

milchiger Trübung, aus dem durch Aussalzen und Ausäthern ein Oel von angenehmem Rosengeruch erhalten wurde. Unter gewöhnlichem Luftdruck destillirte dieses Oel fast vollständig von 215—218°; nach nochmaligem Fractioniren gingen 62 pCt. desselben von 215—216° über. Diese Fraction gab sofort in guter Ausbeute das bei 80° schmelzende Urethan; sie besteht also hauptsächlich aus Phenyläthylalkohol.

Eine genauere Untersuchung des Extractöles soll mit dem Material der diesjährigen Ernte ausgeführt werden. Es ergibt sich aber schon jetzt die Thatsache, dass das aus welken sowohl, wie aus frischen Rosenblüthen durch Extraction erhaltene Oel zum weitaus grössten Theile aus Phenyläthylalkohol besteht, während Geraniol, welches den Hauptbestandtheil des durch Wasserdampf aus frischen Rosen gewonnenen Oeles ausmacht, darin stark zurücktritt. Der grosse Unterschied, der somit zwischen dem Destillationsöl und dem Extractöl besteht, machte eine erneute genaue Untersuchung des normalen Rosenöls erforderlich, insbesondere war es nöthig festzustellen, ob Phenyläthylalkohol in der That als ein Bestandtheil des Rosenöls anzusehen ist.

Leipzig, im Juli 1900. Laboratorium von Schimmel & Co.

367. Heinrich Walbaum und Karl Stephan: Ueber das deutsche Rosenöl.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Das deutsche Rosenöl besteht wie das bulgarische hauptsächlich aus dem rosenartig riechenden Geraniol¹⁾ und geruchlosen, paraffinartigen Kohlenwasserstoffen. Im bulgarischen ist ausserdem noch Citronellol²⁾ aufgefunden worden. Da indessen ein Gemisch von Geraniol und Citronellol nicht wie Rosenöl riecht, so ist es klar, dass noch ein oder mehrere Körper in dem Oel vorkommen müssen, die für die Entstehung des Rosenölaromas wichtig sind.

1. Nachweis von Nonylaldehyd.

Um einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung des Rosenöls zu gewinnen, haben wir nach und nach 11 kg deutsches Rosenöl verarbeitet und daraus zunächst theils durch Fractioniren mit Wasserdampf, theils durch Destillation unter vermindertem Druck alle Be-

¹⁾ J. Bertram und E. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II, 49 (1894), 185.

²⁾ F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 29 (1896), 923.

standtheile des Oeles, die niedriger als Geraniol sieden, abgetrennt. Diese wurden sodann im Vacuum durchfractionirt und so schliesslich im Ganzen ca. 300 g einer Fraction erhalten, die bei 13 mm von 55—100° übergang, und ausserdem eine höher siedende, die noch Geraniol enthielt und zur Untersuchung auf Phényläthylalkohol und Citronellol dienen sollte.

Aus der Fraction 55—100° liess sich durch noch so häufiges Fractioniren keine constant siedende, einheitliche Verbindung abscheiden. Sie besass einen starken Geruch und verband sich leicht mit Natriumbisulfid. Die vereinigten Fractionen wurden daher mit Bisulfidflauge durchgeschüttelt und die entstandene Verbindung abgesaugt. Aus dem durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigten Bisulfidsalz spaltete sich beim Destilliren mit Sodalösung ein Aldehyd ab, der aber ebenfalls keinen ganz einheitlichen Siedepunkt zeigte. Die Hauptmenge desselben destillirte nach mehrmaligem Fractioniren schliesslich constant von 80—82° bei 13 mm und besass einen an Octylaldehyd erinnernden Geruch. Von dieser Fraction wurde ein Theil nach dem Verfahren von Doebner mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung gekocht. Die erhaltene Naphtocinchoninsäure bildete weisse Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 234° schmolzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte die analoge Verbindung aus normalem Octylaldehyd.

