

saures Hydroxylaminsalz in wässriger Lösung hinzu. Die Abscheidung des Oxims in Gestalt feiner, glänzender, gelblicher Nadeln beginnt bald. In Alkohol und Aether ist dasselbe leicht löslich, in Benzol und Benzin schwer löslich, beim Kochen mit Wasser tritt unter Abscheidung eines braunen Körpers Zersetzung ein.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 152—155°, doch tritt beim Schmelzen sofort sehr heftige explosionsartige Zersetzung ein.

I. 0.1784 g lieferten 0.4146 g Kohlensäure und 0.0635 g Wasser.

II. 0.1552 g lieferten 9.3 ccm Stickstoff bei 10° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	63.47	63.37	—	>
H	3.70	3.96	—	>
N	7.40	—	7.13	>
O	25.43			

Von dem isomeren Oxim aus Oxynaphtochinon unterscheidet sich die Verbindung ganz wesentlich durch ihre leichte Zersetzlichkeit; wie durch Wasser in der Hitze wird sie auch durch kalte Natronlauge zersetzt, es entsteht eine blauschwarze Lösung, aus der Säuren schwarzgraue Flocken fallen.

172. F. W. Semmler und Ferd. Tiemann: Ueber sauerstoffhaltige Bestandtheile einiger ätherischer Oele.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. Tiemann.)

Die Arbeiten des einen wie des anderen von uns haben mehrfach der Erforschung von organischen Riechstoffen gegolten, welche im Verlaufe des Pflanzenlebens gebildet werden. Wir sind uns auf diesem Gebiete begegnet und haben uns vereinigt, um zusammen die Untersuchung einer Anzahl riechender organischer Verbindungen weiter zu führen, welche in ätherischen Oelen vorkommen und nach unserer Meinung besondere Beachtung verdienen.

Es ist bekannt, eine wie wichtige Rolle die Terpene und Campherarten als Bestandtheile der ätherischen Oele spielen. O. Wallach¹⁾ hat, gestützt auf die Resultate seiner schönen und umfassenden eigenen Untersuchungen und die Ergebnisse von Arbeiten anderer Forscher, der Gesellschaft erst vor Kurzem ein anschauliches Bild von dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete der Chemie entworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1525.

Unsere Arbeiten haben uns seit längerer Zeit zu der Ueberzeugung geführt, dass der spezifische Geruch mancher ätherischer Oele durchaus nicht allein von den darin vorhandenen Terpenen oder den in nächster Beziehung dazu stehenden Campherarten bedingt wird, sondern dass in gewissen ätherischen Oelen auch Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe auftreten, welche den Geruch dieser Essenzen wesentlich beeinflussen.

Auf die nähere Charakterisirung dieser aliphatischen Bestandtheile der ätherischen Oele und die Ermittlung ihrer Beziehungen zu den Terpenen und eigentlichen Campherarten zielt die von uns unternommene Untersuchung ab.

Der eine von uns¹⁾ hat die in den ätherischen Oelen vorkommenden aliphatischen Alkohole, Aldehyde und Ketone, insofern ihre Zusammensetzung den Formeln: $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$, entspricht, als olefinische Campherarten von den gleich zusammengesetzten eigentlichen Campherarten, bezw. den sich davon direct ableitenden Alkoholen unterschieden, um alsbald auch durch den Namen darauf hinzuweisen, dass nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse in der ersten Classe von Verbindungen offene Atomketten und in der zweiten geschlossene Atomringe anzunehmen sind.

Ein ungesättigter, aliphatischer, primärer Alkohol, das Geraniol von der Formel $C_{10}H_{18}O$, ist in dem indischen Geraniumöl enthalten²⁾ und geht bei der unter geeigneten Bedingungen vorgenommenen Oxydation in den zugehörigen Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ über, welcher als Geranial oder Citral bezeichnet worden ist und sich fertig gebildet im Apfelsinenschalenöle, dem Citronenöle und Lemongrasöle vorfindet³⁾.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd liefert das Geranial die correspondirende Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$ ⁴⁾.

