden worden. In der Heilkunde spielte der Sadebaum bereits bei den Römern eine Rolle. Karl d. Gr. sorgte für die Kultur dieses Strauches. Über das destillierte Öl haben wir die erste Aufzeichnung in der Taxordnung der Stadt Frankfurt a. M. aus dem Jahre 1587.

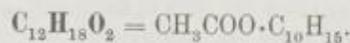
Zur Wasserdampfdestillation werden die Blätter und Zweigenden des Sadebaums benutzt, welche 4—5% Öl liefern. Obwohl das letztere sehr lange bekannt ist, blieb seine chemische Untersuchung doch bis in die neueste Zeit unausgeführt. WALLACH (A. 238 [1887], 82) wies in dem Öl Cadinen nach. SCH. u. Co. (SCH. 1895, II, 40) zeigten, daß das Sadebaumöl z. T. aus dem Essigester eines Alkohols besteht, außerdem wurden Ester hochsiedender Säuren aufgefunden. Die quantitative Verseifung zeigte, daß

die Menge des im Sadebaumöl enthaltenen Esters 40,2% beträgt; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte der Estergehalt auf 54,25% erhöht werden, also muß der Alkohol auch im freien Zustande vorkommen. Über die Natur des letzteren werden keine weiteren Angaben gemacht. FROMM (B. 31 [1898] 2025) wies nach, daß dieser Alkohol die Formel $C_{10}H_{16}O$ hat, und gab ihm den Namen Sabinol; in einer späteren Abhandlung (B. 33, 1192) erfolgen weitere Mitteilungen FROMMS, indem er unter anderem eine Methylengruppe in Betracht zieht. SEMMLER (B. 33, 1459) erbringt den Beweis, daß das Sabinol zu den Pseudoterpenalkoholen gehört, welche die Methylengruppe mit doppelter Bindung an den Kern gebunden enthalten. — Das Sabinolacetat läßt sich wie üblich durch Kochen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewinnen; jedoch findet hierbei teilweise Wasserabspaltung statt, wobei das Sabinol $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergeht, eine Umwandlung, welche aus vielen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ durch Säuren mit großer Leichtigkeit bewirkt werden kann.

Eig. des Sabinolacetats. Das Sabinolacetat siedet nach FROMM bei ca. 222–224°. Das Volumgewicht dürfte $d_{20} = 0,970$ betragen, auch der Siedepunkt dürfte etwas höher, und zwar bei ca. 225–230° liegen. Dem Nachweis des Sabinolacetats muß wiederholte Fraktionierung, am besten im Vakuum, voraufgehen; von den physikalischen Konstanten ist das hohe Volumgewicht wichtig. Die weitere Identifizierung erfolgt durch die Überführung in das Tanacetone, indem man Sabinol mit Zinkstaub destilliert. Für das letztere selbst ist das niedrige Volumgewicht $d_{20} = 0,915$ sowie sein Oxim vom Smp. 52° charakteristisch (vgl. jedoch Tanacetone). Auch die Überführung des Sabinols in die α -Tanacetogendicarbonsäure vom Smp. 142° eignet sich zum weiteren Nachweis dieses Alkohols. — Außer in dem Sadebaumöl dürfte sich das Sabinolacetat ev. noch im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) finden. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung konnten von SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 34 und 1904, II, 21) im Cypressenöl nachgewiesen werden: Furfurol, d-Pinen, d-Kampfen, d-Sylvestren, Cymol, ein Keton, Sabinol (?), ein Terpenalkohol (?), d-Terpineol vom Smp. 35° als Ester, Valeriansäure, l-Cadinen, ein Sesquiterpenalkohol, der Cypressenkampfer und ein ladanumartig riechender Körper. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Sabinol darin auch als Acetat vorhanden ist.

Die **Konstitution des Sabinolacetats** ergibt sich aus jener des Sabinols. Sämtliche Untersuchungen über diesen Ester gehören der allerjüngsten Zeit, den letzten 10 Jahren, an; erst die Konstitutionsaufklärung des nahe verwandten Tanacetons ermöglichten es, daß dieser Ester näher untersucht und in seiner Konstitution erkannt werden konnte.

114. Pinocarveolacetat

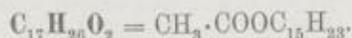


Im Öl von *Eucalyptus Globulus* (SCH. 1904, II, 28 und H. u. G. S. 692) findet sich ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ an Essigsäure gebunden. WALLACH

(C. 1905, II, 674) weist nach, daß dieser Alkohol Pinocarveol ist, Sdp.₁₂ = 92°, $d_{20} = 0,9745$, $n_{D_{20}} = 1,49630$, $[\alpha]_D = -52^{\circ},45$ in 12,75iger ätherischer Lösung; durch Oxydation des Pinocarveols wurde ein Keton $C_{10}H_{14}O$ erhalten, dessen Oxim den Siedepunkt 140° bei 20 mm zeigte.

e) Acetate hochmolekularer cyklisch-hydrierter Alkohole.

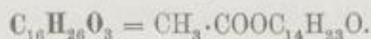
115. Betulolacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. v. SODEN und ELZE (B. 38 [1905], 1636) untersuchten im Jahre 1905 das Birkenknospenöl (*Betula alba*), $d_{15} = 0,975$, Pol. -2° ; S. Z. 2,1, E. Z. 67,2, A. Z. 177,8. Das Öl siedet in der Hauptsache von 265—295°; es enthält wahrscheinlich 47,4% eines freien Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{22}OH$, der Betulol genannt worden ist, und 31,44% von dessen Acetat; außerdem ist ein Paraffin vom Smp. 50° zu ca. 1% vorhanden. Das Betulolacetat wird durch fraktionierte Destillation abgeschieden; auch kann es synthetisch aus dem Betulol gewonnen werden, welches durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ acetyliert wird.

Eig. des Betulolacetats. Sdp.₄ = 142—144°, $d_{15} = 0,986$. Die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus jenen des Betulols; letzteres dürfte, da er mit Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung verestert wird, ein primärer Alkohol sein und zeigt Ähnlichkeit mit dem Amyrol, dem Sesquiterpenalkohol des westindischen Sandelholzöls. Die Untersuchung und Isolierung dieses Acetats fanden erst im laufenden Jahre statt.

116. Kessylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. BERTRAM und GILDEMEISTER gewannen durch fraktionierte Destillation aus dem ätherischen Öl der japanischen Baldrianwurzel (*Valeriana offic. L. var. angustifolia* Miqu.) in den höchstsiedenden Anteilen neben blauem Öle den Essigester eines Alkohols $C_{14}H_{24}O_2$, den sie Kessylalkohol nannten (Ar. 228 [1890], 483). Durch Kochen dieses Alkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich das Kessylacetat darstellen.

Eig. des Kessylacetats. Das Kessylacetat bildet ein dickflüssiges, bei -20° nicht festwerdendes Öl, Sdp.₁₅₋₁₆ = 178—179°, bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°, $\alpha_D = -70^{\circ}6'$. Die sonstigen chemischen Eigenschaften ergeben sich aus jenen des Kessyl-

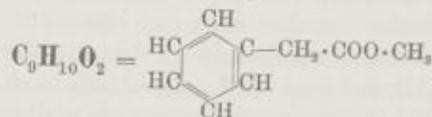
alkohols, welcher durch Oxydation mit Chromsäure in einen Körper $C_{14}H_{22}O_2$ übergeht (vgl. Kessylalkohol). Die Untersuchung über das Kessylacetat stammt aus dem Jahre 1890.

c) Acetate von Alkoholen der Benzolreihe.

Sowohl die Acetate der aliphatischen, als auch der cyclisch-hydrierten Alkohole finden sich hauptsächlich in denjenigen Ölen, in welchen auch die freien Alkohole, deren Aldehyde bzw. Ketone, sowie die Kohlenwasserstoffe, welche durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstehen, vorkommen. Das gleiche gilt vielfach von den Acetaten der Benzolalkohole. — Auch in der Benzolreihe finden wir, daß in der Natur besonders Ester der Essig- und Valeriansäure vorkommen, namentlich aber die der ersteren. Jedoch treten die Acetate der aromatischen Alkohole gegen die Acetate der aliphatischen und der cyclisch-hydrierten zurück.

a) Acetate von Benzolalkoholen mit gesättigter Seitenkette.

117. Benzylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Benzylacetat ist ein wichtiger Bestandteil vieler ätherischer Öle. Hauptsächlich kommt es im Jasminblütenöl (HESSE und MÜLLER, B. 32, 565 und 765; HESSE, B. 32, 2611 und B. 33, 1585) vor; auch im Jasminblütenextraktöl findet es sich (v. SODEN, J. pr. II, 69, 256). Nach HESSE ist das ätherische Jasminblütenöl zusammengesetzt aus 3,0% Jasmon $C_{11}H_{16}O$, 2,5% Indol C_8H_7N , 0,5% Anthranilsäuremethylester $C_9H_9O_2N$, 65,0% Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$, 7,5% Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$, 6,0% Benzylalkohol C_7H_8O und 15,5% Linalool $C_{10}H_{18}O$; dagegen konnte das Jasmal VERLEYS (C. r. 128, 314) nicht aufgefunden werden. Vgl. auch SCH. u. Co. (SCH. 1901, II, 28), welche 1895 Benzylacetat, Benzylalkohol und Anthranilsäuremethylester als wesentliche Bestandteile des Jasminblütenöls erkannt hatten. Über Orangenblütenöl vgl. HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, 64, 245 und 66, 481). — Das Benzylacetat läßt sich durch Kochen des Benzylalkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewinnen. —

Im Ylang-Ylangöl findet sich Benzylacetat (SCH. 1903, I, 79).

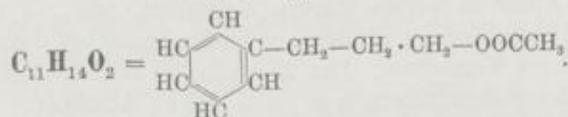
Im Gardeniaöl, dem Öl einer Rubiacee, stellte PARONE als Hauptbestandteil das Benzylacetat fest (Boll. Chim. Farm. 41, 489 und C. 1902, II, 703).

Eig. des Benzylacetats. Sdp. 215,5—216°, $d_{15} = 1,062$ (99% Ester) (HESSE und MÜLLER, B. 32, 774). H. und M. geben daselbst auch die Trennung und quantitative Abscheidung des Benzylacetats an; die weiteren chem. Eigenschaften dieses Esters ergeben sich aus jenen des Benzylalkohols.

Identifizierung des Benzylacetats erfolgt, indem man zunächst fraktioniert destilliert, die zwischen 210—220° übergehenden Anteile auffängt, von diesen die physikal. Konstanten bestimmt, alsdann verseift; Benzylalkohol hat Sdp.₀ = 88°, zu seiner Charakterisierung eignet sich vorzüglich das Phenylurethan vom Smp. 77—79°.

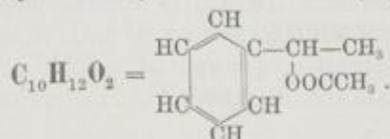
Obwohl das Benzylacetat von CANNIZZARO (A. 88, 130) bereits im Jahre 1853 dargestellt wurde, so sind sein Siedepunkt und seine sonstigen physikalischen Eigenschaften erst in letzter Zeit richtiggestellt worden. In den ätherischen Ölen erfolgt der Nachweis ebenfalls erst in dem letzten Jahrzehnt.

118. Phenylpropylacetat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Hauptbestandteil des chinesischen Zimtöls (Cassiaöls) (*Cinnamomum Cassia* Bl.) ist der Zimtaldehyd, welcher 90% und darüber betragen kann je nach den Pflanzenteilen, welche destilliert worden sind (SCH. 1892, II, 12). Außerdem findet sich in dem Öl Essigsäurezimtester, ferner Methyl-o-Cumarylaldehyd (Cassia-stearopten), außerdem machten SCH. u. Co. (SCH. 1889, II, 19) die Anwesenheit des Essigsäurephenylpropyläthers wahrscheinlich. — Synthetisch läßt er sich durch Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erhalten.