Da indessen der Siedepunkt des Octylaldehyds um 20° niedriger gefunden wurde als der des Rosenaldehyds, so konnten die beiden Körper trotz der grossen Aehnlichkeit nicht identisch sein.

Das spec. Gewicht des Aldehyds lag bei 15° bei 0.8277. n_D^{16} betrug 1.42452; opt. Drehung $\pm 0^\circ$.

Die Verbrennung der Fraction 80—82° lieferte Zahlen, die am besten auf Nonylaldehyd stimmen.

0.2355 g Subst.: 0.6537 g CO₂, 0.2640 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 75.70, » 12.44.

Zum weiteren Nachweis wurde der Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd in die zugehörige Säure übergeführt.

Als 4 ccm des Aldehyds mit Wasser und einer überschüssigen Menge Silberoxyd durchgeschüttelt wurden, verschwand in kurzer Zeit der Geruch des Aldehyds, und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure liessen sich dem Reaktionsgemisch mit Aether 3.5 ccm einer öligen, in Wasser schwer löslichen Säure entziehen. In Chloroform gelöst, nahm sie kein Brom auf und ist mithin eine gesättigte Fettsäure; auf 0° abgekühlt, erstarrte sie und schmolz zwischen 10 und 12°. Das spec. Gewicht betrug 0.9088 bei 15°, 0.9073 bei 17.5°.

nd 1.43057. Der Siedepunkt wurde bei 252—253° unter 759 mm Druck gefunden. Th. Zincke und A. Franchimont¹⁾ haben Pelargonsäure aus dem Cyanid des Octylalkohols dargestellt und geben für dieselbe Constanten an, die mit den von uns gefundenen Werthen gut übereinstimmen: spec. Gewicht 0.9065 bei 17.5°, Schmp. 12.5°, Sdp. 253—254°. Das Silbersalz der Säure liess sich aus viel Alkohol nicht umkrystallisiren und bildete eine schneeweisse, voluminöse Masse vom folgenden Silbergehalt.

0.1800 g Sbst.: 0.0736 g Ag.

$C_9H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 40.88.

Auch das Zinksalz ist in heissem Alkohol löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Krystallen aus, die bei 132° schmolzen²⁾. Aus diesen Befunden ergibt sich, dass die erhaltene Säure Pelargonsäure ist und der dazu gehörige Aldehyd aus dem Rosenöl normaler Nonylaldehyd³⁾.

2. Nachweis von Linalool.

Nachdem die bei 13 mm Druck unter 100° siedenden Antheile des deutschen Rosenöls durch mehrmaliges Ausschütteln mit Natriumbisulfatlauge möglichst von Aldehyden befreit waren, wurden sie unter vermindertem Druck durchfractionirt und schliesslich, wie folgt, aufgefangen:

	Spec. Gewicht bei 15°	α_D bei 20°.
1. 68—87° bei 14 mm; 10 ccm;	0.858;	— 5° 26'
2. 87—93° » 14 » 130 »	0.873;	— 4° 30'
3. 93—100° » 14 » 16 »	0.877;	— 1° 30'
4. 100—110° » 14 » 8 »	0.897;	± 0°
Rückstand 5 »	—	—
	169 ccm.	

Aus Fraction 1 liess sich ein bestimmtes Terpen nicht isoliren. Fraction 2 zeigte deutlich den Geruch nach Linalool. Zum Nachweis und zur Reindarstellung desselben wurde nach den Angaben von Tiemann und Krüger⁴⁾ die ganze Fraction 8 Stunden lang unter vermindertem Druck am Rücklaufkühler mit 40 g Natrium gekocht, das Reactionsproduct in absoluten Aether eingetragen und mit der entsprechenden Menge Phtalsäureanhydrid versetzt.

¹⁾ Th. Zincke und A. Franchimont, Ann. d. Chem. 164 (1872), 334.

