

brauner Farbe in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer dagegen in Ligroin und Petroläther.

0.1702 g Sbst.: 0.4338 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 757 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. » 69.50, » 4.88, » 16.06.

Umlagerung. 5 g des Diazoamidokörpers werden mit 2.5 g festem, salzsaurem Anilin gemischt und in 10 g frisch destillirtem Anilin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 100 ccm Essigsäure gegossen und bis auf 600 ccm mit Wasser aufgefüllt. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich die Base — 4-Amido-5'-nitro-2'-styryl-azobenzol — erst ölig, dann in hellgelben Nadeln ab. Ausbeute 3 g. Zur Reinigung wird das Rohproduct in 400 ccm verdünnter, kochender Salzsäure gelöst und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid in prächtig krystallinischen Flittern aus der kirschrothen Lösung ab. Durch Zersetzen mit Ammoniak erhält man daraus die freie Base, die aus Ligroin umkrystallisirt wird. Sie ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol. Hellrothe, derbe Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern bei 105° schmelzen.

0.1015 g Sbst.: 0.2590 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 69.77, H 4.65.

Gef. » 69.59, » 4.95.

Das Hydrochlorid wird durch Lösen der Base in verdünnter, kochender Salzsäure dargestellt. Nach dem Trocknen bildet es eine cantharidengänzende Masse, die aus mikroskopisch feinen Nadeln besteht und bei 212° schmilzt.

0.1293 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. N 14.71. Gef. N 14.63.

### 134. H. von Soden und W. Treff: Ueber die Darstellung des reinen Nerols<sup>1)</sup>.

(Eingegaogen am 1. März 1906.)

Im September vorigen Jahres berichteten wir in einer kurzen Notiz<sup>2)</sup> über die Eigenschaften des reinen, vom Geraniol befreiten Nerols, ohne auf die Herstellungsweise dieses Terpenalkohols näher einzugehen. Nachstehend bringen wir dieselbe zur allgemeinen Kenntniss; sie stützt sich auf die Beobachtung, dass ein aus geraniolhaltigem Nerol dargestelltes Gemisch der Diphenylurethane durch fractionirte

<sup>1)</sup> Vergl. die ersten Mittheilungen über Nerol: A. Hesse und O. Zeitschel, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 502 [1902]. — H. v. Soden und O. Zeitschel, Diese Berichte 36, 265 [1903].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 27, 897 [1903].

Krystallisation leicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann, da die Löslichkeitsunterschiede dieser Urethane in geeigneten Lösungsmitteln, wie Petroläther, Methylalkohol, sehr bedeutende sind. Durch Verseifung der reinen Urethane lassen sich dann die Alkohole regeneriren. Ihre weitere Reinigung erfolgt schliesslich nach bekannten Methoden.

Als Ausgangsmaterial kam ein mit Chlorcalcium nicht mehr reagirendes Roh-Nerol zur Anwendung, welches aus Petitgrainöl<sup>1)</sup> zu einem relativ mässigen Preise nach den Angaben des Einen von uns und Zeitschel (l. c.) hergestellt werden kann.

#### Darstellung von Geranyl- und Neryl-Diphenylurethan.

Wir benutzten die vortreffliche, von H. und E. Erdmann<sup>2)</sup> zur Gewinnung des Geranyldiphenylurethans ausgearbeitete Methode. Die Umsetzung erfolgt nach unseren Erfahrungen jedoch nicht so quantitativ, wie genannte Autoren angeben. Es werden stets nennenswerthe Mengen Ausgangsmaterial theils unverändert wiedergewonnen, theils in andere Terpenderivate umgewandelt.

100 g rohes Nerol werden mit 150 g Diphenylharnstoffchlorid (Kahlbaum-Diphenylcarbaminsäurechlorid),  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , und 135 g frisch destillirten Pyridin 4 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, die braunrothe Reaktionsmasse wird in ca.  $\frac{1}{2}$  l. Aether gelöst und wiederholt mit

<sup>1)</sup> Untersuchungen zufolge, welche im hiesigen Laboratorium (Heine & Co.) vorigen Sommer unternommen wurden, enthält das gewöhnliche linksdrehende Linaloöl ebenfalls Nerol. Die aus 100 kg des verseiften Oeles herausfractionirten Nachläufe (ca. 3 kg) wurden in der beim Petitgrainöl-Nerol beschriebenen Weise (l. c.) auf Roh-Nerol (spec. Gewicht bei 15° 0.883,  $\alpha = \pm 0^\circ$ , Sdp. bei 3 mm 90–95°) verarbeitet. Die Isolirung des reinen Nerols daraus erfolgte durch die Diphenylurethane hindurch nach der in dieser Abhandlung gegebenen Vorschrift. Eigenschaften: Spec. Gewicht bei 15° 0.8815,  $\alpha = \pm 0^\circ$ , Sdp. bei 3 mm 90–91°. Es addirt 4 Brom und giebt ein Tetrabromid von Schmp. 118–119°. Schmilzt man dasselbe mit dem Tetrabromid aus Petitgrainöl-Nerol (vergl. diese Abhandlung) zusammen, so tritt eine Erniedrigung des Schmp. nicht ein. Aus dem Linaloöl wurden ca. 1 pCt. primäre Alkohole abgeschieden. Verhältniss von Nerol zu Geraniol in denselben = 3:7.