119. Styrolylacetat (Acetat des Methylphenylcarbinols).



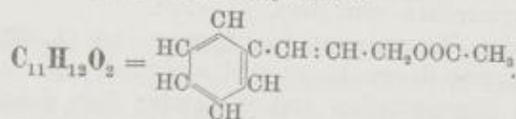
Vorkommen, Isolierung usw. PARONE (Boll. Chim. Farm. 41, 489 und C. 1902, II, 703) fand im Gardeniaöl (von einer Rubiacee) außer dem Hauptbestandteil Benzylacetat auch Linalool, Linalylacetat, Terpeneol und Anthranilsäuremethylester, sowie das Styrolylacetat; letzteres ist für das Aroma des Gardeniaöls von besonderer Bedeutung.

Das Styrolylacetat siedet bei 217—220° (THORPE, Z. 1871, 132). Bei der Verseifung entsteht wenig Methylphenylcarbinol, Sdp. 202—204°, $d = 1,013$.

Der Ester wurde von THORPE 1871 dargestellt; er zerfällt bei der Destillation z. T. in Essigsäure und Styrol; auch die Verseifung liefert hauptsächlich Styrol und Metastyrol.

β) Acetate von Benzolalkoholen mit ungesättigten Seitenketten.

120. Cinnamylacetat



Vorkommen, Isolierung usw. Bei der Untersuchung der Bestandteile der Nichtaldehyde im Cassiaöl erhielten SCH. u. Co. (SCH. 1889, II, 19) als Hauptbestandteil den Essigsäurezimtester. Durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum resultierte eine Fraktion vom Sdp.₁₁ = 135 bis 145°. Der hieraus durch Verseifen gewonnene Zimtalkohol kristallisiert aus Äther in weißen, harten Kristallen, Sdp.₁₁ = 137°.

Die Identifizierung erfolgt am besten zunächst durch Fraktionierung, alsdann durch Verseifung. Der Zimtalkohol schmilzt bei 35°. Die Eigenschaften des Esters folgen aus jenen dieses Alkohols.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß der Ester zuerst 1889 durch SCH. u. Co. gewonnen wurde, sonst ist nichts über ihn bekannt.

d) 121. Acetate unbekannter Alkohole.

Es ist von vornherein klar, daß mit den angeführten Acetaten das Vorkommen der Ester der Essigsäure nicht erschöpft ist; in der Tat ist wiederholt beim Verseifen Essigsäure nachgewiesen worden, jedoch hat der Alkohol nicht bestimmt werden können. Hier sei nur erwähnt, daß TARDY im Boldoblätteröl (*Peumus boldus* Mol., eine Monimiacee.) ein Acetat (Journ. Pharm. Chim. VI, 19 [1904], 132), wenn auch nur in geringen Mengen, nachwies. Ferner sind Acetate in verschiedenen Eucalyptusölen aufgefunden worden (SCH. 1904, II, 28 und H. u. G. S. 692). Im letzteren Falle wurde ein Alkohol erhalten, der von 215—220° siedete, $\alpha_D = -17^\circ$ und $d = 0,96$ zeigt. (WALLACH, C. 1905, II, 674) spricht diesen Alkohol als Pinocarveol an.

Betrachten wir das Vorkommen der Acetate in den ätherischen Ölen im ganzen, so erkennen wir, daß sie in den meisten Fällen prozentisch zurücktreten, zuweilen aber auch wie im Bergamott-, Lavendel- und Jasminblütenöl in größeren Mengen vorkommen; aber stets sind sie für das Aroma des betreffenden Öles von Bedeutung, wenn sie prozentisch auch in geringerer Menge vorkommen.

Propionate.

Stark treten gegen die Acetate die Propionate zurück; ebenso selten, wie sich die freie Propionsäure in den ätherischen Ölen findet, konnten auch ihre Ester nur in vereinzelt Fällen nachgewiesen werden, und zwar ist man bisher nur auf Ester von aliphatischen Alkoholen gestoßen, während keine von cyklisch-hydrierten oder Benzolalkoholen bekannt sind. Der Ester kommt jedoch auch hier in Gemeinschaft mit dem freien Alkohol vor.

a) Propionat eines gesättigten Alkohols.

122. Oktylpropionat



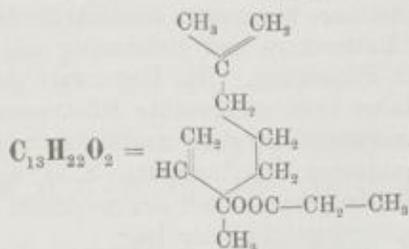
Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1873 fand VAN RENESSE (A. 166, 80) im Öl der trocknen Früchten des Pastinaks (*Pastinaca sativa* L.) Ester, deren Säuren besonders Buttersäure und Propionsäure waren. Durch fraktionierte Destillation erhielt er einen Hauptanteil vom Sdp. 244—245°. Diese Fraktion wurde verseift, als Alkohol resultierte n-Oktylalkohol, als Säure wurde hauptsächlich n-Buttersäure erhalten, daneben ist jedoch Propionsäure vorhanden, wie die Analyse des Silber-salzes ergab.

Eig. des Oktylpropionats. Sdp. 226,4°, $d_0 = 0,8833$ (GARTENMEISTER, A. 233 [1886], 266), daselbst vgl. auch weitere Eigenschaften.

Das Oktylpropionat ist außer von VAN RENESSE im Jahre 1873 in ätherischen Ölen nicht weiter nachgewiesen worden.

b) Propionat eines ungesättigten Alkohols.

123. Linalylpropionat



Vorkommen, Isolierung und Synthese. BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590) untersuchten das Lavendelöl; sie konstatierten außer dem

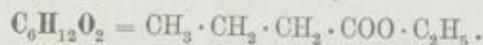
Linalool auch Ester dieses Alkohols, namentlich das Acetat; außerdem gelang es ihnen nachzuweisen, daß auch Linalylbutyrat vorhanden war. Ferner sagen sie S. 594: „Wahrscheinlich sind auch noch andere Fettsäuren, Propionsäure und Valeriansäure, zugegen. Der Hauptmenge nach ist die Säure des Lavendelöls Essigsäure, alle anderen Säuren sind nur in geringeren Mengen vorhanden. Ameisensäure konnten wir im Gegensatz zu den Angaben BRUYLANTS nicht auffinden.“ B. und W. stellten S. 598 a. a. O. das Linalylpropionat synthetisch dar. $\text{Sdp}_{10} = 115^\circ$. BERTRAM (D. R. P. 80 711) gibt den $\text{Sdp}_{10-11} = 115^\circ$ an; dieses Produkt enthält wahrscheinlich auch Geranyl- und Terpinylpropionat.

Butyrate.

Im Gegensatz zu den Propionaten finden sich in der Natur die Butyrate etwas häufiger. Es treten Butyrate und Isobutyrate auf; leider ist es nicht in allen Fällen gelungen festzustellen, ob die eine oder andere Form vorliegt. Es sind Butyrate sowohl von aliphatischen, als auch von cyclisch-hydrierten Alkoholen konstatiert worden, dagegen nicht von Alkoholen der Benzolreihe.

a) n-Butyrate gesättigter aliphatischer Alkohole.

124. Äthyl-n-Butyrat



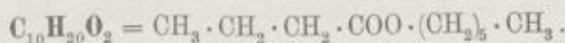
Vorkommen, Isolierung usw. GUTZEIT (A. 177, 344) untersuchte im Jahre 1875 die Früchte von *Heracleum giganteum hort.* in verschiedenen Reifezuständen. Schon ZINCKE (A. 152, 1) und FRANCHIMONT und ZINCKE (A. 163 [1872], 193) hatten vorher Heracleumöle untersucht und darin besonders Hexylacetat und Oktylacetat usw. konstatiert. GUTZEIT fraktionierte und verseifte die zwischen 130 und 170° übergehenden Anteile, stellte den Äthylalkohol fest, als Säure die Buttersäure; er analysierte das Natriumsalz und setzte die Säure in Freiheit, S. 352 a. a. O. sagt er: „Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen entwickelte das Salz den durchdringenden Geruch der Buttersäure und gleichzeitig zeigten sich Öltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Gegenwart der Buttersäure ist somit erwiesen.“ Im Jahre 1876 untersuchte MÖSLINGER (A. 185, 26) das Öl von *Heracleum Sphondylium* und fand auch hier wie GUTZEIT in den niedrigen siedenden Fraktionen Äthylbutyrat. S. 31 sagt er: „Ich habe nun gefunden, daß der Hauptbestandteil der niedrigen Partien des Öles von *H. Sp.* ebenfalls Buttersäureäthylester ist.“

Fig. des Äthylbutyrats. $\text{Sdp. } 119,5-120^\circ$, $d_{18} = 0,8978$.

125. Isoamyl-n-Butyrat $C_9H_{18}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 40; 1903, II, 42 und 1904, I, 60) untersuchten das französische Lavendelöl. Es gelang ihnen aus den bei 155—172° siedenden Anteilen bei der Verseifung eine Säure zu erhalten, deren Silbersalz auf Buttersäure hinvies. Der in den neutralen Verseifungsprodukten enthaltene Alkohol roch deutlich nach Isoamylalkohol, konnte aber nicht weiter charakterisiert werden.

126. n-Hexyl-n-Butyrat

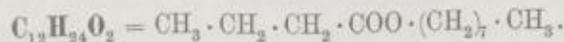


Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1872 studierten FRANCHIMONT und ZINCKE das Öl von *Heracleum giganteum* (A. 163, 193), nachdem ZINCKE (A. 152, 1) schon vorher die Gegenwart von Hexylverbindungen darin wahrscheinlich gemacht hatte. F. und Z. sagen a. a. O. S. 194: „Das ätherische Öl jener Umbelliferenfrüchte besteht aus Essigsäureoktyl-äther und Buttersäurehexyläther.“ Es folgt alsdann der Beweis der Konstitution des Hexylalkohols; „er ist primär, denn er geht in Capronsäure über.“ Aber erst später konnte nachgewiesen werden, daß diese die normale Capronsäure ist (vgl. auch VAN RENESSE, A. 166, 80).

EHRENBURG untersuchte (Ar. 231, 345) im Jahre 1893 das ätherische Öl von *Aspidium filix mas.*; er verseifte das Öl, erhielt ein Gemenge von Säuren, von denen er Ag-Salze darstellte; den Alkohol charakterisierte er als Hexylalkohol neben wenig Oktylalkohol; er sagt a. a. O. S. 355: „Aus den vorläufig gewonnenen Anhaltspunkten geht hervor, daß das Filixöl z. T. aus freien Fettsäuren besteht, unter denen die Buttersäure vorherrscht, daß ferner eine Reihe von Estern der Fettsäurereihe von der Buttersäure an aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure des Hexyl- und Oktylalkohols vorhanden sind, und daß außerdem noch augenscheinlich Angehörige der aromatischen Reihe in geringen Mengen nachgewiesen werden können.“

Eig. des n-Hexyl-n-Butyrats. Sdp. 205,1°, $d_4 = 0,8825$ (vgl. GARTENMEISTER, A. 233 [1886], 270).

127. n-Oktyl-n-Butyrat



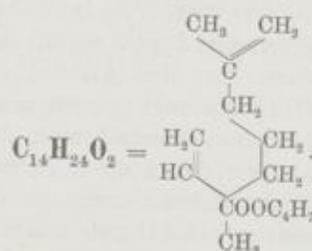
Vorkommen, Isolierung usw. Auch diesen Ester fand, wie soeben beim Hexylbutyrat erwähnt, im Jahre 1893 EHRENBURG in dem Öl von *Aspidium filix mas.* Mit Sicherheit konnte er die Buttersäure nach-

weisen; den Oktylalkohol trennte er durch fraktionierte Destillation ab und wies ihn durch die Analyse nach. — Schon vorher, im Jahre 1873, hatte VAN RENESSE (A. 166, 80) diesen Ester im Öl von *Pastinaca sativa* konstatiert; der Forscher stellte fest, daß sich dieses Öl im wesentlichen so fraktionieren ließ, daß der größte Teil zwischen 244—245° übergang, daß alsdann das Thermometer schnell bis 295° stieg; vorher und nachher ging wenig über. Er konstatierte für die Hauptfraktion die Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O_2$ und verseifte letztere mit konzentrierter Kalilösung. Der Alkohol siedete zwischen 196—197° bei 756,2 mm Druck, stimmt somit ganz mit dem Oktylalkohol von ZINCKE (A. 152, 3) überein. Von der Säure wurden das Natrium-, Silber- und Kalksalz dargestellt; die Säure wurde freigemacht, Sdp._{767,4} = 164—165°; ihr Kalksalz bildete sternförmig gruppierte Nadeln. Aus dem hohen Siedepunkt der Säure und den Eigenschaften des Kalksalzes muß man schließen, daß n-Buttersäure vorliegt.