Ein ungesättigter aliphatischer Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$, das Coriandrol, ist in dem Corianderöl⁵⁾ und ein anderer ungesättigter aliphatischer Alkohol von der gleichen procentischen Zusammensetzung, das Linalool, in dem Linaloolöl enthalten⁶⁾.

In dem Melissenöl und dem Citronellaöl befindet sich ein Aldehyd, das Citronellon, von der Formel $C_{10}H_{18}O$ ⁷⁾, welches beim Erhitzen mit Silberoxyd die zugehörige Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ liefert.

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte XXIV, 210.

²⁾ F. W. Semmler, diese Berichte XXIII, 1098 und 2965.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 202 und 203.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3556.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 206.

⁶⁾ Diese Berichte XXIV, 207.

⁷⁾ Diese Berichte XXIV, 208.

Wir sind mit der eingehenden chemischen Charakterisirung der genannten Verbindungen beschäftigt und bemühen uns zumal, festzustellen, ob und in welchen Beziehungen sie untereinander, sowie zu den Gliedern der Terpenreihe stehen.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse wird noch einige Zeit in Anspruch nehmen, und eine bruchstückweise Veröffentlichung der dabei bislang erhaltenen Resultate scheint uns kein wesentliches Interesse zu bieten.

Wir haben indessen nicht unterlassen, zu prüfen, ob riechende Verbindungen von ähnlichem chemischem Charakter, wie die genannten, sich auch in anderen ätherischen Oelen vorfinden. Von den dabei gemachten Beobachtungen theilen wir schon jetzt die folgenden mit, um zur weiteren chemischen Charakterisirung der bearbeiteten ätherischen Oele unsererseits baldmöglichst beizutragen und um den Weg zu kennzeichnen, welchen wir bei der Fortsetzung unserer Untersuchung einzuschlagen gedenken.

Beobachtungen über Bergamottöl.

Das Bergamottöl kommt von sehr verschiedener Qualität in den Handel. Wir haben die untersuchten Proben von den Herren Schimmel & Co. in Leipzig und Merlino in Bordeaux bezogen und dürfen sie daher als unverfälscht ansprechen.

Die Oele aus den beiden verschiedenen Bezugsquellen zeigten nahezu dieselben Eigenschaften:

Volumgewicht = 0.8782 bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. Das Oel ist optisch activ; die Drehung konnte jedoch der dunkeln Farbe wegen nicht genau festgestellt werden. Brechungscoëfficient $n_d = 1.4681$. Mit Natriumbisulfit geschüttelt, setzte das Rohöl nach einiger Zeit äusserst geringe Mengen einer Doppelverbindung in Krystallen ab.

Elementaranalyse:

C	78.53 pCt.
H	11.17 »

Wir führen den Gehalt des Rohöls an Kohlenstoff und Wasserstoff in diesem und in den folgenden Fällen an, weil sich daraus ersehen lässt, dass in den Ausgangsmaterialien grössere Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen vorkommen.

Als normale Bestandtheile des Bergamottöls sind bekannt:

Limonen, Dipenten und Bergapten. Das letztere ist neuerdings von C. Pomeranz¹⁾ eingehend untersucht worden; auf den Geruch des Bergamottöls kann es Einfluss kaum ausüben, da es bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos ist. Das Bergamottöl lässt sich nicht

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie 1891, 379.

bei Atmosphärendruck, wohl aber bei ca. 15 mm Druck bis auf das darin enthaltene Bergapten unzersetzt übersieden. Durch häufig wiederholtes Fractioniren im Vacuumapparat ist das Destillat in folgende vier Fractionen zu zerlegen, welche

1) bei 60—65°, 2) bei 77—82°, 3) bei 87—91° u. 4) bei 99—105° sieden.

a) Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Das bei 60—65° übergehende Oel riecht citronenartig, besteht aus fast reinem Limonen von 0.8464 Volumgewicht bei 20° und liefert ein glatt bei 105° schmelzendes Tetrabromid.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	88.23	87.87 pCt.
H	11.77	11.91 >

Limonen ist schon von O. Wallach¹⁾ im Bergamottöl nachgewiesen worden.

b) Dipenten, $C_{10}H_{16}$.

