

57. H. v. Soden und O. Zeitschel:

Ueber das Vorkommen des Nerols, eines neuen aliphatischen Terpenalkohols, in ätherischen Oelen.

(Eingegangen am 8. Januar 1903.)

In dem soeben erschienenen Heft Nummer 23/24 des »Journal für prakt. Chemie«, Seite 502, theilen A. Hesse und O. Zeitschel mit, dass sie bei Untersuchung des französischen ätherischen Orangenblüthenöles im Laboratorium von Heine & Co., Leipzig, einen rosenartig riechenden Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden haben, der mit dem Geraniol grosse Aehnlichkeit besitzt. Der Geruch dieses Alkohols, den genannte Autoren »Nerol« nennen, soll wesentlich feiner und rosenartiger sein als der des Geraniols.

Einer eingehenden Untersuchung oder gar technischen Verwerthung des Nerols aus Orangenblüthenöl steht jedoch der hohe Preis dieses Oeles, welches nur wenige Procente Nerol enthält, hindernd entgegen. Wir haben deshalb nach anderen Quellen zur Darstellung des Nerols gesucht, und es ist uns gelungen, in dem aus Blättern, Zweigen und jungen Früchten der bitteren Pommeranze destillirten »Petitgrainöl« ein billiges und geeignetes Ausgangsmaterial für seine Herstellung¹⁾ ausfindig zu machen.

Isolirung des Nerols aus Petitgrainöl.

Die Darstellung erfolgt im Allgemeinen in der beim Orangenblüthenöl (l. c.) beschriebenen Weise.

Amerikanisches Petitgrainöl (Paraguay; das angewandte Oel besass folgende Eigenschaften: spec. Gew. bei 15° 0.8865, $\alpha = + 4^{\circ} 35'$, Estergehalt 47 pCt., auf Linalylacetat berechnet) wird durch zwölfstündiges Stehen mit der hinreichenden Menge alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Das verseifte und mit Wasser gut gewaschene Oel wird weiter mit Dampf rectificirt und darauf durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum in Terpene und Linalool einerseits und in eine höher siedende, hauptsächlich aus Geraniol, Terpeneol und Nerol bestehende Fraction (spec. Gew. ca. 0.890, Ausbeute 15—20 pCt.) andererseits zerlegt. Durch ein- bis zwei-stündiges Kochen dieser Fraction mit gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Benzol auf dem Wasserbade werden Geraniol und Nerol in ihre sauren Phtalsäureester übergeführt. Aus dem Reactionsproduct entfernt man zuerst das unveränderte Anhydrid durch Ausfrieren und Absaugen, löst dann die rohen Phtal-estersäuren in genügend verdünnter, überschüssiger Sodalösung und schüttelt so lange mit Aether aus, bis keine riechenden Substanzen mehr zu entfernen sind. Die so gereinigten Phtal-estersäuren werden nun mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Von der Firma Heine & Co. ist die Verwendung und die Darstellung des Nerols zum Patent angemeldet worden.

peratur oder durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Aus der Verseifungslauge scheidet Wasser das noch stark geraniolhaltige Nerol ab, welches im Vacuum rectificirt wird.

Die Entfernung des Geraniols aus dem rohen Nerol kann ziemlich vollständig durch Chlorcalcium erreicht werden, mit dem nur das Geraniol eine in Petroläther unlösliche, feste Verbindung eingeht. Man rührt das geraniolhaltige Nerol mit gleichen Theilen wasserfreien, fein gepulverten Chlorcalcium an, lässt einige Stunden stehen und wäscht die dickflüssige Masse mit Petroläther gut aus. Beim Abdestilliren der Petrolätherlösung bleibt das Nerol zurück; es wird mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Dampf oder im Vacuum rectificirt (Ausbeute auf angewandtes Petitgrainöl ber. ca. 2 pCt.).

Das Nerol aus Petitgrainöl ist ein farbloses Oel und besitzt den Geruch, sowie die Eigenschaften des aus Orangenblüthenöl gewonnenen. Es riecht, namentlich in der Verdünnung, wesentlich frischer und rosenartiger als Geraniol.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.
Gef. » 77.59, 77.52, » 11.70, 11.65.

Spec. Gew. bei 15° = 0.880. Opt. Dreh. ± 0 .

Siedepunkt unter Atmosphärendruck 225—227 $^{\circ}$.

