

führte. Dieses dritte Benzylisochinolin schmilzt bei 50–52°. Es bildet sich neben demselben jenes β -Benzylisochinolin vom Schmp. 117.5–118°. Leider war es mir nicht möglich, die aus dem bei 50–52° schmelzenden Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende Säure aschefrei zu erhalten. Doch zeigt ihr Verhalten gegen Eisenvitriol, dass sie als α -Pyridincarbonsäure zu betrachten ist, und aus ihren sonstigen Eigenschaften glaube ich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen, dass das bei 50–52° schmelzende Benzylisochinolin als μ -Benzylisochinolin zu betrachten ist. Der Körper wird z. Z. von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Steinbick einer Untersuchung unterworfen, und zwar ist unser Ziel darauf gerichtet, von ihm ausgehend zum Papaverin zu gelangen, welches nach den schönen Arbeiten von Goldschmidt ein tetramethoxylirtes μ -Benzylisochinolin darstellt.

Ueber die die Benzylisochinoline betreffenden Arbeiten soll demnächst in ausführlicherer Weise berichtet werden.

Vorläufige Versuche haben ergeben, dass nach der gleichen Methode, welche zu dem zuletzt erwähnten Benzylisochinolin führte, auch ein Dibenzylisochinolin darstellbar ist; ob die Methode einer allgemeineren Anwendung fähig ist, sollen weitere Versuche zeigen.

274. H. v. Soden und W. Rojahn:

Ueber die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Seit ungefähr 10 Jahren werden auf den Ländereien der Königl. preussischen Domaine Schladebach bei Merseburg vom Hrn. Amtrath W. Schele Rosen im grossen Maassstabe angebaut und behufs Oelgewinnung destillirt. Bei der Darstellung dieses »deutschen Rosenöls« gehen mit demselben bedeutende Mengen Wasser über, welche einer nochmaligen Destillation unterworfen werden und hierbei ausser weiterem Oel auch ein kräftig riechendes »Rosenwasser« liefern. Nach Beendigung der Destillation hinterbleibt in der »Wasserblase« ein nur noch schwach rosenartig riechendes Wasser, welches keine weitere belangreiche Verwendung mehr findet und welches wir hier kurz »Rückstandswasser« nennen wollen.

Schon vor einigen Jahren konnte der Eine von uns beobachten, dass dieses »Rückstandswasser« noch geringe Mengen eines schweren, in Wasser ziemlich löslichen Oeles enthielt, das nach einem besonderen, weiter unten beschriebenen Verfahren gereinigt, Eigenschaften zeigte,

welche nur dem Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, zukommen konnten. Diese Annahme ist durch neuere Untersuchungen, welche wir auch auf das »deutsche Rosenöl« selbst sowie auf das oben erwähnte »Rosenwasser« ausdehnten, bestätigt worden. Ersteres enthält nur Bruchtheile von Procenten an Phenyläthylalkohol; in dem »Rosenwasser« sind dagegen verhältnissmässig grössere Quantitäten davon enthalten. Für das Aroma des Rosenöles ist die Gegenwart der minimalen Menge dieses Alkohols, welcher einen eigenthümlich aromatischen, nur wenig rosenartigen Geruch besitzt, bedeutungslos.

Wenngleich Tiemann und Schmidt¹⁾ schon auf das Vorkommen von aromatischen Substanzen im Rosenöl hingewiesen haben, so ist doch der Phenyläthylalkohol die erste, im Rosenöl aufgefundene, aromatische Verbindung.

Wir haben zum Vergleich mit dem natürlich vorkommenden, auch den zuerst von Radziszewski²⁾ synthetisch dargestellten Phenyläthylalkohol untersucht und konnten bei dieser Gelegenheit die in der Literatur über dessen Eigenschaften gemachten Angaben theils corrigiren, theils ergänzen.

Experimenteller Theil.

Isolirung des Phenyläthylalkohols aus dem »Rückstandswasser« der deutschen Rosenöldestillation.