Die bei 77—82° siedende Fraction giebt ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid und besteht demnach wesentlich aus Dipenten. Bei der Elementaranalyse dieser Fraction wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	88.23	87.69 pCt.
H	11.77	11.92 >

Auch auf die Anwesenheit von Dipenten im Bergamottöl hat O. Wallach²⁾ bereits hingewiesen.

c) Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Erst die bei 87—91° siedende Fraction beginnt einen etwas an Bergamottöl erinnernden Geruch zu zeigen. Dieselbe besteht fast ausschliesslich aus einem nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzten ungesättigten aliphatischen Alkohol.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.73 pCt.
H	11.69	11.68 >

Die obige Fraction zeigte bei 20° ein Volumgewicht von 0.8712, lenkte bei 100 mm Säulenlänge die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 8° 50' nach links ab, der Brechungscoefficient n_d betrug 1.4641.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 290.

²⁾ Coc. cit.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass durch blosses fractionirtes Destilliren der erwähnte Alkohol nicht im völlig reinen Zustande zu gewinnen ist, Spuren von Verunreinigungen sind in der obigen Fraction noch enthalten. Der Geruch nach Bergamottöl zumal ist dem betreffenden Alkohol nicht eigentümlich. Weitere Versuche, welche wir mit diesem Alkohol angestellt haben und über welche wir später berichten werden, berechtigen uns zu der Annahme, dass der Alkohol identisch mit dem von dem einen von uns beschriebenen¹⁾ Linalool ist. Da die bezüglichen Versuche jedoch noch nicht völlig abgeschlossen sind, wollen wir diese Angabe noch mit einigem Vorbehalt machen.

d) Essigsäures Linalool, $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$.

Die Zusammensetzung der bei 99—105° siedenden Fraction entspricht der Formel $C_{13}H_{20}O_2$.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.88 pCt.
H	10.20	10.63 •

Das Volumgewicht der Fraction, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahles ebenfalls nach links dreht, ist ein auffallend hohes und beträgt bei 20° 0.8951.

Die obige Fraction zeigt in ausgesprochenster Weise den Bergamottgeruch und besteht aus essigsäurem Linalool. Sie lässt sich durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Linalool und Essigsäure zerlegen. Behufs Isolirung dieser beiden Verbindungen verdünnt man nach vorgenommener Verseifung mit Wasser, schüttelt das Linalool mit Aether aus, dampft die mit Aether erschöpfte Lösung ein und gewinnt aus dem Rückstand die Essigsäure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure.

Das so dargestellte Linalool siedet unter 15 mm Druck bei 88—90°, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8724 und besitzt deutlich den charakteristischen Linaloolgeruch.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C	77.92	77.84 pCt.
H	11.69	11.85 •

Die Essigsäure haben wir in Form ihres Silbersalzes analysirt und dabei folgende Werthe gefunden:

	Ber. für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
C	14.37	14.20 pCt.
H	1.80	1.84 •
Ag	64.67	65.03 •

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 207.

Nachdem die bei 99—105° siedende Fraction als aus essigsauerm Linalool bestehend erkannt war, konnte leicht nachgewiesen werden, dass der Bergamottgeruch der bei 87—91° siedenden Fraction von geringen Mengen beigemischten essigsaueren Linalools herrührt; auch diese Fraction nimmt einen ganz reinen Linaloolgeruch an, wenn man sie kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge erwärmt.

Der Destillationsrückstand des Rohöles besteht, wie schon bemerkt, aus Bergapten.