²⁾ Denselben Schmelzpunkt haben Th. Zincke und A. Franchimont für pelargonsaures Zink gefunden. Loc. cit.

³⁾ Es ist von Interesse, dass auch der nächst höhere Homologe des Nonylaldehyds, der Decylaldehyd, in der Natur vorkommt. Dem Einen von uns ist es gelungen, denselben in dem ätherischen Oel der süssen Orangenschalen kürzlich nachzuweisen, worüber demnächst berichtet werden soll.

⁴⁾ Diese Berichte 29 (1896), 903.

Nach 24 Stunden wurde das erhaltene phtalestersaure Natrium in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, ausgesalzen und der Halbestern mit alkoholischem Kali verseift. Durch Uebertreiben mit Dampf wurde ein Product erhalten, das folgende Eigenschaften zeigte: spec. Gewicht bei 15°: 0.879; Siedepunkt bei 12 mm: 90—97°; α_D bei 20°: — 4° 10'.

Aus den Constanten ist zu ersehen, dass das so erhaltene Linalool noch nicht frei von Geraniol und Citronellol ist. Zur Entfernung der letzten Spuren dieser beiden Alkohole wurde nach den Angaben des Einen von uns¹⁾ verfahren. Wir erhitzen die obige Fraction mit Phtalsäureanhydrid in Benzollösung 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden. Hierbei tritt nur Geraniol und Citronellol in Reaction. Die gebildeten Halbestern derselben werden durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entfernt und das Linalool aus der Benzollösung in bekannter Weise durch Uebertreiben mit Dampf und Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Es wurde so reines Linalool erhalten, welches folgende Eigenschaften hatte: Siedepunkt bei 756 mm: 197—200°, bei 16 mm: 90—91°; spec. Gewicht bei 15°: 0.871; n_D bei 22°: 1.46040, α_D^{22} : — 7° 30'. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde leicht Citral gebildet, das nach dem Uebertreiben mit Dampf sich mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin zu der in prächtigen, gelben Nadeln krystallisirenden Citryl- β -naphthocinchoninsäure vom Schmp. 197—199° umsetzen liess. Hierdurch ist also auch das Vorkommen von *l*-Linalool im deutschen Rosenöl erwiesen.

3. Nachweis von Citral.

Die über 100° bei 14 mm siedenden Antheile des deutschen Rosenöls wurden, da sie mit Bisulfit reagierten, so lange mit diesem Reagens geschüttelt, als noch eine Ausscheidung von Krystallen stattfand. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, gut mit Alkohol und Aether ausgewaschen und gaben nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindung durch Erwärmen mit Sodalösung Citral, das sich sofort durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Die bereits oben erwähnte Citryl- β -naphthocinchoninsäure bildete sich auch hier leicht und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 195—197°.

4. Nachweis von Phenyläthylalkohol.

In der Fraction, welche, wie vorstehend ausgeführt wurde, vom Citral befreit worden war und bei 14 mm Druck über 100° siedete, musste neben Geraniol und Citronellol noch Phenyläthylalkohol enthalten sein, falls Letzterer überhaupt ein regelmässiger Bestandtheil des Rosenöls ist. Das niedrige specifische Gewicht der zu ver-

¹⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II, 60 (1899), 248.

arbeitenden Fraction von 0.884 bei 15° schloss von vornherein die Anwesenheit erheblicher Mengen aus. An eine Trennung durch fractionirte Destillation war nicht zu denken, da die Siedepunkte dieser drei Alkohole nahe bei einander liegen. Phenyläthylalkohol siedet bei 218–220°, Citronellol bei 224–225°, Geraniol bei 229–230°. Es war beobachtet worden, dass sich Phenyläthylalkohol ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löst. Diese Eigenschaft schien uns zum Nachweis von Phenyläthylalkohol geeignet.