Eig. des n-Oktyl-n-Butyrats. Sdp. 244—245°, $d_0 = 0,8752$, $d_{15} = 0,8692$, (VAN RENESSE). GARTENMEISTER (A. 233 [1886], 272) fand: Sdp. 242,2°, $d_0 = 0,8794$ usw.

b) n-Butyrate ungesättigter alipathischer Alkohole
mit zwei doppelten Bindungen.

128. Linalyl-n-Butyrat

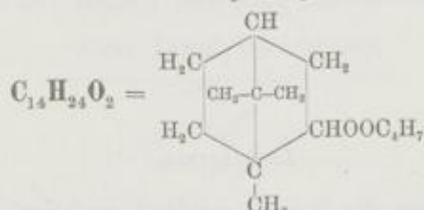


Vorkommen, Isolierung usw. Außer dem Äthyl-, dem Hexyl- und Oktylalkohol finden sich auch ungesättigte Alkohole mit der Buttersäure verestert in den ätherischen Ölen vor; es kommt hier der Alkohol Linalool in Betracht, und zwar tritt auch hier der Ester neben dem freien Alkohol auf. Das Linalylbutyrat wurde von BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590) gelegentlich ihrer Untersuchung des Lavendelöls in letzterem nachgewiesen. Das Lavendelöl wurde verseift; zum Nachweis der Säuren wurden diese mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen abdestilliert. Das Destillat wurde mit Soda neutralisiert usw. Es wurde Essigsäure aufgefunden; die höher destillierenden Säuren, die Fraktion 165—175°, welche in größerer Menge vorhanden war, wurden in ihre Silbersalze übergeführt, wobei sich feine Nadeln von der Zusammensetzung des buttersauren Silbers abschieden. Auch Propionsäure,

Valeriansäure und andere gesättigte Säuren waren vorhanden, hauptsächlich aber Essigsäure. Das Linalool wurde durch Überführung in Citral als solches erkannt; demnach ist im Lavendelöl Linalyl-n-Butyrat vorhanden.

c) n-Butyrate cyclisch-hydrierter gesättigter Alkohole.

129. Bornylbutyrat



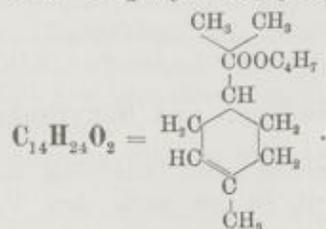
Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1892 bringt GEROCK eine ausführliche Arbeit über das Baldrianöl (*Valeriana offic. L.*) (Journ. d. Pharm. f. Els. Lothr. 19 [1892], 82). Das Borneol ist im Öle als Ester der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure zugegen, die bei weitem größere Menge des Alkohols ist an letztere gebunden; nach GEROCK enthält das Öl ungefähr 9,5% Baldriansäureester und je 1% des Borneolesters der drei übrigen Säuren.

Eig. des Bornylbutyrats. Das Bornylbutyrat kann natürlich in verschiedenen optischen Modifikationen auftreten. BERTRAM findet für Bornylbutyrat (D. R. P. 80711): Sdp.₁₀₋₁₁ = 120—121°. TSCHUGAEFF (B. 31, 1775) für l-Bornylbutyrat: Sdp.₁₅ = 128°, $[\alpha]_D = -39,15^\circ$, $d_{20} = 0,9611$. MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. 134, 609) beobachten: Sdp. 246—247°, $[\alpha]_D = -40,01^\circ$; daselbst s. auch Weiteres über das Bornylbutyrat. Alle diese Verbindungen sind erst in den letzten 15 Jahren dargestellt und näher aufgeklärt worden. Man achte darauf, daß bei der Darstellung des Bornylbutyrats nicht ev. Isobornylbutyrat beigemischt ist.

Ev. findet sich im Baldrianöl auch noch das Butyrat eines Alkohols $C_{10}H_{20}O_2$ (OLIVIERO, C. r. 117, 1096 und Bl. III, 11, 150 und 13, 917).

d) n-Butyrate ungesättigter cyclischer Alkohole.

130. Terpinyl-n-Butyrat



Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1888 untersuchte VOIRY (Bl. II, 50, 107) das Eucalyptusöl (*E. Globulus*) und konstatierte in ihm die Anwesenheit von d-Pinen und Cineol. Ferner sagt er: „J'ai ensuite constaté dans les portions voisines (40 mm 140°) la présence des éthers acétique, butyrique et valérianique du terpilénol, que j'ai caractérisé nettement; j'en ai isolé les acides.“

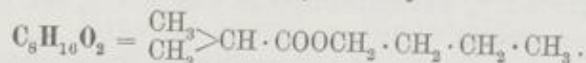
Auch im Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.) sind nach SCH. u. Co. (vgl. G. u. H. S. 686) 30 % kristallisiertes Terpeneol und dessen Valeriansäureester vorhanden, außerdem Spuren von Essig- und Buttersäureestern.

Isobutyrate.

Neben den Estern der Buttersäure sind auch jene der Isobuttersäure verschiedentlich in ätherischen Ölen konstatiert worden.

a) Isobutyrate gesättigter aliphatischer Alkohole.

131. n-Butylisobutyrat



Vorkommen, Isolierung usw. FITTIG und KÖBIG (A. 195, 97) untersuchten im Jahre 1879 das Römisch-Kamillenöl (*Anthemis nobilis* L.); vgl. auch FITTIG und KOPP (B. 9, 1195 und B. 10, 513). Es wurde festgestellt, daß das Öl aus Estern der Isobutter-, der Angelica- und Tiglinsäure mit dem Isobutyl-, Amyl- und Hexylalkohol besteht. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die Tiglinsäure als solche bereits vorkommt oder erst aus der isomeren Angelicasäure entsteht. Die Anwesenheit des Isobutylisobutyrate glauben F. und K. dadurch bewiesen zu haben, daß sie das bei der Verseifung resultierende Säuregemisch fraktioniert destillierten, Fr. 151—153° wurde analysiert; dem niedrigen Siedepunkt nach kann nur Isobuttersäure vorliegen; das Kalksalz kristallisiert in langen charakteristischen Prismen $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Daß Isobuttersäure zugegen ist, kann nicht bezweifelt werden; es hat sich aber herausgestellt (BLAISE, Bl. III, 29 [1903], 327), daß nicht der Isobutylalkohol, sondern n-Butylalkohol vorliegt.

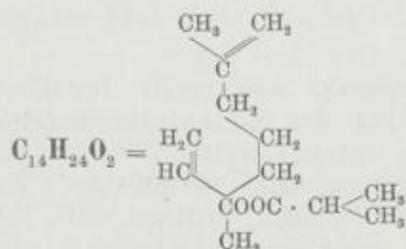
132. Isoamyl- und Hexylisobutyrate.

Vorkommen, Isolierung usw. Aus dem Römisch-Kamillenöl (vgl. n-Butylisobutyrate) erhielt BLAISE nach dem Verseifen von 500 g Öl

als neutrale Produkte der Verseifung 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiven Hexylalkohol, 33 g Anthemol und 30 g n-Butylalkohol, welcher durch seinen Siedepunkt und durch das bei 55—56° schmelzende Phenylurethan charakterisiert wurde; über Hexylalkohol vgl. auch VAN ROMBURGH (B. 20, 375 und 468 Ref.).

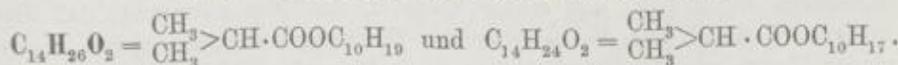
b) Isobutyrate mit ungesättigten aliphatischen Alkoholen.

133. Linalylisobutyrate



Vorkommen, Isolierung usw. Im Ceylon-Zimtöl (*Cinnamomum ceylanicum* Breyne) konnten SCH. u. CO. (SCH. 1902, I, 64) teils von neuem konstatieren, teils neu auffinden: 1. Zimtaldehyd, 2. Phellandren, 3. Eugenol, 4. Methyl-n-amylketon, 5. Pinen, 6. Cymol, 7. Furfurol, 8. Benzaldehyd, 9. Nonylaldehyd, 10. Cuminaldehyd, 11. Linalool, 12. Caryophyllen und wahrscheinlich 13. Hydrozimtaldehyd und 14. Linalylisobutyrate. Beim Verseifen der innerhalb 80—111° bei 6—7 mm Druck siedenden, mit Bisulfit behandelten Fraktionen wurde außer einer stechend riechenden (vielleicht Ameisensäure) Säure eine solche von deutlichem Johannisbrotgeruch isoliert; die Analyse des Silbersalzes stimmte wegen ev. Beimengungen nicht genau.

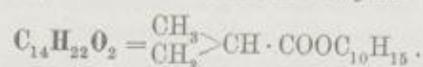
134. Citronellyl- und Geranylisobutyrate



Vorkommen, Isolierung usw. BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 119, 281 und C. 1894, II, 479) untersuchten das Pelargoniumöl (*Pel. odor.*). Es sollen in diesem Öl Ester des Citronellols und Geraniols mit der Essig-, Isobutter-, Isovalerian-, Tiglinsäure und einer Säure vom Sdp. 250°, wahrscheinlich $C_6H_{15}COOH$, vorkommen. Citronellol wurde durch den Siedepunkt, das Volumgewicht usw. charakterisiert, Geraniol durch die Chlorcalciumverbindung nachgewiesen.

Eig. des Geranylisobutyrate. Sdp.₁₃ = 135—137° (ERDMANN, B. 31, 356).

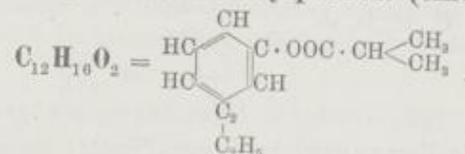
c) 135. Anthemolisobutytrat



Vorkommen, Isolierung usw. Im Römisch-Kamillenöl fanden FITTIG und KÖBIG (A. 195 [1879], 107) nach dem Verseifen einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ den sie Anthemol nennen und der ev. an Isobuttersäure gebunden ist. BLAISE (Bl. III, 29 [1903], 327) isolierte aus 500 g Öl nach dem Verseifen 33 g Anthemol.

Über die Konstitution des Anthemols, ob aliphatisch oder cyclisch, ist nichts bekannt.

d) 136. Isobutytrat des m-Äthylphenols (eines Phlorols)



Vorkommen, Isolierung usw. SIGEL (A. 170, 345) untersuchte im Laboratorium von ERLÉNMEYER im Jahre 1873 das Destillationswasser und das ätherische Öl, welche bei der Destillation der Arnikawurzeln (*Arnica montana* L.) erhalten wurden. WALZ (Neues Jahrb. d. Pharm. 15 [1861], 329) hatte dieses Öl ebenfalls untersucht und wollte Capronsäurecaprylester in ihm gefunden haben. SIGEL kam zu anderen Resultaten. Im Arnikawasser wurde neben wenig Ameisen- und Angelicasäure besonders Isobuttersäure konstatiert. Das ätherische Öl wurde fraktioniert destilliert, Sdp. hauptsächlich 239—245° und verseift, der alkoholische Bestandteil entspricht Bruttoformel $C_8H_{10}O$ und hat Phenoleigenschaften. S. faßt ihn als Äthylphenol auf, Sdp. 224—225°, $d_{12} = 1,015$. Die Säure wurde durch ihr Silber- und Kalksalz als Isobuttersäure bestimmt. Hieraus schließt SIGEL, daß Phlorol-Isobuttersäureester vorhanden ist. Aus weiteren Untersuchungen ergibt sich, daß dieser Ester $\frac{1}{5}$ des Öles ausmacht, daß die übrigen $\frac{4}{5}$ durch den Methyläther des Hydrothymochinons, sowie in geringer Menge von dem Methyläther eines Phlorols gebildet werden.