Was nun die quantitative Zusammensetzung der von uns untersuchten Bergamottölproben anlangt, so haben wir darin

- ca. 40 pCt. Limonen,
- » 10 » Dipenten,
- » 25 » Linalool,
- » 20 » Essigsaueres Linalool,
- » 5 » Bergapten

gefunden. Die Eigenschaften des Rohöles sind nunmehr leicht verständlich, dasselbe ist nur schwach rechtsdrehend, weil die rechtsdrehende Wirkung des vorhandenen Limonens durch die linksdrehende Wirkung des Linalools und essigsaueren Linalools theilweise aufgehoben wird. Das Volumgewicht des Rohöls wird durch die Volumgewichte der einzelnen Bestandtheile bedingt, so dass man in Zukunft aus dem Volumgewicht des Rohöles Rückschlüsse auf den Gehalt an den einzelnen Bestandtheilen und eventuell auch auf Verfälschungen wird machen können.

Bei alledem darf man sich nicht einbilden, durch Mischen der erwähnten fünf chemischen Verbindungen in den oben angegebenen Verhältnissen ein Präparat zu erhalten, welches genau den Geruch des Bergamottöles zeigt. Der Geruch des Bergamottöles ist nicht einfach, sondern zusammengesetzt, und obschon bei dem Zustandekommen desselben die angeführten riechenden Bestandtheile eine wesentliche Rolle spielen, so wird doch nach unserem Dafürhalten der Geruch mitbedingt durch noch andere Verbindungen, welche sich nur in äusserst geringer Menge vorfinden und deren Isolirung wir im Auge behalten.

Beobachtungen über Petitgrainöl.

Das von uns untersuchte Petitgrainöl war theils französischer, theils südamerikanischer Herkunft. Wir haben wesentliche chemische und physikalische Unterschiede an den Oelen aus den beiden verschiedenen Bezugsquellen nicht beobachtet.

Das Rohöl ist dunkelgelb gefärbt, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8891 und lieferte bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

C	76.47 pCt.
H	11.14 »

Durch methodisches fractionirtes Destilliren im Vacuumapparat gelingt es, aus dem Rohöle eine unter 15 mm Druck bei 102—106° siedende Verbindung abzuscheiden, welche den Hauptbestandtheil des Petigrainöls ausmacht. Es lassen sich auf dem angegebenen Wege etwa 70 pCt. des Rohöles davon gewinnen.

Diese Verbindung besitzt einen angenehmen, eigenartigen Geruch, der völlig frei von einem unangenehmen, dem Rohöle anhaftenden Beigeruch ist.

Essigsäures Aurantiol $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$.

Das Oel ist nach der Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zusammengesetzt, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8988 und ist wiederum ein Essigsäureester.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	74.27 pCt.
H	10.20	10.64 »

Wir nennen diesen Körper essigsäures Aurantiol.

Aurantiol $C_{10}H_{18}O$.

Das essigsäure Aurantiol wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht in Essigsäure und Aurantiol zerlegt.

Das in bekannter Weise isolirte Aurantiol ist ein ungesättigter, aliphatischer, durch einen eigenartigen Geruch ausgezeichneter Alkohol, welcher 4 Atome Brom bindet, unter 15 mm Druck bei 93—95° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8691 hat, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ablenkt und dessen Brechungscoefficient n_d 1.4682 beträgt. Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	78.44 pCt.
H	11.69	11.64 »

Die abgespaltene Essigsäure wurde in Form ihres Silbersalzes analysirt:

	Ber. für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
Ag	64.67	64.92 pCt.

Das Petitgrainöl enthält ausser dem essigsäuren Aurantiol Limonen, ein höher siedendes Sesquiterpen und auch noch sauerstoffhaltige Bestandtheile, welche den Geruch des Rohöles nicht unwesentlich beeinflussen und bislang nicht näher untersucht wurden.

Beobachtungen über Lavendelöl.

Das von uns untersuchte Lavendelöl war englischer Herkunft. Es drehte die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links und gab bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

C	77.53 pCt.
H	11.47 »

Das Oel liess sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren; durch Fractioniren im Vacuumapparat konnte daraus unter 15 mm Druck eine bei 85—91° und eine andere bei 97—105° siedende Fraction isolirt werden.

Im Vorlauf befanden sich Terpene in geringer Menge; durch Darstellung des bei 105° schmelzenden Tetrabromids wurde die Anwesenheit von Limonen constatirt.