Wir schüttelten daher die ganze Masse des Oeles mit dem vierten Theil seines eigenen Volumens vierzig Mal mit 30-procentigem Alkohol, in welchem Geraniol und Citronellol fast unlöslich sind, aus. Die so erhaltene, alkoholische Flüssigkeit wurde mit einer Colonne fractionirt, der Aethylalkohol bis 90° abdestillirt und das wenige Oel mit Dampf übergetrieben. Das Destillationswasser wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdampfen desselben bleibende Oel mit dem übergetriebenen Oel vereinigt. Bei 10 mm Druck siedete dieses Oel bei 105° und zeigte ein spec. Gewicht von 0.948 bei 15°. Da die Ausgangsfraction ein solches von 0.884 bei 15°, Phenyläthylalkohol aber 1.028 bei 15° hat, so hatte wohl eine Anreicherung an Letzterem stattgefunden, was auch durch den Geruch deutlich zu erkennen war, aber eine völlige Reindarstellung war nicht erreicht worden. Um nun wenigstens einen qualitativen Nachweis dieses Alkohols zu führen, wurden gleiche Theile des erhaltenen Oeles und Carbanil mehrere Tage auf einander einwirken gelassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Phenylurethans vom Phenyläthylalkohol, 79–80°. Bei dem Zusammenschmelzen dieses Körpers mit dem Phenylurethan des synthetischen Phenyläthylalkohols wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachtet, beide Körper sind also identisch und Phenyläthylalkohol gehört mithin zu den Bestandtheilen des deutschen Rosenöls¹⁾.

5. Nachweis von Citronellol.

Tiemann und Schmidt²⁾ haben Citronellol als einen Bestandtheil des bulgarischen Rosenöls bereits im Jahre 1896 nachgewiesen. Wenn auch bei der grossen Aehnlichkeit der physikalischen Constanten, die bulgarisches und deutsches Rosenöl zeigen, als sicher anzunehmen war, dass auch in Letzterem Citronellol

¹⁾ Als uns der Nachweis von Phenyläthylalkohol bereits gelungen war, erschien eine Mittheilung von H. von Soden und W. Rojahn [diese Berichte 33 (1900), 1720], welche ebenfalls Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl aufgefunden haben. Das von ihnen untersuchte Oel scheint viel reicher an Phenyläthylalkohol gewesen zu sein, als unser Destillat.

²⁾ Diese Berichte 29 (1896), 922.

vorhanden sei, so war ein exacter Beweis hierfür noch nicht erbracht worden¹⁾. Um diese Lücke auszufüllen, wurden etwa 150 g einer Rosenölfraction (spec. Gewicht bei 15°: 0.881, Sdp. bei 10 mm Druck: 111°) mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure (spec. Gewicht bei 20°: 1.22) zwei Stunden lang auf Wasserbadtemperatur gehalten, hierbei werden mit Ausnahme des Citronellols, welches in das Formiat übergeführt wird, sämtliche anderen Terpenalkohole unter Wasserabspaltung in Terpene umgewandelt oder vollkommen zersetzt. Diese Methode zur Reindarstellung des Citronellols ist besonders zum Nachweis geringer Mengen geeignet. Die Reaction verläuft so vollständig, dass dieselbe auch mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung des Citronellols in ätherischen Oelen benutzt werden kann.

Nach dem Verseifen des gebildeten Citronellylformiates wurde mit Dampf übergetrieben und bei 12 mm fractionirt.

	Spec. Gew. bei 15°	α_D bei 20°
1. 61—65°;	0.847;	$\pm 0^0$;
2. 65—66°;	0.849;	$\pm 0^0$;
3. 66—76°;	0.854;	$\pm 0^0$;
4. 76—112°;	0.888;	$- 1^0 32'$;
5. 112—120°;	0.870;	$- 4^0 30'$.