Aus ungefähr 800 kg »Rückstandswasser«, welches Hr. Amtrath Schele im Sommer 1898 dem Einen von uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, wurden durch geeignete Ausätherung ca. 200 g ($\frac{1}{4}$ pM.) eines eigenartig riechenden Oeles gewonnen. Dasselbe hatte ein spec. Gewicht von 1.014 bei 15°, enthielt geringe Mengen von freien Säuren, Phenolen und anderen Verbindungen und bestand in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol. Behufs Gewinnung des Letzteren wurde dieses Oel mit 5 kg einer 5-procentigen Natronlauge geschüttelt, wobei ausser Säuren und Phenolen auch der Phenyläthylalkohol zum Theil in Lösung ging und durch Ausäthern der filtrirten, klaren Lauge in grosser Reirheit gewonnen werden konnte. Durch dreimaliges Wiederholen dieser einfachen Operation³⁾ gelang es, dem Oele ca. 80 pCt. Phenyläthylalkohol zu entziehen, welcher nach einigem Fractioniren bei 218.5—219° siedete und ein spec. Gewicht von 1.024 bei 15° zeigte.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.69, H 8.19.

Gef. » 78.62, » 8.35.

¹⁾ Diese Berichte 29, 924.

²⁾ Diese Berichte 9, 372.

³⁾ Dieses Verfahren dürfte sich auch zur Isolirung anderer aromatischer Alkohole aus ätherischen Oelen eignen.

Das aus dem Alkohol dargestellte Acetat siedete bei 232° , zeigte das spec. Gewicht 1.038 bei 15° und besass einen charakteristischen, vom Benzylacetat durchaus verschiedenen Geruch (nach Radziszewski Sdp. 224° und spec. Gewicht 1.0286).

Die Oxydation des Phenyläthylalkohols mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (25 g Alkohol, 37.5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 100 g verdünnte Schwefelsäure [1 + 2]) gab neben geringen Mengen Essigsäure, Benzoëssäure, Phenylessigsäure, Benzaldehyd und Spuren von Phenylacetaldehyd vorwiegend eine in schönen, langen Nadeln aus abgekühltem Methylalkohol krystallisirende, mit Wasserdampf schwer flüchtige Substanz vom Schmp. 28° , welche bei 330° unter geringer Zersetzung (Styrolbildung) siedete und aus dem Phenylessigsäureester des Phenyläthylalkohols bestand.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 79.59, 79.91, » 6.86, 6.87.

Die durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge abgespaltene Phenylessigsäure krystallisirte aus Petroläther in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 76° .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.81, » 6.06.

Diese Thatsachen beweisen zur Genüge, dass der im »Rückstandswasser« befindliche Alkohol β -Phenyläthylalkohol und nicht etwa α -Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, ist. Von Interesse ist es, dass das Product der Chromatoxydation hauptsächlich der Ester des Phenyläthylalkohols und seiner entsprechenden Säure ist. Aehnliche Verhältnisse konnten Tiemann und Schmidt¹⁾ bei der Oxydation des d -Citronellols constatiren, wobei reichliche Mengen Citronellsäurecitronellylester entstehen.

Gewinnung des Phenyläthylalkohols aus dem »deutschen Rosenwasser«.

15 kg des oben erwähnten, von Hrn. Schele bezogenen »Rosenwassers« gaben beim Ausschütteln mit Aether ca. 18 g Oel vom spec. Gewicht 0.946 bei 15° , welches geringe Mengen freie und veresterte Säuren enthielt. Durch Behandlung desselben mit 5-procentiger Natronlauge in der beim »Rückstandswasser« beschriebenen Weise konnten 6.5 g eines bei 216 — 222° siedenden Oeles vom spec. Gewicht 1.008 bei 15° extrahirt werden, dessen Hauptfraction (Sdp. 218 — 220°) bei der Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 neben etwas Benzaldehyd, Säuren etc., die bei 28° schmelzenden Nadeln des Phenylessigsäurephenyläthylesters lieferte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 80.20, » 6.88.

¹⁾ Diese Berichte 30, 34.

Die durch Verseifung des Esters gewonnene Säure zeigte den Schmp. 75—76°. Das Oel aus dem »Rosenwasser« enthält hiernach ca. 35 pCt. Phenyläthylalkohol.