Sdp. bei 25 mm Druck:

122	—124 $^{\circ}$	= 19 pCt.	Spec. Gew. bei 15°	= 0.878
124	—125 $^{\circ}$	= 28	„ „ „ „	15° = 0.880
125	—125 $^{\circ}$	= 34	„ „ „ „	15° = 0.880
125	—125,5 $^{\circ}$	= 16	„ „ „ „	15° = 0.880
125.5	—140 $^{\circ}$	= 3	„ „ „ „	—
		100 pCt.		

In Chloroformlösung wurden glatt 4 Atome Brom addirt.

1.54 g Nerol (Mol.-Gew. 154), in 75 g Chloroform gelöst, wurden tropfenweise mit einer 80 g Brom im Liter enthaltenden Chloroformlösung unter Eiskühlung versetzt, bis eine deutlich gelbe Färbung eintrat, welche einige Zeit bestehen blieb. Verbraucht 40.40 ccm, anstatt berechnet 40 ccm.

Aus der Art seiner Isolirung geht hervor, dass Nerol, im Gegensatz zu Geraniol, mit Chlorcalcium keine feste, in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht.

Auf Grund der bisher ermittelten Eigenschaften glauben wir annehmen zu dürfen, dass der auf obigem Wege dargestellte neue Alkohol eine einheitliche Verbindung ist, die noch mit geringen Mengen (10—15 pCt.) Geraniol verunreinigt sein wird. Wir werden natürlich bemüht sein, das Nerol völlig zu reinigen und Derivate zu seiner Charakterisirung darzustellen. Diese Versuche dürften voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen.

Hesse und Zeitschel (l. c.) haben ihr Nerol aus Orangenblüthenöl noch einer weiteren Reinigung — 12-stündiges Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade — unterworfen. Wir

halten dieses Verfahren auf Grund weiterer Versuche nicht für vortheilhaft, weil beide Alkohole in annähernd gleich starkem Maasse hierbei durch das Anhydrid zerstört werden.

Nerylacetat, $\text{CH}_3\text{.COO.C}_{10}\text{H}_{17}$,

entsteht quantitativ durch einstündiges Kochen von Nerol mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat. Dünflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Oel. Siedepunkt bei 25 mm Druck 134° ; spec. Gew. bei 15° 0.917. V. Z. = 286.1 (Theorie 286).

$\text{CH}_3\text{.COO.C}_{10}\text{H}_{17}$. Ber. C 73.47, H 10.20.
Gef. » 72.95, » 10.18.

Nerylformiat, $\text{HCOO.C}_{10}\text{H}_{17}$,

wird erhalten durch Vermischen von Nerol mit gleichen Theilen 98-procentiger Ameisensäure unter Kühlung und 24-stündiges Stehen des Gemisches bei Zimmertemperatur. Der gut gewaschene und im Vacuum fractionirte, dem Geranylformiat ähnlich riechende Ester hatte ein spec. Gew. von 0.928 bei 15° und siedete unter 25 mm Druck bei $119 - 121^\circ$.

Die grosse Aehnlichkeit, welche das Nerol mit dem Geraniol besitzt, dürfte die Ursache gewesen sein, weshalb es noch nicht früher in ätherischen Oelen aufgefunden worden ist. Wir vermuthen, dass diejenigen ätherischen Oele, in denen Geraniol in mehr oder weniger grossen Mengen vorkommt, wie z. B. Rosenöl, indisches Palmarosaöl, die verschiedenen Geraniumöle, Citronenöl etc., auch Nerol enthalten. Der Nachweis desselben in derartigen ätherischen Oelen würde nicht nur Veranlassung geben, die Angaben über deren Geraniolgehalt in der Literatur¹⁾ zu modificiren, sondern auch geeignet sein, die auseinandergehenden Anschauungen verschiedener Forscher, welche sich an die Namen Réuniol, Rhodinol, Citronello, Geraniol knüpfen, in befriedigender Weise zu erklären bezw. einander näher zu bringen.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, eine Anzahl geraniolhaltiger Oele auf Nerol zu prüfen. Es liegt ferner in unserer Absicht, den neuen Alkohol einer eingehenden chemischen Untersuchung zu unterziehen und die Constitution desselben aufzuklären.

Leipzig, den 7. Januar 1903. Laboratorium von Heine & Co.

¹⁾ Vergl. z. B. Tiemann und Schmidt, diese Berichte 29, 922 [1896].