

502. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wir haben im Juni dieses Jahres¹⁾ zuerst den Nachweis geliefert, dass das in den deutschen Rosenblüthen vorkommende ätherische Oel reichliche Mengen Phenyläthylalkohol enthält. In dem aus den Rosenblüthen mit Dampf destillirten Oel ist trotzdem nur sehr wenig von dieser aromatischen Verbindung vorhanden. Es gelang uns leicht, diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären: Der Phenyläthylalkohol geht bei der Rosendestillation in Folge seiner bedeutenden Wasserlöslichkeit fast vollständig in das Destillationswasser über, welchem er durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann.

Nach unserer Schätzung enthält das in den deutschen Rosen enthaltene ätherische Oel erheblich mehr als 30 pCt. an Phenyläthylalkohol.

Unsere Entdeckung wurde kurze Zeit darauf durch H. Walbaum²⁾ bestätigt, welcher durch Extraction von trocknen wie frischen Rosenblüthenblättern mit Äther bzw. Petroläther ein in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol bestehendes flüssiges Oel isolirte. Augenscheinlich in Folge des Umstandes, dass trockne Rosenblätter viel, das aus frischen Rosen destillirte Oel hingegen nur Spuren Phenyläthylalkohol enthielt, hat H. Walbaum³⁾ die Hypothese aufgestellt, dass, analog der Entstehung des Indols in welkenden Jasminblüthen nach A. Hesse⁴⁾, auch die Bildung des Phenyläthylalkohols hauptsächlich erst beim Trocknen der Rosenblätter vor sich gehe. Da diese Verhältnisse in Folge unserer Untersuchungen klar gestellt worden sind, so kann wohl bis auf Weiteres die genannte Hypothese als hinfällig angesehen werden. Auch die »auffallende Erscheinung«, dass Phenyläthylalkohol im gewöhnlichen Rosenöl nur spurenweise, in Extractionsölen hingegen vorwiegend enthalten sei, welche nach H. Walbaum und K. Stephan⁵⁾ »noch der Aufklärung bedürfe«, ist unseres Erachtens im Princip durch obige Untersuchungen völlig aufgeklärt.

Die letztgenannten Autoren haben in ihrer Arbeit (loc. cit.) das bedeutende Quantum von 11 Kilo deutschen Rosenöls untersucht und aus demselben nur so minimale Mengen Phenyläthylalkohol im unreinen Zustande isoliren können, dass sie, von einer Analyse Abstand nehmend, sich zum Nachweis desselben mit der Bestimmung des Schmelzpunktes seines Phenylurethans begnügen mussten. Wir konnten

¹⁾ Diese Berichte 33, 1720. ²⁾ Diese Berichte 33, 2299; s. auch 1903.

³⁾ Diese Berichte 33, 1904.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 2308.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2308.

bekanntlich früher erheblich grössere (wenn auch procentual kleine) Mengen dieses Alkohols mit sehr verdünnter Natronlauge aus deutschem Rosenöl ausschütteln. Es ist daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der Phenyläthylalkohol im Rosenöl zum Theil auch im veresterten Zustand vorkommt; die Behandlung mit verdünnter Natronlauge könnte dann eine mehr oder weniger vollkommene Verseifung bewirkt haben.

Da übrigens H. Walbaum und K. Stephan in ihrer Abhandlung (1. October publicirt) bemerken, dass durch ihre Arbeit der Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl »neu« aufgefunden sei, so erscheint es uns, um Irrthümern vorzubeugen, nicht überflüssig, an dieser Stelle zu betonen, dass wir zuerst das Vorkommen und den Nachweis des Phenyläthylalkohols im deutschen Rosenöl in diesen Berichten (25. Juni 1900) veröffentlicht haben ¹⁾.

In unserer ersten Abhandlung hatten wir die Absicht ausgesprochen, auch andere, durch »Extraction« der Blüten gemachte Rosenpräparate, welche grössere Mengen Phenyläthylalkohol enthalten müssen, auf ihren Gehalt an Letzterem zu untersuchen. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung zweier französischen Handelsproducte mit: Einer durch Maceration frischer Rosen mit warmem Fett gewonnenen Rosenpomade der Firma Tombarel frères in Grasse und eines von L. Pillet (Société des parfums purs) durch Extraction frischer Rosenblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenen, als »Rose pure« bezeichneten Oeles.

Untersuchung der Rosenpomade von Tombarel frères.