Nachweis des Phenyläthylalkohols im »deutschen Rosenöl.«

Es wurden 50 g deutsches Rosenöl »Schele«, welche durch Ausfrieren und Absaugen vom »Stearopten« möglichst befreit worden waren, destillirt, die zwischen 210—235° siedende Fraction (ca. 20 g) einige Male mit 4-procentiger Natronlauge geschüttelt und die Laugen dann weiter wie oben behandelt. Hierbei konnten 0.5 g eines schweren Oeles gewonnen werden, welches mit Essigsäureanhydrid acetylirt den charakteristischen Geruch des Essigsäurephenyläthylesters gab. Der aus dem Acetat durch Verseifen regenerirte Alkohol lieferte bei der Chromatoxydation die bei 28° schmelzenden Nadeln seines Phenyl-essigsäureesters. Für eine Analyse reichte das Material nicht aus. Unter Berücksichtigung der vorstehend erwähnten Beobachtungen dürfte jedoch dieser Befund ein genügender Beweis für das Vorkommen des Phenyläthylalkohols im deutschen Rosenöl sein.

Darstellung des Phenyläthylalkohols aus Phenylacetaldehyd.

Radziszewski (l. c.) erhielt den Phenyläthylalkohol durch Reduction des Phenylacetaldehyds mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung. Da wir nach diesem Verfahren sehr mangelhafte Ausbeuten bekamen, so nahmen wir die Reduction des Aldehyds mit Zink und Eisessig vor. 50 g Phenylacetaldehyd wurden mit 250 g Eisessig und 50 g Wasser unter Hinzufügung von überschüssigem Zinkstaub 30 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsproduct dann mit Wasserdampf übergetrieben und das mit Natriumbicarbonat neutralisirte Destillat ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen ergaben ca. 8 g eines hauptsächlich aus Essigsäurephenyläthylester bestehenden Oeles vom Sdp. 226—235°, welches mit alkoholischem Kalium verseift den rohen Phenyläthylalkohol (Sdp. 219—227°) lieferte, den wir durch Ueberführung in seinen sauren Phtalsäureester nach der bekannten Methode von Tiemann und Krüger¹⁾ reinigten. Die Phenyläthylphtalsäure bildet weisse Krystalle vom Schmp. 188—189°. Der reine Phenyläthylalkohol hat ein spec. Gewicht 1.0235 bei 15° (Radziszewski fand 1.0337 bei 21°) und siedet bei 219° (Therm. in Dampf; Radziszewski fand 212°). Analog den Oxydationsergebnissen des natürlich vorkom-

¹⁾ Diese Berichte 29, 902.

menden Alkohols lieferte die Behandlung des synthetischen mit Chromat und verdünnter Schwefelsäure und nachfolgende Wasserdampfdestillation des ausgeätherten Oxydationsproducts ausser etwas Benzaldehyd, Säuren und unzersetztem Alkohol hauptsächlich den festen Phenylelessigsäurephenyläthylester, welcher, aus kaltem Methylalkohol umkrystallisirt, bei 28° schmolz.

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 79.93, » 6.75.

Die aus der Verseifung des Esters resultirende Phenylelessigsäure zeigte den Schmp. 76°.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen keinen Zweifel, dass der Phenyläthylalkohol ein normaler Bestandtheil des in den Rosenblüthen vorkommenden ätherischen Oeles ist. Es ist durch die Löslichkeit dieses Alkohols im Destillationswasser bedingt, dass das Rosenöl nur sehr geringe Mengen davon enthält. Dagegen werden alle diejenigen Rosenpräparate, welche durch Extraction der Blüthen hergestellt werden und daher die gesammten Riechstoffe der Rose enthalten dürften, auch grössere Mengen Phenyläthylalkohol enthalten.

Solche Präparate sind z. B. die durch Maceration mit warmem Fett gewonnenen sogenannten »Rosenpomaden« Südfrankreichs und die daraus gemachten spirituösen »Extraits«. Ferner die unter der Bezeichnung »Essence concrète naturelle à la Rose« oder »Rose pure« in den Handel kommenden Producte, welche durch Extraction der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln wie Petroläther, Aether etc., hergestellt werden.

Wir beabsichtigen, auch diese Fabricate auf ihren Gehalt an Phenyläthylalkohol zu untersuchen, und hoffen demnächst Gelegenheit zu haben, hierüber Näheres mittheilen zu können.

Leipzig, den 13. Juni 1900. Laboratorium von Heine & Co.