Isovalerianate.

Von den Isomeren der gesättigten einbasischen Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen sind in Esterform in den ätherischen Ölen bisher nur Isovalerian- und Methyläthylsäure festgestellt worden. Es ist immerhin auffallend, daß die normale Säure bisher nicht konstatiert werden konnte, sondern daß mit dem Auftreten einer Verbindung mit 5 Kohlenstoffatomen

die Isoform erscheint. Besonders ist die Isovaleriansäure neben der Essigsäure in den ätherischen Ölen vielfach aufgefunden worden. Die Isovalerianate treten allerdings gegen die Acetate zurück. Während letztere häufig einen angenehmen Geruch des Öles verursachen, wie z. B. im Bergamott- und Lavendelöl, zeichnen sich die Isovalerianate nicht durch so angenehmen Geruch aus. Bei der Wasserdampfdestillation zersetzen sich diese Ester teilweise, das Auftreten von freier Isovaleriansäure bedingt alsdann einen unangenehmen Geruch des Öles.

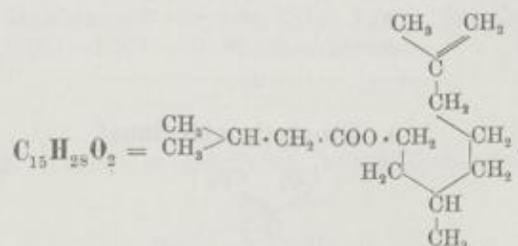
a) Isovalerianate gesättigter aliphatischer Alkohole.

137. Hexyl-, Oktyl- usw. Isovalerianate.

EHRENBERG (Ar. 231 [1893], 345) verseifte das von Säuren befreite ätherische Öl von *Aspidium filix mas*; der indifferente Alkoholanteil wurde fraktioniert; Fraktion 155—160° bestand aus Hexylalkohol, Fraktion 190—195° ev. aus Oktylalkohol, höher siedende Anteile waren wahrscheinlich Terpenalkohole. Von den Säuren sagt EHRENBERG a. a. O. S. 355: „daß ferner eine Reihe von Estern der Fettsäurereihe von der Buttersäure an aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure des Hexyl- und Oktylalkohols vorhanden ist, und daß außerdem noch augenscheinlich Angehörige der aromatischen Reihe in geringeren Mengen nachgewiesen werden können.“ EHRENBERG analysierte ferner ein Ag-Salz mit dem Ergebnis: „daß hier Pelargonsäure, vermischt mit Spuren von Caprylsäure vorliegt“ (a. a. O. S. 355).

b) Isovalerianate ungesättigter aliphatischer Alkohole.

138. Citronellylisovalerianat

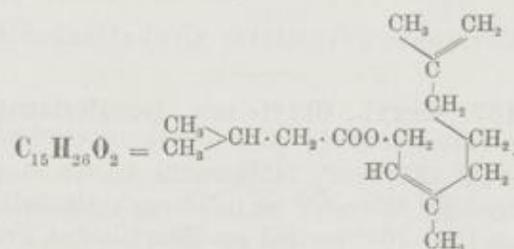


Vorkommen, Isolierung usw. Im Pelargoniumöl fanden BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 119, 281) Ester von Alkoholen, hauptsächlich vom Geraniol und Citronellol, und zwar Ester der Essig-, Butter-, Valerian- und Tiglinsäure; isoliert konnten natürlich die einzelnen Ester bisher nicht

werden. — Im Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.) finden sich ebenfalls Ester der Essig- und Valeriansäure, die hauptsächlich an Citronellol gebunden sein dürften (KREMERS, Proceed. of the Am. Pharm. Assoc. 35 [1887], 571 und C. 1888, 898).

Eig. des Citronellylisovalerianats. Sdp.₃₁ = 194—196° (FLATAU und LABBÉ, C. r. 126, 1727).

139. Geranylisovalerianat

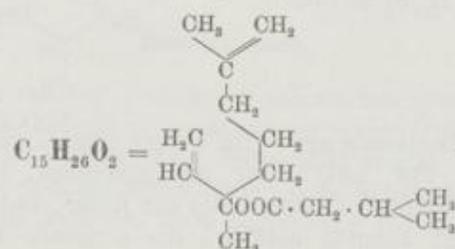


Vorkommen, Isolierung und Synthese. Dieser Ester kommt nicht häufiger vor als der Citronellylester. 1894 fanden BARBIER und BOUVEAULT ihn im Pelargoniumöl (C. r. 119, 281); 1896 wurde er von POWER und KLEBER (Pharm. Rev. 14, 103) im Sassafrasblätteröl neben dem Acetat und den entsprechenden Linalylestern konstatiert. —

1897 wurde das Liebstocköl (*Levisticum officinale* Koch) von BRAUN (Ar. 235, 2 und 18) untersucht. Das Öl selbst war schon früher bereits um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts dargestellt worden. Als Resultat seiner Untersuchung hält BRAUN für nicht ausgeschlossen, daß Isovalerianate vorhanden sind; ob jedoch die Alkohole olefinisch sind, muß dahingestellt bleiben. SCH. u. Co. (G. und H. S. 745) isolierten als Hauptfraktion Anteile vom Sdp.₁₅ = 107—115°, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrten und sich als identisch mit d-Terpineol zeigten.

Eig. des Geranylisovalerianats. Sdp.₇ = 137—138° (ERDMANN, B. 31, 356). FLATAU und LABBÉ fanden dagegen (C. r. 126, 1725 und C. 1898, II, 300): Sdp.₃₀ = 130—132°.

140. Linalylisovalerianat



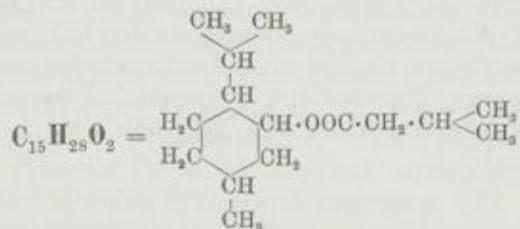
Vorkommen, Isolierung usw.. Im Jahre 1892 stellten BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 590) fest, daß im Lavendelöl außer dem Linalylacetat Ester der Buttersäure und vielleicht auch solche der Propion- und Valeriansäure in geringen Mengen vorkommen.

Das canadische Schlangenzwurzöl (*Asarum canadense* L.) wurde von POWER (Diss. Straßburg 1890 und Pharm. Rundsch. N. Y. 6 [1888], 101) untersucht, unter anderem konnte ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ isoliert werden; dieser Alkohol ist im Öl auch als Acetat und Isovalerianat enthalten. Nach den physikalischen Daten des Alkohols zu urteilen liegt d-Linalool vor. —

Über den Gehalt des Pelargoniumöls an Linalylisovalerianat vgl. POWER und KLEBER (Pharm. Rev. 14 [1896], 103) und BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 119 [1894], 281).

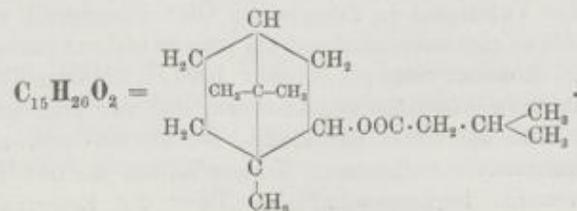
c) Isovalerianate cyclischer Alkohole.

141. Menthylisovalerianat (monocyklisch gesättigt)



Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1894 konstatierten POWER und KLEBER (Ar. 232, 639) im amerikanischen Pfefferminzöl eine große Anzahl neuer Verbindungen, unter denen sich auch Ester des Menthols befanden. Um die Säuren, welche an diesen Alkohol gebunden sind, kennen zu lernen, wurde ein Teil des Öles verseift, das Säuregemisch mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasserdampf übergetrieben. Die übergegangenen Säuren wurden in ihre Äthylester übergeführt, wobei zwei Anteile erhalten wurden vom Sdp. 74—76° = Essigsäureäthylester und vom Sdp. 134—136° = Isovaleriansäureester.

142. Bornylisovalerianat (bicyklisch gesättigt)

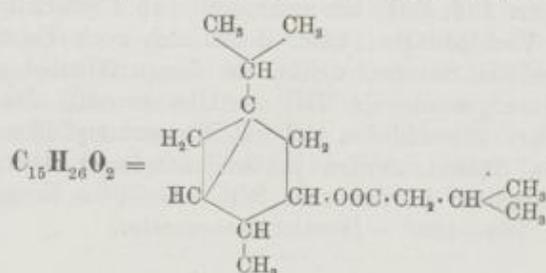


Vorkommen, Isolierung usw. Am ehesten lassen sich Ester der Isovaleriansäure im Baldrianöl vermuten, aus dem diese Säure zuerst dargestellt wurde; in der Tat enthält auch dieses Öl als wesentlichen Bestandteil Ester, und zwar unter anderen Bornylester. GEROCK (*Journ. d. Pharm. f. Els.-Lothr.* 19 [1892], 82 und *Journ. de pharm.* 1892, 445) fand in dem Öl 9,5% Baldriansäureester und je 1% der Borneolester der Ameisen-, Essig- und Buttersäure. Nach Verseifung glaubt er das Borneol durch Überführung in Kampfer identifiziert zu haben. Im Jahre 1890 verseiften BERTRAM und GILDEMEISTER (*Ar.* 228, 483) das japanische Baldrianwurzelöl (Kesso), nachdem sie es durch Wasserdampfdestillation zerlegt hatten; Fraktion II vom Sdp. 220—290° fand für die Untersuchung auf Ester des Borneols Verwendung. Der alkoholische Bestandteil wurde zweifellos als l-Borneol erkannt, die Säuren als Essig- und Isovaleriansäure bestimmt. Die Untersuchungen von OLIVIERO (*C. r.* 117, 1096 und *Bl. III*, 11, 150 und 13, 917) machen im Baldrianöl ev. die Anwesenheit eines Esters der Valeriansäure mit einem Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$ wahrscheinlich. Vgl. BRUYLANTS (*B.* 11 [1878], 452).

Das Cedernblätteröl (*Juniperus virginiana*) war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung (SCH. 1898, I, 13); das Öl zeigt $d = 0,887$, $Pol. = +59^{\circ}25'$; die Hauptmenge destillierte bis 180° über und enthielt d-Limonen. Die alsdann übergewandenen Anteile wurden verseift; es konnte Borneol nachgewiesen, Valeriansäure wahrscheinlich gemacht werden.

Eig. des Bornylisovalerianats. Sdp. 255—260° (BRUYLANTS, *B.* 11, 456).

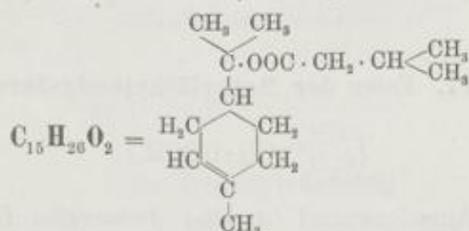
143. Tanacetylisovalerianat (bicyklisch gesättigt)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Auch von dem zweiten in der Natur vorkommenden gesättigten bicyklischen Alkohol, dem Tanacetylalkohol, ist das Valerianat in ätherischen Ölen festgestellt worden, wahrscheinlich findet es sich noch häufiger, als man es bisher konstatieren konnte. Im Jahre 1897 konnten SCH. u. Co. (*SCH.* 1897, I, 51) durch Verseifung des Wermutöls (*Artemisia Absinthium*) feststellen, daß der Tanacetylalkohol sowohl frei, als auch als Ester der Essig-, Isovalerian- und wahrscheinlich auch der Palmitinsäure vorkommt. Vorher hatten sie das Tanacetone mit Bisulfit meistens herausgeschafft. — Über die Esterifizierung durch

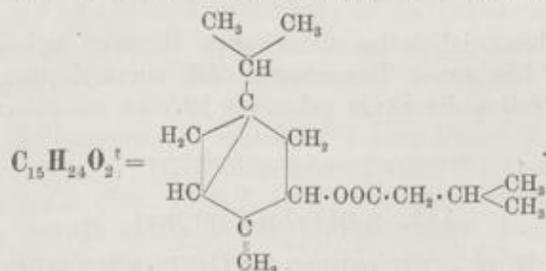
Essig- und Baldriansäure in Gegenwart von Schwefelsäure, sowie über die Bildung der Ester in der Pflanze im allgemeinen siehe CHARABOT und HÉBERT (Bl. III, 25, 892).