Fraction 1—3 enthält Terpene. Fraction 5 zeigte den charakteristischen und angenehmen Geruch nach Citronellol. Das einzige, bislang bekannte Derivat, das sich zum Nachweis dieses Alkohols eignet, ist das citronellyl-phtalsäure Silber²⁾; dasselbe wurde leicht erhalten und besass nach dem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methylalkohol den richtigen Schmp. 120—122°.

0.5044 g Subst.: 0.1331 g Ag.

$C_{18}H_{32}O_4Ag$. Ber. Ag 26.23. Gef. Ag 26.38.

Bisher war im deutschen Rosenöl mit Sicherheit nur Geraniol von Bertram und Gildemeister³⁾ im Laboratorium von Schimmel & Co. in Leipzig nachgewiesen worden. Durch die vorstehende Arbeit sind als neu aufgefunden worden:

1. Nonylaldehyd, normal,
2. Citral,
3. *l*-Linalool,
4. Phenyläthylalkohol,
5. *l*-Citronellol.

Es sei bemerkt, dass hiermit die Zusammensetzung des deutschen Rosenöls noch immer nicht vollkommen erschlossen ist, vielmehr hat die Untersuchung gezeigt, dass noch andere Körper darin

¹⁾ Vgl. übrigens auch A. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. II, 50 (1895), 472.

²⁾ H. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 40.

³⁾ J. Bertram und E. Gildemeister, Journ. für prakt. Chem. II, 49 (1894), 189.

vorkommen. Bei der Schwierigkeit der Trennung der einzelnen Bestandtheile und der minimalen Menge, in der einige vorhanden sind, ist es uns noch nicht gelungen, über die Natur einzelner aus dem Oele von uns isolirter Stoffe volle Klarheit zu gewinnen. So wurde noch eine um 100° bei 12 mm siedende Fraction erhalten, die einen fenchonähnlichen Geruch besitzt, indessen nicht mit Hydroxylamin reagirt. Auch die Gegenwart von niederen und höheren Homologen des Nonylaldehyds ist in den Aldehydfractionen wahrscheinlich.

Aus dem Vorkommen von Phenyläthylalkohol im Rosenöl lässt sich der Schluss ziehen, dass vielleicht auch die Oxydationsproducte desselben, nämlich Phenylacetaldehyd und Phenyllessigsäure, zu den Bestandtheilen des Oeles gehören.

Auch die auffallende Erscheinung, dass der Phenyläthylalkohol im gewöhnlichen Rosenöl in ganz verschwindender Menge enthalten ist, während er bei den Extractionsölen den Hauptbestandtheil ausmacht, bedarf noch der Aufklärung. Ob es sich bei der Extraction um eine vollständigere Gewinnung der in der Blüthe bereits fertigen Oelbestandtheile handelt, oder ob eine nachträgliche Bildung des Phenyläthylalkohols stattfindet, wird sich vielleicht durch eine Reihe von Versuchen entscheiden lassen.

Wir sind damit beschäftigt, auch nach dieser Richtung hin über das Rosenöl weiter zu arbeiten.

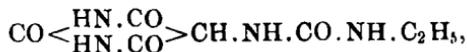
Leipzig, den 20. Juli 1900. Laborat. von Schimmel & Co.

368. E. Frankland Armstrong: Ueber 9-Aethylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. August.)

Von Aethylderivaten der Harnsäure ist bisher nur eins, die 1.3-Diäthylverbindung, welche aus Diäthyluramil nach dem Verfahren von Fischer und Ach entsteht, durch Sembritzki¹⁾ genauer beschrieben worden. Um die Reihe zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer die 9-Aethylharnsäure nach demselben Verfahren, welches er kürzlich zur Synthese der Phenylharnsäure²⁾ angegeben hat, aus Uramil und Aethylisocyanat bereitet. Als Zwischenproduct entsteht dabei die 9-Aethylpseudoharnsäure:



¹⁾ Diese Berichte 30, 1823.

²⁾ Diese Berichte 33, 1701.