Um aus der Rosenpomade die flüchtigen Riechstoffe zu gewinnen, wurde dasselbe Verfahren angewandt, welches A. Hesse früher ²⁾ zur Isolirung des ätherischen Jasminblüthenöles aus Jasminpomade mit Erfolg benutzte. 5.5 kg Pomade gaben auf diese Weise 31 g mit Wasserdampf flüchtiges Oel (Ausbeute 0.56 pCt.), hiervon waren 8 g (spec. Gewicht bei 15° 0.902) direct, 23 g (spec. Gewicht bei 15° 0.986) aus dem Destillationswasser durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das »Wasseröl« wurde in der früher (l. c.) beschriebenen Weise mit 4-procentiger Natronlauge mehrere Male ausgeschüttelt, und der in Lösung gegangene Phenyläthylalkohol ausgeäthert. Derselbe betrug 46.5 pCt. (!) des gesammten ätherischen Rosen-

¹⁾ Auch bezüglich des *l*-Citronellols ist die Angabe von H. Walbaum und K. Stephan »neu aufgefunden« doch wohl zu weitgehend, denn A. Hesse hat bereits im Jahre 1894 (Journ. für prakt. Chemie, 50, 478) auf das Vorkommen eines neuen, vom Geraniol verschiedenen Alkohols (Reuniol) im deutschen Rosenöl, der sich bei späterer Untersuchung als mit *l*-Citronellol identisch erwies, hingewiesen. Heine & Co.

²⁾ Diese Berichte 32, 566.

pomadenöles, hatte ein spec. Gewicht von 1.0192 bei 15° und siedete in der Hauptsache bei 218 — 220° (spec. Gewicht 1.0215 bei 15°). Er gab mit Essigsäureanhydrid den charakteristisch riechenden Essigester und, durch Chromat und Schwefelsäure oxydirt, mit Leichtigkeit den bei 28° schmelzenden Phenylelessigsäurephenyläthylester. Die aus Letzterem durch Verseifung gewonnene Phenylelessigsäure schmolz bei 75—76°. Zum Ueberfluss wurde noch das entsprechende Phenylurethan (Schmp. gef. 78—79°) dargestellt und analysirt:

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.69, H 6.22.

Gef. » 74.61, » 6.32.

Untersuchung von »Rose pure« von L. Pillet¹⁾.

Von dem eigenthümlich angenehm rosenartig riechenden, dickflüssigen, braungelben Oel (spec. Gewicht 0.947 bei 15°) wurden 40 g so lange mit Wasserdämpfen destillirt (mehrere Tage), bis das Destillationswasser fast geruchlos überging. Das direct erhaltene, abgeheberte Oel wog 10 g = 25 pCt. (spec. Gewicht 0.867 bei 15°), das aus dem Destillationswasser ausgeätherte »Wasseröl« 6 g = 15 pCt. (spec. Gewicht 0.988 bei 15°). Der aus dem »Wasseröl« wie oben mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelte Phenyläthylalkohol betrug 25 pCt. des gesammten ätherischen Oeles. Siedepunkt hauptsächlich 216—220° (spec. Gewicht 1.0215 bei 15°). Schmelzpunkt des durch Oxydation erhaltenen Phenylelessigsäurephenyläthylesters 28°, der Phenylelessigsäure 75—76°.

Es enthielten demnach sämmtliche, bis jetzt von uns untersuchte Rosendestillate, gleichgültig auf welchem Wege die in ihnen enthaltenen Riechstoffe zuerst den frischen Rosenblüthen entzogen waren, reichliche Mengen (circa 25—45 pCt.) Phenyläthylalkohol. Dieses Ergebniss bestätigt unsere zuerst ausgesprochene Behauptung, dass der Phenyläthylalkohol ein normaler, in reichlicher Menge vorhandener Bestandtheil des ätherischen Oeles der Rosen ist.

Schliesslich haben wir auch im bulgarischen (türkischen) Rosenöl kleine Mengen Phenyläthylalkohol auffinden können. 30 g des vom »Stearopten« befreiten Oeles wurden im Vacuum bei 8—10 mm Druck fractionirt und die zwischen 93—100° siedende Hauptfraction (ca. 20 g) in üblicher Weise mit verdünnter Natronlauge und so weiter behandelt. Es wurden ca. 0.2 g unreiner Phenyläthylalkohol isolirt, welcher durch sein eigenartig riechendes Acetat und seinen bei 28° schmelzenden Phenylelessigsäurephenyläthylester charakterisirt wurde.

Leipzig, den 17. October 1900.

Laboratorium von Heine & Co.

¹⁾ Reinheit von L. Pillet garantirt.