144. Terpinylovalerianat (monocyklisch ungesättigt)



Vorkommen, Isolierung usw. VOIRY (Bl. II, 50 [1888], 107) wies zuerst darauf hin, daß sich im Eucalyptusöl Ester befinden, deren Alkohol das feste Terpeneol ist; er konstatierte, daß das Acetat, Butyrat, und Valerianat dieses Alkohols in ihm vorkommen: „J'en ai isolé les acides.“ Vgl. auch WALLACH (C. 1905, II, 674), welcher als alkoholischer Bestandteil im Öl von *Eucalyptus Globulus* Pinocarveol fand. VOIRY untersuchte das Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. und Gris. (Thèse, Paris 1888). BERTRAND (Bl. III, 9 [1893], 432 und C. r. 116, 1070) fand darin linksdrehendes Terpeneol und dessen Valeriansäureester. — Im Cypressenöl (SCH. 1904, I, 34) konnten ebenfalls Terpenalkohole und deren Ester nachgewiesen werden. Als Alkohol wurde d-Terpeneol vom Smp. 35°, Pol. bei 22° = + 18° 16' (50 mm) bestimmt konstatiert. An Säuren wurden aus den Esterfraktionen Essig- und Valeriansäure isoliert; von letzterer wurde das Silbersalz analysiert.

145. Sabinolisovalerianat (bicyklisch ungesättigt)

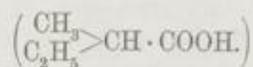


Vorkommen, Isolierung usw. Bei der soeben erwähnten Untersuchung des Cypressenöls wurde auch Sabinol wahrscheinlich gemacht; es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Alkohol gleichfalls an Isovaleriansäure gebunden in dem Cypressenöle vorkommt.

146. Valerianat eines unbekanntes Alkohols.

Vorkommen, Isolierung usw. *Polygala Senega* L., in Nordamerika einheimisch, liefert nach REUTER (Ar. 227 [1889], 313) zu 0,25—0,33 % ein ätherisches Öl, in welchem Methylsalicylat und ein Ester der Baldriansäure vorkommen.

147. Ester der Methyläthyllessigsäure



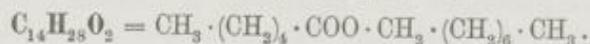
Das Öl der Angelicawurzel (*Angelica Archangelica* L.) ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. BEILSTEIN und WIEGAND (B. 15 [1882], 1741), NAUDIN (Bl. II, 39 [1883], 407) und SCH. u. Co. (SCH. 1891, I, 3) wiesen im wesentlichen Kohlenwasserstoffe nach, letztere d-Phellandren. Die hochsiedenden Anteile, an denen der moschusartige Geruch der Wurzel haftet, machten CIAMICIAN und SILBER (B. 29, 1813) zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung. Das im Vakuum überdestillierte Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift; anwesende Sesquiterpene blieben unangegriffen, Sdp. 240—270°. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Schwefelsäure die Säuren abgeschieden, welche als Methyläthyllessigsäure, charakterisiert durch das Kalksalz, und als Oxypentadecylsäure erkannt wurden. Es bleibt noch übrig genau festzustellen, an welchen alkoholischen Bestandteil die Säuren gebunden sind.

Capronate.

148. Hexyl- bzw. Oktylcapronat

finden sich wahrscheinlich im ätherischen Öl von *Aspidium filix mas* (Ar. 231, 354). Die Arbeit EHRENBERGS läßt unentschieden, an welchen von beiden Alkoholen die Säure gebunden ist.

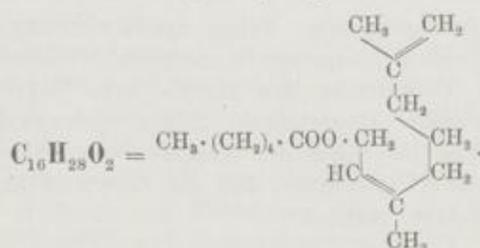
149. n-Oktyl-n-Capronat



Vorkommen, Isolierung usw. Die Heracleumarten liefern, wie wir wiederholt sahen, ätherische Öle, welche reich an Oktylestern sind. Die Untersuchungen von ZINCKE (A. 152, 1), FRANCHIMONT und ZINCKE (A. 163, 193) und MÖSLINGER (A. 185, 26) haben Klarheit über diese Öle

erbracht. Letzterer isolierte aus dem Öl von *Heracleum Sphondylium* L. die Fraktion 210—240° und verseifte sie; er fand ein Gemenge von Säuren, sättigte partiell mit Baryumcarbonat und stellte aus drei Kristallisationen mittelst Silberacetat die Silbersalze dar. Er sagt a. a. O. S. 35: „Die Fraktionen, welche zwischen 210 und 240° übergenommen sind, bestehen daher aus einem Gemisch von Oktylacetat und Öktylcapronat ohne irgendwie bemerkbare Mengen von Oktylbutyrat. Die zwischen 240 und 275° übergehenden Teile sind in der Hauptmasse Oktylcapronat, wie ZINCKE gezeigt hat.“

150. Geranylcapronat



Vorkommen, Isolierung usw. Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Palmarosaöls (*Andropogon Schoenanthus*) verseiften GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. 234 [1896], 321) dieses Öl. Die entstehenden Säuren wurden freigemacht, die niedriger siedenden Anteile bei gewöhnlichem Druck, die höhersiedenden im Vakuum fraktioniert. Auf diese Weise gelang es schließlich eine Fraktion vom Sdp. 199—201° zu erhalten, $d_{20} = 0,931$, erstarrte im Kältegemisch und wurde bei 0° wieder flüssig. Das Silbersalz gab auf Capronsäure stimmende Zahlen; der Äthylester siedete bei 165—168° — LIEBEN (A. 170, 93) gibt für den Siedepunkt des Esters 167,3° an —; also liegt zweifellos n-Capronsäure vor. Diese Säure ist an Geraniol gebunden, da im Palmarosaöl kein anderer Alkohol bisher in größerer Menge nachgewiesen werden konnte.

LABBÉ (Bl. III, 21, 159) untersuchte im Jahre 1889 das Lemongrasöl. Die höchst siedenden Anteile unterwarf er ebenfalls der Verseifung; aus der Analyse der Baryumsalze schloß er, daß ein Gemenge von Capron- und Caprinsäure vorlag. — Im französischen Lavendelöl (*Lavandula vera* D. C.) stellten SCH. u. Co. (SCH. 1903, I, 43) in den hochsiedenden Anteilen Ester fest, welche verseift wurden. Die Säuren wurden destilliert. Eine bei 200—230° siedende Säure lieferte ein Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des capronsauren Silbers übereinstimmte. Da der Alkohol Geraniol ist, so muß n-capronsaures Geraniol vorliegen. Das französische Lavendelöl enthält außerdem Geranylacetat, ev. Geranylbutyrat bzw. -isovalerianat.

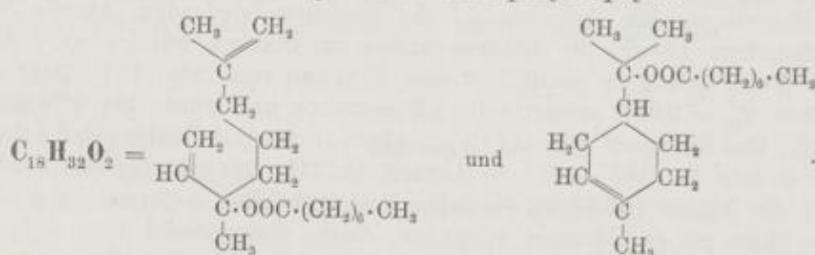
151. Ester der Önanthylsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. Es ist sehr zweifelhaft, ob die Ester zwischen Önanthylsäure und Hexyl- bzw. Oktylalkohol in ätherischen Ölen vorkommen. EHRENBURG (Ar. 231, 355) sagt: „Daß indessen höhere Säuren bis zur Caprylsäure jedenfalls vorhanden sind, geht daraus hervor, daß die höher siedenden Anteile bei starker Winterkälte zum Erstarren zu bringen sind;“ vgl. über das Weitere die Originalarbeit.

152. Ester der Caprylsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. Neben der Erwähnung des zweifelhaften Vorkommens der Önanthylsäureester findet sich bei EHRENBURG auch die Angabe über das Vorkommen des Hexyl- bzw. Oktylcaprylats im Öl von *Aspidium filix mas.* Caprylsaures Silber verlangt 43,06 % Ag, gef. 41,30 %; EHRENBURG sagt: „Bei der Analyse dieses Salzes wurden Zahlen erhalten, welche darauf hindeuten, daß die Pelargonsäure, vermischt mit Spuren von Caprylsäure, vorliegt.“

153. d-Linalyl- bzw. d-Terpinylecaprylat



Vorkommen, Isolierung usw. Genaue Angaben und die Caprylsäure mit Schärfe nachgewiesen finden wir in der Arbeit STEPHANS (J. pr. II, 62, 523) über das süße Pomeranzenschalenöl. Nachdem Kohlenwasserstoffe und Aldehyde bestimmt waren, wird a. a. O. S. 527 Untersuchung der Ester und Alkohole vorgenommen; es wird verseift. Die Alkohole müssen tertiär sein, da wenig oder keine Estersäuren mit Phtal säureanhydrid usw. erhalten wurden. Die Säuren der Ester wurden isoliert, mit Äther ausgeschüttelt. Sdp.₀ = 123—125°, d₁₅ = 0,924, mit einer geringen Menge einer N-haltigen Säure, Fluoreszenz. Silbersalz wurde analysiert. Zum Vergleich wurden auch aus dem n-Oktylalkohol des Heracleumöls Aldehyd und Säure hergestellt; die Eigenschaften beider Verbindungen decken sich. Brom wurde nicht addiert. „Außer Capryl-

säure war eine andere Säure nicht nachzuweisen.“ Die Alkohole wurden nach der Phtalestersäuremethode behandelt. An Phtalsäure ging ein Nonylalkohol $C_9H_{20}O$ (s. S. 393); der Hauptsache nach war ein tertiärer Alkohol = d-Linalool vorhanden, $d_{15} = 0,869$, Pol. + $19^{\circ}18'$ usw.; außerdem d-Terpineol; letzterer Alkohol wurde fest und konnte durch seine chemischen Eigenschaften charakterisiert werden (Phenylisocyanat usw.). Es sind fast gleiche Teile des d-Linalools und d-Terpineols vorhanden. STEPHAN kommt zu dem Resultat, daß ca. 8,5 % Caprylsäureester in den sauerstoffhaltigen vorkommen, deren alkoholische Komponenten hauptsächlich d-Linalool und d-Terpineol sind.

154. Caprylsäureester im Öl von *Artemisia herba alba* Asso.

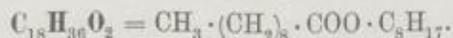
Vorkommen, Isolierung usw. GRIMAL (Bl. III, 31 [1904], 694) hat das ätherische Öl von *Art. h. alb.* untersucht; er ermittelt Kampfen, Cineol und Kampfer $C_{10}H_{16}O$, außerdem Spuren eines Alkohols, der oxydiert Geruch nach Citral gibt, also ev. Linalool, ferner Ester. Letztere wurden verseift; aus der Verseifungslauge des Öles schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure ein Gemisch von Fettsäuren ab; nach der Analyse des Silbersalzes dürften Capryl- und Caprinsäure vorliegen. — Der an diese Säuren gebundene Alkohol dürfte ev. Tanacetylalkohol sein.

155. Ester der Pelargonsäure.

Vorkommen, Isolierung usw. EHRENBURG (Ar. 231, 355) hat durch Verseifung des ätherischen Öles aus *Aspidium filix mas* verschiedene Ester konstatiert, aber nicht isoliert. Die Verseifungslaugen enthielten wahrscheinlich Pelargonsäure (vgl. önanthylsaurer Hexyl bzw. Oktyl).

Ester der Caprinsäure.