Lavendol $C_{10}H_{16}O$.

Die bei 85—91° siedende Hauptfraction besteht aus einem ungesättigten aliphatischen Alkohol, welchen wir vorläufig als Lavendol bezeichnen:

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.75 pCt.
H	11.69	11.65 »

Das Lavendol hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8672, der Brechungscoefficient n_D beträgt 1.4651, bei einer Säulenlänge von 100 mm lenkt es die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 9° 10' nach links ab. Das Lavendol zeigt einen specifischen Geruch.

Essigsäures Lavendol $C_{10}H_{17}O CO CH_3$.

Die bei 97—105° siedende Fraction besteht aus essigsäurem Lavendol. Es sind davon etwa 10 pCt. im Rohöl enthalten. Das essigsäure Lavendol hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8972 und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ab.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.87 pCt.
H	10.20	10.62 »

Das essigsäure Lavendol wird durch alkoholische Kalilauge leicht in Lavendol und Essigsäure zerlegt.

Diejenigen Antheile des Lavendelöls, welche unter 15 mm Druck bis 105° nicht übergehen, enthalten ein unter gleichem Druck bei 130° siedendes Sesquiterpen.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{24}$	Gefunden
C	88.23	87.73 pCt.
H	11.77	12.05 »

Das Lavendelöl enthält demnach Limonen, Lavendol, essigsäures Lavendol und geringe Mengen eines Sesquiterpens. Aber auch in diesem Falle muss hervorgehoben werden, dass darin noch andere sauerstoffhaltige Körper sich befinden, welche den charakteristischen Geruch des Lavendelöles mitbedingen.

Es sind die Ergebnisse einiger chemischer Recognoscirungen auf dem Gebiete der ätherischen Oele, über welche wir auf den vorstehenden Blättern berichtet haben. Jedem, welcher dieselben aufmerksam durchliest, wird es auffallen, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von uns isolirten Alkohole, Linalool, Aurantiol und Lavendol, einander so nahe stehen, dass diese Alkohole fast als identische chemische Verbindungen erscheinen. Bei der Oxydation dieser und aus anderen ätherischen Oelen dargestellter Alkohole von gleicher Zusammensetzung haben wir auch beobachtet, dass Aldehyde, bezw. Ketone immer von der Formel $C_{10}H_{16}O$ entstehen. Dieselben zeigten auffallender Weise sämmtlich den Geruch nach Geranial, von welchem wir sie mit Sicherheit bis jetzt nicht haben unterscheiden können. Der Umstand indessen, dass die Alkohole unter den verschiedensten Einflüssen, denen wir sie ausgesetzt haben, ihren charakteristischen Geruch beibehalten, sowie dass gewisse, wenngleich nicht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften dabei durchaus constant geblieben sind, verhindert uns zur Zeit, den Schluss auf völlige Identität zu ziehen. Wir werden uns bemühen, durch weitere Versuche klarzustellen, ob diesen Verbindungen thatsächlich eine verschiedene chemische Constitution oder Configuration zukommt und ob darauf die Verschiedenheit ihres Geruches beruht.

Ueber die vorläufige Untersuchung anderer ätherischer Oele nach der oben bezeichneten Richtung gedenken wir in einer zweiten Mittheilung zu berichten.

173. Ad. Lieben: Bemerkung zu Kachler's Abhandlung über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.

(Eingegangen am 30. März.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem Nachlasse Kachler's eine kleine Abhandlung¹⁾ unter obigem Titel veröffentlicht. Die vorgefundenen Notizen bezogen sich lediglich nur auf die von Kachler ausgeführten quantitativen Versuche, so dass es einige Mühe gekostet hat, das Zusammengehörige zu vereinen, das allzu Unvollständige auszuscheiden und so die obige Abhandlung zusammenzustellen. Dagegen fanden sich Literaturnachweise vor, die mir den Eindruck grosser Vollständigkeit machten, da sie nicht nur weit in die Ver-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 12, 338.