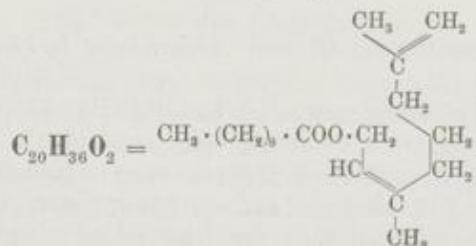
156. Oktylcaprinat



Vorkommen, Isolierung usw. MÖSLINGER (A. 185, 44) fand in den hochsiedenden Anteilen des Öles, Sdp. 275—320°, von *Heracleum Sphondylium* einen oder mehrere Ester; es wurde verseift. Als Alkohol stellte M. Oktylalkohol fest; die Säuren wurden durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Im Vakuum destilliert bleiben die zuerst übergehenden

Anteile flüssig, die höheren erstarren schon im Kühlrohr. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, nochmals gereinigt, schließlich mit Baryumacetatlösung fraktioniert versetzt. Die Baryumsalze wurden analysiert und aus den Salzen die Säuren in Freiheit gesetzt; Smp. 29,5°. M. sagt: „Zweifellos dagegen ist wohl nach dem vorher Gesagten, daß die Caprinsäure selbst in Form von Oktylcaprinat an der Zusammensetzung der Öle teilnimmt.“

157. Geranylecaprinat

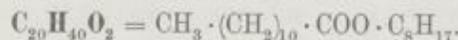


Vorkommen, Isolierung usw. LABBÉ (Bl. III, 21, 159) untersuchte im Jahre 1899 das Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D. C.). Den Rückstand verseifte er, schied die Säuren ab und stellte die Baryumsalze her; S. 160 sagt er: „En résumé, l'essence de lemon-grass contient donc environs 8 à 9% d'éthers caprique et caproïque d'un alcool, qui est probablement le géraniole.“

158. Ester der Caprinsäure in *Artemisia herba alba*.

Vorkommen, Isolierung usw. GRIMAL (Bl. III, 31, 694) untersuchte 1904 das ätherische Öl aus *Artemisia herba alba*, wobei er unter anderem Ester der Capryl- und Caprinsäure (vgl. Caprylate) nachgewiesen hat.

159. Oktyllaurat



Vorkommen, Isolierung usw. Im Jahre 1877 konstatierte MÖSLINGER (A. 185, 44) im Heracleumöl mehrere Ester höherer Fettsäuren. A. a. O. S. 46 sagt er: „Es sind sonach Säuren bis zur Laurinsäure mit 12 C-Atomen, wenn nicht gar noch kohlenstoffreichere vorhanden; wenigstens deutet der Baryumgehalt der ersten Fällung darauf hin usw.“

flüchtig sind, sondern sich teilweise zersetzen. Aus demselben Grunde dürften die freien hochmolekularen festen Fettsäuren auch aus der Zersetzung esterartiger Verbindungen, deren alkoholische Bestandteile einwertig und hochmolekular sind, herrühren. Zweifellos kommt demnach noch eine bedeutend größere Anzahl derartiger Ester in den hochsiedenden Anteilen der ätherischen Öle vor. Für den Geruch letzterer dürften sie von ganz untergeordneter Bedeutung sein.

2. Ester ungesättigter Säuren der Methanreihe.

Betrachtet man die ungesättigten Säuren, welche in den Estern ätherischer Öle vorkommen, so sind es im wesentlichen die Angelica- und Tiglinsäure, die hauptsächlich in Frage kommen; in geringerer Menge finden sich dagegen die Methacryl- und Ölsäure. Es ist jedoch hierzu zu bemerken, daß die Tiglinsäure ev. primär in den ätherischen Ölen nicht vorkommt, sondern daß sie erst bei der Verseifung gebildet wird. Teilweise findet sich in diesen ungesättigten Säuren die Gruppierung $\text{CH}_2=\text{C}-$, also eine Anordnung der Atome, wie wir ihr auch in Terpenen,



z. B. beim Limonen, begegnen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Säuren mit diesen Molekülen in genetischem Zusammenhange stehen, daß sie vielleicht Spaltungsprodukte der letzteren sind; oder aber beide Gruppen verdanken ihre Entstehung in der Pflanze demselben oder ähnlichem Ausgangsmaterial. — Legen wir für die Angelicasäure die Konstitution: $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$ und für die Tiglinsäure die Konstitution: $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot$



COOH zugrunde, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß letztere aus ersterer durch Verschiebung der doppelten Bindung bei der Verseifung der Ester der Rohöle entstehen kann, daß also in diesen keine Spur Tiglinat vorhanden zu sein braucht.

Wir werden sehen, daß in der Tat, wenn bei der Verseifung Wärme ausgeschlossen wird, in einigen Fällen Tiglinsäure nicht nachzuweisen ist.

162. Ester der Methacrylsäure (n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexyl- und Anthemyl-).

Die Methacrylsäure $\text{CH}_2:\text{C}\cdot\text{COOH}$ ist in den sechziger Jahren vergangenen Jahrhunderts besonders studiert worden, ihr Smp. liegt bei 16° , Sdp. $160,5^\circ$, $d_{20}^{20} = 1,0153$.

Vorkommen, Isolierung usw. FITTIG und KÖBIG (A. 195, 82) untersuchten 1879 in eingehender Weise das Römisch-Kamillenöl, ebenso

vorher FITTIG und KOPP (B. 9, 1195 und B. 10, 513). Es wurde gefunden, daß das Öl im wesentlichen aus Estern besteht, und zwar sind vier Fraktionen isoliert worden: Fraktion I, Sdp. 147—148°; sie besteht aus Estern der Isobuttersäure, als Alkohol glaubten FITTIG und KÖBIG den Isobutylalkohol annehmen zu müssen. BLAISE (Bl. III, 29, 327) weist im Jahre 1903 dagegen nach, daß es n-Butylalkohol ist. Fraktion II, Sdp. 177 bis 178° wird im wesentlichen aus ziemlich reinem Angelicasäuren-Butylester gebildet. Fraktion III, Sdp. 200—201° besteht aus Angelicasäureamylester. Fraktion IV, Sdp. 204—205°, soll nach FITTIG und KÖBIG ein Gemisch der Amylester der Angelica- und Tiglinsäure sein. BLAISE hat jedoch nachgewiesen, daß bei der Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur keine Tiglinsäure gebildet wird; demnach besteht auch diese Fraktion im wesentlichen aus Angelicasäureester. Fraktion V, der über 220° unter Zersetzung siedende Anteil, wurde mit Kalilauge verseift. Als Alkohol wurde ein Hexylalkohol, hauptsächlich aber Anthemol $C_{10}H_{18}O$, erhalten.

Dagegen sollen die Säuren nach FITTIG und KÖBIG Tiglin- und Angelicasäure sein; auch diese Angabe muß daher berichtigt werden, daß nur Ester der Angelicasäure mit wenig Hexylalkohol, dagegen mit hauptsächlich Anthemol vorliegen. Von dem Hexylalkohol wies VAN ROMBURGH (R. 5 [1886], 219 und 6 [1887], 150, sowie B. 20, Ref. 375 und 468) nach, daß er aktiver Methyläthylpropylalkohol ist. Er siedet bei 154°, $d = 0,829$ und $[\alpha]_D = +8,2^\circ$. Dieser Alkohol wurde auch synthetisiert. Die Menge des im Öl enthaltenen Hexylalkohols beträgt etwa 4%. Das Anthemol siedet bei 213,5—214,5°, es ist ein farbloses dickes Öl von kampferartigem Geruch, welches sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt destillieren läßt.

Das Acetat des Anthemols siedet bei 234—236°. Durch Chromsäure wird das Anthemol vollständig zerstört, während es Salpetersäure zur p-Toluyl- und Terephtalsäure und zu einer dritten leichter löslichen Säure, ev. Terebinsäure, oxydiert. — BLAISE fand bei seiner Untersuchung, daß 500 g Rohöl bei gewöhnlicher Temperatur verseift 150 g Rohsäure gaben, wovon 90 g als Angelicasäure, 25 g als Isobuttersäure und beträchtliche Mengen als polymerisierte Methacrylsäure, die als farbloses Pulver beim Destillieren der Säuren als Rückstand verblieb, konstatiert werden konnten. Als neutrale Produkte der Verseifung ergaben sich 25 g Isoamylalkohol, 80 g aktiver Hexylalkohol, 33 g Anthemol und 30 g n-Butylalkohol. Letzterer wurde durch den Siedepunkt und sein bei 55—56° schmelzendes Phenylurethan identifiziert.

Fassen wir demnach die Resultate über die Untersuchungen des Römisch-Kamillenöls zusammen, so ist der derzeitige Stand der, daß das Öl fast ausschließlich aus Estern besteht, daß diesen Estern die Säuren Isobuttersäure, Methacrylsäure und Angelicasäure zugrunde liegen; wird nämlich mit heißer Kalilauge verseift, so wandelt sich erstens die Methacrylsäure in polymerisierte Methacrylsäure um, bzw. sie geht in diese Modifikation beim Destillieren der Säuren über, zweitens lagert sich die Angelica-

säure unter Verschiebung der doppelten Bindung in die Tiglinsäure um. Die Alkohole, welche den Estern zugrunde liegen, sind n-Butylalkohol, Isoamylalkohol, Methyläthylpropylalkohol (Hexylalkohol) und Anthemol, so daß demnach Ester der Isobutter-, Methacryl- und Angelicasäure dieser vier Alkohole vorhanden sein können.

Die Methacrylsäure wiesen FITTIG und KÖBIG nach, indem sie die Säuren mit Wasserdämpfen übertrieben und das sich abscheidende Öl fraktioniert destillierten. Destillat 150—160° zeigt das eigentümliche Verhalten der Methacrylsäure usw. Nähere Angaben fehlen, auch konnte weitere Isolierung nicht ausgeführt werden. — Daß n-Butylalkohol und nicht, wie FITTIG und KÖBIG annahmen, Isobutylalkohol vorliegt, bewies BLAISE, wie oben erwähnt. Über den Beweis der Gegenwart des Isoamylalkohols, Sdp. 129—130°, vgl. ebenfalls die Originalarbeiten. Die Natur des Hexylalkohols wies VAN ROMBURGH nach, indem er ihm als Methyläthylpropylalkohol auch durch die Synthese charakterisierte. Über die Natur des Anthemols fehlen weitere Angaben.

163. Ester der Angelicasäure (n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexyl-, Anthemyl-).

Vorkommen, Isolierung usw. Die Angelicasäure $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$

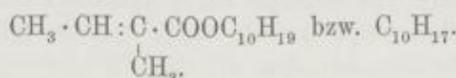
ist eine der am längsten bekannten ungesättigten organischen Säuren; sie wurde von MEYER und ZENNER (A. 55, 317) in der Angelicawurzel aufgefunden. FITTIG und KÖBIG zeigten alsdann, daß sie in dem Römisch-Kamillenöl leicht zugänglich ist; Smp. 45—45,5°, Sdp. 185°. In dem Römisch-Kamillenöl dürfte die Angelicasäure ebenfalls an die vier Alkohole n-Butyl-, Isoamyl-, Isohexylalkohol und Anthemol gebunden sein. Der Siedepunkt des Angelicasäure-n-Butylesters liegt bei 177—177,5°, der des Isoamylesters bei 200—201°; der Hexylester sowie Anthemylester sieden über 220°.

Ester der Tiglinsäure dürften nach obigen Auseinandersetzungen demnach im Römisch-Kamillenöl nicht vorkommen. Die Tiglinsäure schmilzt bei 64,5° und siedet bei 198,5°. Schon ein Vergleich der beiden Siedepunkte der Angelica- und Tiglinsäure zeigt, daß von einer Stellungsisomerie nicht die Rede sein kann, sondern daß zwischen beiden Säuren eine chemische Isomerie vorhanden sein muß. Für das Römisch-Kamillenöl dürfte nach den Arbeiten von BLAISE demnach zu schließen sein, daß bei der Verseifung in der Wärme eine Verschiebung der doppelten Bindung in der Angelicasäure nach der Carboxylgruppe hin vor sich geht.

Ester der Angelicasäure dürften auch im Chrysanthemumöl vorkommen (*Chrysanthemum japonicum* Thbg.). PERRIER (Bl. III, 23, 216) erhielt bei der Destillation der grünen Blätter dieser Pflanze 0,16% Öl, $d_{15} = 0,932$,

$n_{D,20} = 1,4931$; es enthält eine paraffinartige Substanz und Ester. Aus der Verseifungslauge wurde durch Salzsäure eine feste Verbindung von dem Geruch der Angelicasäure abgeschieden.

164. Citronellyl-, Geranyl-, Linalyltiglinat



Vorkommen, Isolierung usw. Das Geranium- oder Pelargoniumöl (*Pel. spec.*) wechselt etwas in der Zusammensetzung in bezug auf das prozentische Verhältnis der einzelnen Bestandteile, es finden sich in ihm d- und l-Citronellol, ferner hauptsächlich Geraniol, daneben auch wahrscheinlich Linalool. Diese Alkohole kommen der Hauptmenge nach in freiem Zustande vor, und zwar bis zu 80%, außerdem finden sich aber in allen Pelargoniumölen Ester. PLESS (A. 59, 54, Anm.) will im Jahre 1846 Pelargonsäure in diesem Öl gefunden haben, welche demnach als Ester in ihm vorkommen müßte. Die neueren Arbeiten über dieses Öl, welche sich besonders mit den Estern befassen (BARBIER und BOUVEAULT, C. r. 119, 281 und SCH. 1894, I, 31) kommen zu anderen Ergebnissen. SCH. u. Co. fanden, daß nach der Verseifung ein Säuregemenge erhalten wurde, welches, von 100—210° siedend, teilweise aus Tiglinsäure bestand. Die umkristallisierte Säure schmolz bei 64—65°; der Schmelzpunkt der Dibromtiglinsäure lag bei 87°. Außerdem wurden Butter- und Valeriansäure nachgewiesen. Der Gehalt an Estern in den einzelnen Pelargoniumölen verschiedener Herkunft wechselt; am reichsten an Estern ist das Reunion-Öl mit ca. 31%, afrikanisches enthielt 29,1%, spanisches 23,7%, Öl aus in Deutschland gezogener Pflanze 27,9%. Auf Grund dieser Zahlen läßt sich unter Umständen die Reinheit der Geraniumöle bestimmen. Ev. entsteht auch hier die Tiglinsäure durch Umlagerung aus der Angelicasäure.

165. Ester der Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$



Vorkommen, Isolierung usw. Mit einem Ester einer ungesättigten Säure haben wir es im Wintergrünöl (Birkenrindenöl) (*Betula lenta* L.) zu tun.

POWER und KLEBER (Pharm. Rundschau N. Y. 13, 228) untersuchten das Öl näher und stellten in ihm 99,8% Methylsalicylat fest. Das Birkenrindenöl ist dem Wintergrünöl (Gaultheriaöl) gleich zusammengesetzt. Sowohl *Betula lenta*, als auch *Gaultheria procumbens* wachsen in Nordamerika; die aus ihnen erhaltenen Öle werden im Handel wenig auseinander-

gehalten. Die Ähnlichkeit beider Öle kannte man bereits im Jahre 1818 (BIGELOW, Am. Med. Bot. Boston 1818. Vol. II, 28 und 241), jedoch erst im Jahre 1843 wurde durch PROCTER (Am. Journ. Pharm. 15, 241) die chemische Identität des Hauptbestandteiles beider Öle festgestellt. Das Öl findet sich nicht fertig gebildet in den zur Destillation Verwendung findenden jüngeren Zweigen und Stämmen der Birke vor, sondern ist in ihm als ein Glykosid Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$ enthalten, welches durch Einwirkung des Ferments Betulase unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Salicylsäuremethylester und Traubenzucker zerfällt (vgl. ersteren). POWER und KLEBER entfernten aus dem Öl das Methylsalicylat durch wiederholtes Schütteln mit $7\frac{1}{2}\%$ iger Kalilauge.

Die Bestandteile, die nicht mit letzterer reagierten, waren das bei $65,5^\circ$ schmelzende Triacontan und ein Ester vom Sdp. $230-235^\circ$, Sdp.₂₅ = 135° , Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$; beim Verseifen zerfällt der Ester in einen Alkohol $C_8H_{16}O$ und eine Säure $C_6H_{10}O_2$. Weitere Angaben werden nicht gemacht; es ist sogar zweifelhaft, ob überhaupt eine aliphatische Säure vorliegt und nicht vielmehr eine hydriert-cyklische.

166. Ölsäureester.

Eine ungesättigte Säure mit einer doppelten Bindung haben wir ferner in der Ölsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. TIEMANN und KRÜGER (B. 26, 2677) fanden im Irisöl Ölsäureester; man vgl. auch die Isolierung des Myristinsäuremethylesters. Der Ölsäuremethylester geht bei der Wasserdampfdestillation mit zuletzt über; er läßt sich aber nicht unzersetzt destillieren. „Durch Verseifen mit Alkalilauge kann daraus unschwer Ölsäure abgeschieden werden, die durch Überführung in ihr im warmen Äther lösliches Bleisalz als solche charakterisiert worden ist.“

167. Ester der Oxymyristinsäure (Methyl- bzw. Äthyl-).

Im Jahre 1881 untersuchte MÜLLER (B. 14, 2476) das ätherische Öl der Samen von *Angelica Archangelica*; er fand neben Methyläthyllessigsäure eine feste Säure vom Smp. 51° , Analyse: $C_{14}H_{28}O_3$; es werden Salze, sowie das Benzoylderivat dargestellt. MÜLLER läßt es unentschieden, ob die Säure frei oder in Esterform vorkommt; außerdem finden sich im Angelicasamenöl noch Terpene vor.

Im Jahre 1891 wurde von OPITZ (Ar. 229, 265) das in den Sabadillensamen (*Sabadilla officinalis*) enthaltene Öl einer Untersuchung unterworfen, die Ausbeute an Öl aus frischen Samen beträgt $0,32\%$, $d = 0,902-0,928$. Die Hauptmenge des Öles destillierte von $190-250^\circ$, indem sich starke

Oxypentadecylsäureester. Mentylester einer doppelt ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_2$ 833

Zersetzung der Ester bemerkbar machte. Das Öl wurde verseift; nach dem Verseifen wurde ein Hauptanteil vom Sdp. 220–250° und $[\alpha]_D^{20} = -9^{\circ}10'$ erhalten. Aus den Verseifungslaugen konnten neben wenig niederen Fettsäuren eine Säure vom Smp. 51°, sowie Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$ vom Smp. 179–180° abgeschieden werden. Von ersterer Säure wurde das Baryumsalz analysiert; sie wurde danach als Oxymyristinsäure angesprochen. OPITZ ist der Ansicht, daß Oxymyristin- und Veratrumsäure in dem Öl verestert mit Methyl- und Äthylalkohol vorkommen; außerdem finden sich im Sabadillöl Aldehyde der niederen Fettsäuren und hochsiedendes Polyterpen.

168. Oxypentadecylsäureester.

Vorkommen, Isolierung usw. CIAMICIAN und SILBER (B. 29, 1814) beschäftigen sich im Jahre 1897 mit dem Öl der Wurzel von *Angelica Archangelica*, und zwar besonders mit den hochsiedenden Anteilen desselben. Durch Verseifung wurde ein Säuregemisch erhalten, welches größtenteils erstarrte; außerdem enthält das Öl geringe Mengen phenolartiger Bestandteile. In den Säuren konnte die Methyläthyllessigsäure nachgewiesen werden. Die abgeschiedene feste Säure zeigte den Smp. 84° und besaß die Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$; sie wird als Oxypentadecylsäure bezeichnet und als Homologes der von MÜLLER im Angelicasamenöl entdeckten Oxymyristinsäure angesprochen. Das Acetylprodukt $C_{15}H_{29}(C_2H_3O)O_3$ bildet bei 59° schmelzende Schüppchen; die Brompentadecylsäure $C_{15}H_{29}BrO_2$ schmilzt bei 65°, die Jodpentadecylsäure $C_{15}H_{29}JO_2$ zeigt den Smp. 78–79°. CIAMICIAN und SILBER sind der Meinung, daß die Hauptmenge des Ölnachlaufs der Wurzel von *Angelica Archangelica* aus einem hochsiedenden Terpen und einer Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$ besteht, daß die Oxypentadecylsäure nicht im freien Zustande im Öl enthalten ist, sondern erst bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht.

169. Mentylester einer ev. doppelt ungesättigten Säure $C_8H_{12}O_2$.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. POWER und KLEBER (A. 232 [1894], 651) verseiften das amerikanische Pfefferminzöl und isolierten aus der alkalischen Lauge neben Essig- und Isovaleriansäure in geringer Menge eine Säure, der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$, welche von 221–223° siedete. „Wir erhielten sie aus dem Ester durch Verseifen und Ausäthern als gelbliches Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war; dasselbe absorbierte lebhaft Brom, doch konnte auch das anscheinend sehr zersetzliche Bromadditionsprodukt nicht in fester Form erhalten werden. Die Säure scheint

mit keiner der beiden bisher bekannten Säuren obiger Zusammensetzung, der Diallylessigsäure und der Suberocarbonsäure, identisch zu sein.“ — Hiernach ist es durchaus nicht feststehend, daß eine aliphatische Säure vorliegt, es kann auch eine cyclisch-hydrierte sein.

170. Ester unbekannter Säuren.

In den gebrachten Mitteilungen über die in den ätherischen Ölen vorkommenden Ester sind solche besprochen worden, welche mehr oder weniger abgetrennt werden konnten und alsdann studiert wurden; es ist ganz selbstverständlich, daß sich in den ätherischen Ölen noch eine ganze Anzahl Ester der Beobachtung bisher entzogen hat, zumal da sie in den Ölen quantitativ in nur geringer Menge vorkommen. — Es sollen ferner die folgenden Angaben zum Hinweis dienen, in welchen Ölen man außerdem auf Ester gestoßen ist, deren Komponenten man aber bisher noch nicht hat isolieren und bestimmen können, so daß es auch zweifelhaft ist, zu welcher von den drei Reihen die Säure des betreffenden Esters gehört. Wir lassen die Öle folgen, indem wir die Pflanzen, welche sie liefern, nach dem natürlichen System geordnet anführen.

Polypodiaceen.

Auf Grund der wiederholt erwähnten Arbeit EHRENBURG'S (Ar. 231, 354) über das ätherische Öl von *Aspidium filix mas* muß betont werden, daß dieses Öl sehr reich an Estern ist, so daß anzunehmen ist, daß noch andere Ester als die von diesem Forscher erwähnten zugegen sind.

Pinaceae.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) konnten SCH. u. Co. (SCH. 1904, I, 34) die Gegenwart von Estern zeigen, besonders in den unter 3—4 mm Druck oberhalb 95° siedenden Fraktionen. Nach der Verseifung wurde ein Säuregemisch gewonnen, in welchem Essig- und Valeriansäure nachgewiesen wurden; außerdem war eine dritte Säure vorhanden, welche in langen, seidenartigen Nadeln vom Smp. 129° erhalten wurde.

Gramineae.

Das Gingergrasöl kommt häufig verfälscht im Handel vor. SCH. u. Co. (1904, I, 52 und 1904, II, 41) erhielten Öle, welche den Eindruck der Echtheit machten und einer ausführlichen Untersuchung unterworfen wurden, $d_{15} = 0,938$, $\alpha_D = + 22^\circ 40'$. Es wurde, nachdem verseift worden war, Phellandren nachgewiesen; das verseifte Öl enthielt als alkoholische Bestandteile Geraniol und einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der später als Dihydrocuminalkohol erkannt wurde, außerdem d- und i-Limonen und einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. V. Z. betrug 24 vor der Acetylierung, 166 nach derselben. Die bei der Verseifung des Gingergrasöls gewonnenen Säuren wurden durch Überführung in die Kalksalze gereinigt. Das in Freiheit gesetzte Säuregemisch destillierte bei 220—300° und erstarrte allmählich,

Schmelzpunkt der umkristallisierten Säure lag bei 106—107°; ihr Silbersalz wurde analysiert, den Silbergehalt zu 38,90% gefunden. Es erscheint mir danach nicht unmöglich, daß eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ vorliegt, deren Silbersalz 39,28% erfordern würde.

Palmae.

Über das ätherische Öl aus *Sabal serratula* vgl. SHERMAN und BRIGGS (Pharm. Arch. 2, 101) sowie LLOYD (Pharm. Rev. 18, 221 (freie Säuren: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Palmitin- und Ölsäuren). — Capronsäureäthylester (?).

Araceae.

Das Calmusöl (*Acorus Calamus* L.) ist seit Mitte des sechzehnten Jahrhunderts bereits bekannt, seit 1832 ist es mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es sind in ihm vorhanden: ein Terpen, ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Sesquiterpenalkohole, ein blaues Öl und phenolartige Substanzen. Außerdem finden sich im Calmusöl verseifbare Anteile und geringe Mengen Alkohole. Vgl. auch SCH. u. Co. (SCH. 1899, II, 8), v. SODEN und ROJAHN (Pharm. Z. 46 [1901], 243) und THOMS und BECKSTROEM (B. 34 [1901], 1021). Diese Forscher fanden neben freien Fettsäuren Eugenol, Asaron und den wiederholt nachgewiesenen festen Körper vom Smp. 166—167,5°; sie fanden ihn zu $C_{15}H_{26}O_2$ zusammengesetzt und stellten verschiedene Derivate dar. Über die Ester des Calmusöls ist weiter nichts bekannt.

Moraceae.

Das Hopfenöl (*Humulus Lupulus* L.) ist ebenfalls verschiedentlich untersucht worden. CHAPMAN (Soc. 86 [1903], 505 und Pharm. Rev. 21, 155) wies in den mittleren Fraktionen Linalool sowie eine flüchtige Säure $C_9H_{18}O_2$, wahrscheinlich Isononylsäure, nach, ferner wird die Anwesenheit eines Geranylestere vermutet.

Santalaceae.

Das Sandelöl (*Santalum album* L.) enthält, wie zuerst von PARRY (Pharm. Journ. London 55 [1895], 118) nachgewiesen wurde, verseifbare Bestandteile, so daß man annehmen kann, daß ein Teil des Santalols in Esterform vorkommt.

Aristolochiaceae.

Das virginische Schlangenzwurzöl (*Aristolochia Serpentaria* L.) liefert 1—2% ätherisches Öl von baldrianähnlichem Geruch, $d = 0,98—0,99$. SPICA (G. 17 [1887], 313) wies in dem Öl als wesentlichsten Bestandteil Borneol nach. PEACOCK (Am. Journ. Pharm. 63 [1891], 257) erhielt durch Wasserdampfdestillation der Wurzel von *Aristolochia reticulata* Nutt. 1% Öl, $d = 0,974—0,978$, $\alpha_D = -4^\circ$. In dem Öl ist neben ev. Pinen Borneol vorhanden, das an eine nicht näher bestimmte Säure gebunden ist.

Magnoliaceae.

Aus den Blüten von *Michelia Champaca* L. gewinnt man ein ätherisches Öl, welches zu den am angenehmsten riechenden gehört. Das Öl zeichnet

sich durch einen sehr hohen Estergehalt aus und liefert Benzoesäure, ähnlich wie das Ylang-Ylangöl (SCH. 1882, I, 7; 1894, I, 58; 1894, II, 10 und 1897, I, 11).

Lauraceae.

MOLLE (Diss. Basel 1903—1904) untersuchte das ätherische Öl der Lorbeerblätter (*Laurus nobilis*); es enthält Ester, als deren Säure unter anderen Essigsäure nachgewiesen wurde, außerdem finden sich wahrscheinlich Valerian- und Capronsäure in einem Mischungsverhältnis von 40% Valerian- und 60% Capronsäure. Ferner konnte MOLLE 0,07% einer einbasischen, festen, ungesättigten Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (zur Benzolreihe gehörig?) isolieren, deren Smp. bei 146—147° lag; MOLLE ist zweifelhaft, ob diese Säure ursprünglich im Öl vorkommt.

Rosaceae.

DUPONT und GUERLAIN (C. r. 123 [1896], 700) studierten die Zusammensetzung französischer Rosenöle; diese stellten sich als wesentlich verschieden vom bulgarischen heraus; sie fanden:

	Franz. Öl 1895	Franz. Öl 1896	Bulg. Öl
Spez. Gew. bei 30°	0,8225	0,8407	0,8650
Opt. Dreh. bei 30° (100 mm)	- 6° 45'	- 8° 3'	- 3° 30'
Stearoptengeh.	35%	26%	6—13%

Das Stearopten wurde in zwei Kohlenwasserstoffe vom Smp. 39° und 24° zerlegt. Die flüssigen Anteile des Öles drehten - 10° 30', nach dem Verseifen - 7° 55'. D. und G. sind der Ansicht, daß der Ester von wesentlicher Bedeutung für den lieblichen Geruch des Öles ist; als Alkohol konnte Geraniol nachgewiesen werden, als Säure wurde eine solche von sirupartiger Beschaffenheit erhalten.

Das Pelargoniumöl untersuchten 1894 BARBIER und BOUVEAULT (C. r. 119, 281); sie fanden außer anderen Estern auch einen solchen einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche wahrscheinlich an Citronellol, Geraniol bzw. Linalool gebunden ist.

Rutaceae.

FLATAU und LABBE (Bl. III, 19, 361) haben das Pomeranzenschalen- und Mandarinöl eingehender Untersuchung unterworfen; nachdem sie Kohlenwasserstoffe und Aldehyde abdestilliert hatten, blieb ein Rückstand, den sie verseiften. Von der Säure wurden Salze dargestellt; sie nimmt 4 Atome Brom auf, Smp. 94—96°. „On peut cependant dire que la probabilité pour une formule en C_{21} à deux doubles liaisons, est très grande étant donné que les analyses de Ba et de Br, conduisent à des chiffres très voisins de cette formule.“ Man kann die Säure noch reiner gewinnen, wenn man den Ester erst isoliert; er ist in Alkohol unlöslich und hat den Geruch der Öle.

Labiatae.

Im Majoranöl (*Origanum Majorana* L.) sind ebenfalls Ester vorhanden (W. BILTZ, Diss. Greifsw. 1898).

Im Lavendelöl konstatierten BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, 45, 593) Ester, deren Säuren im wesentlichen aus Essigsäure, daneben ev. Propion- und Valeriansäure, bestehen. „Die höheren Fettsäuren absorbierten Brom, scheinen also ungesättigte Säuren zu enthalten.“ SCH. u. Co. (SCH. 1903, II, 44) konnten im französischen Lavendelöl niedrig siedende Fraktionen erhalten, welche hauptsächlich aus Estern bestanden, deren Alkohol Isoamylalkohol war; die Natur der Säure konnte nicht festgestellt werden.

Compositae.

Anthemis Cotula L. liefert bei der Destillation der frischen Blüten 0,013 % Öl (HURD, Am. Journ. Pharm. 57 [1885], 376) während die frische Pflanze 0,01 % Öl ergab, $d_{20} = 0,858$; durch Abkühlen konnte eine kristallinische Säure abgeschieden werden, welche bei 58° schmolz; die letztere wurde auch durch Verseifen des Öles erhalten. Die alkoholischen Bestandteile siedeten nach dem Verseifen von 185—290° und hinterließen einen Rückstand von 20 %.

Das ätherische Öl des Quipitaholzes, dessen botanische Abkunft unbekannt ist, erhielten SCH. u. Co. (SCH. 1896, II, 75) zu 1 %; es zeigte: Pol. (100 mm) = -34° 31', $d_{15} = 0,934$; es sind Ester, wenn auch nur in geringen Mengen, vorhanden.

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß die Ester in den ätherischen Ölen sehr verbreitet sind, und daß es sich empfiehlt jedes Mal die Menge der vorhandenen Ester durch Verseifung in jedem Öl zu bestimmen. Auf diese Weise wird es möglich sein, Ester festzustellen, wo man sie bisher übersehen hat. — Esterartige Verbindungen sind außerdem beobachtet worden im Vetiveröl (GENVRESSE und LANGLOIS, C. r. 135, 1059), ferner im algerischen Rautenöl (v. SODEN und HENLE, Pharm. Z. 46 [1901], 277), ferner im Mandarinenblätteröl (SCH. 1902, II, 89) usw.

Zusammenfassendes über das Vorkommen der Ester aliphatischer Säuren.

Von den aliphatischen Säuren kommen in veresteter Form die gesättigten Glieder in größerer Menge vor als die ungesättigten, ebenso wie dies auch bei den freien Säuren der Fall ist. Unter den gesättigten Säuren hinwiederum überwiegt bei weitem die Essigsäure in den Acetaten; nächst der Essigsäure treffen wir am häufigsten die Valeriansäure. Es ist als sicher anzunehmen, daß der liebliche Geruch vieler ätherischer Öle von Estern herrührt, die vielleicht häufig nur in ganz minimalen Mengen vorkommen; der angenehme Geruch verschwindet vielfach, in manchen Fällen dürfte hierzu die Zerstörung des Esters und seine ev. Spaltung in Säure und Alkohol die Veranlassung sein. Die alkoholischen Bestandteile

der Ester sind sowohl aliphatischer, als auch cyclischer Natur; gewöhnlich pflegen in einem Öl die Ester derjenigen Alkohole vorzukommen, welche sich in ihm auch in freiem Zustande befinden. Eine genaue Bestimmung des Estergehalts in den ätherischen Ölen ist demnach vor allem für die Parfümerie wichtig, besonders wenn es sich um geringe Mengen handelt.

g) Schwefel- und stickstoffhaltige ätherische Öle.

In der Einleitung wurde auseinandergesetzt, daß wir unter dem Begriff „ätherisches Öl“ alle diejenigen Bestandteile einer Pflanze oder eines Pflanzenteils zu verstehen haben, welche sich mit Wasserdämpfen überreiben lassen. Auch sahen wir bereits, daß wir bei dieser Destillation zwei Fälle unterscheiden müssen. Entweder können die übergehenden Anteile in der Pflanze bereits vor der beginnenden Dampfdestillation fertig gebildet sein, oder es kann sich ereignen, daß erst während der Einwirkung des Wassers und während der Dampfdestillation Zersetzung hochmolekularer Verbindungen eintritt, wie wir denn auch annehmen müssen, daß im Leben der Pflanze die ätherischen Öle aus Kohlehydraten, ev. durch die Eiweißstoffe hindurch, entstehen. Die esterartige Verknüpfung von mehreren Molekülen zu einem einzigen unter Wasserabspaltung, die Aufspaltung wiederum dieser Ester in ihre Komponenten unter Wasseraufnahme, kurzum, diese chemischen Umsetzungen unter Wasserabspaltung und Wasseraufnahme spielen bei sämtlichen chemischen Prozessen im Leben der Pflanzen eine große Rolle; ich erinnere nur an die Bildung der Kohlehydrate, ev. auch an jene der Eiweißstoffe.

So sind es nun auch die Glykoside, welche oftmals unter Wasseraufnahme ein ätherisches Öl liefern: aus dem Amygdalin entstehen Benzaldehyd und Blausäure, aus dem Sinigrin das Allylsenföhl, aus dem Gautherin der Salicylsäuremethylester, aus dem Salicin das Saligenin, aus dem Helicin der Salicylaldehyd; ebenso bilden sich das Eugenol und aus diesem das Vanillin wahrscheinlich durch ein Glykosid hindurch. Ein Glykosid des Eugenols kommt in den Wurzeln von *Geum*-arten vor; vgl. auch die Arbeiten von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 140, 870). Auf die Wichtigkeit der Glykoside als Transportmittel der ätherischen Öle in der Pflanze, sowie überhaupt auf die große Rolle, die diese Körperklasse bei der Entstehung der ätherischen Öle spielt, ist in der Einleitung bereits aufmerksam gemacht worden.

Für die Entstehung der Alkohole teilweise durch die Glykoside hindurch haben wir demnach Beispiele genug. Aus diesen Alkoholen können einerseits Ester, andererseits Kohlenwasserstoffe entstehen. Auch die Aldehyde sahen wir durch die Glykoside hindurch sich bilden; außerdem aber werden viele Aldehyde und Ketone erst aus den Alkoholen durch Oxydation entstehen. Diese Oxydation kann gleichzeitig mit der Abspaltung aus esterartigen Verbindungen (Ester, Glykoside) während Einwirkung von Zymase eintreten. Auch Säuren dürften vielfach aus der Oxydation