Im Laboratorium der Firma Schimmel & Co., Miltitz (Geschäftsbericht Okt. 1905, S. 46) ist kürzlich aus einem rechtsdrehenden Linaloöl mittels Phtalsäureanhydrid ein Alkoholgemisch isolirt worden, das, nach möglicher Entfernung des Geraniols mit Chlorcalcium, ein mit unserem früher charakterisirten Neryldiphenylurethan im Schmelzpunkt übereinstimmendes Diphenylurethan gegeben hat. Demnach kommt auch im Rechts-Linaloöl zweifellos Nerol vor.

<sup>2)</sup> Journ. für pract. Chem. 56, 8 [1897].

einer starken wässrigen Weinsäurelösung abgeschüttelt, bis die Hauptmenge des Pyridins und eines bei der Reaction gebildeten rothen Farbstoffes entfernt ist. Dann engt man die Aetherlösung ein und destillirt den in der Kälte krystallinischen Rückstand der rohen Diphenylurethane so lange mit directem Wasserdampf, bis kein Oel mehr, sondern nur noch festes Diphenylamin, welches durch Zersetzung des überschüssigen Diphenylharnstoffchlorids entstanden ist, übergeht.

Die im Destillationskolben verbleibenden Urethane bilden ein dunkles, leicht erstarrendes Oel und enthalten noch viel Diphenylamin, welches ihre weitere Reinigung beim Umkrystallisiren stört und deshalb vorher möglichst entfernt werden muss. Man löst zu diesem Zweck das Oel in ca. 500 g Aether, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und lässt unter starker Kühlung (Eis und Kochsalz) solange eine 20 proc. ätherische Schwefelsäure zutropfen, bis keine Fällung von Diphenylaminsulfat mehr erfolgt. Unter diesen Bedingungen ist eine theilweise Veränderung des veresterten Geraniols und Nerols, die bei gewöhnlicher Temperatur durch Mineralsäure leicht erfolgen könnte, nicht zu befürchten. Die ätherische Lösung wird von dem anfangs ölig ausfallenden, bald fest werdenden Diphenylaminsulfat rasch abfiltrirt und sofort mit Sodalösung durchgeschüttelt, um noch vorhandene Schwefelsäure abzustumpfen. Nach Abdestilliren des Aethers bleiben ca. 170 g (77 pCt. der Theorie) eines krystallinischen Gemenges von Geranyl- und Neryl-Diphenylurethan zurück.

Bei dieser Darstellungsweise werden die nicht in Reaction getretenen und die anderweitig veränderten Terpenalkohole (ca. 20 pCt.) durch die Wasserdampfdestillation der Pyridinschmelze als flüchtiges Oel zurückgewonnen. Dasselbe besteht etwa zur Hälfte aus Nerol und Geraniol, welche durch das Phtalsäureesterificirungsverfahren von den nicht reagirenden Antheilen (spec. Gewicht bei  $15^{\circ} = 0,895$ ) getrennt werden können. Letztere scheinen ibrem Sdp., spec. Gewicht und Geruch nach aus einem Gemenge von Terpenen, Linalool und Terpeneol zu bestehen. Die Entstehung dieser tertiären Alkohole ist auf eine partielle Umlagerung der primären Terpenalkohole in der Pyridinschmelze zurückzuführen.

#### Trennung von Geranyl- und Neryl-Diphenylurethan.

Die Zerlegung des Urethangemisches in seine beiden Componenten lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus niedrig siedendem ( $30-40^{\circ}$ ) Petroläther oder Methylalkohol verhältnissmässig schnell und einfach erreichen. Während nämlich die Löslichkeitsverhältnisse der reinen, sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen auszeichnenden Körper bei Siedetemperatur des Lösungsmittels nicht erheblich von einander abweichen (1 Th. Urethan löst sich schon in 1—3 Th. Petroläther oder Methylalkohol) braucht Neryldiphenylurethan (Schmp.  $52-53^{\circ}$ ) bei ca.  $0^{\circ}$  13—14 Th. Petroläther, bzw. 120 Th.

Methylalkohol, Geranyldiphenylurethan (Schmp. 81—82°), dagegen 100—110 Th. bezw. 1500—2000 Th. zur Lösung.

Löst man daher obige 170 g Urethangemisch in der zehnfachen Menge siedendem Petroläther und kühlt nach der Filtration mit Eis, so zeigen die ausgeschiedenen Krystalle (ca. 85 g) bereits einen Schmelzpunkt von 65—70°, welcher sich bei Wiederholung dieser Operation unschwer auf den Schmelzpunkt des Geranyldiphenylurethans 81—82° steigern lässt, während das Neryldiphenylurethan sich in den abfallenden Krystallisationslaugen ansammelt. Durch stufenweises Einengen der vereinigten Mutterlaugen und Ausfrieren der erhaltenen Fractionen erhält man dann weitere Krystallisationen, von denen die ersten in Folge eines noch grösseren Gehaltes an Geranyldiphenylurethan noch bei 60—70° schmelzen, die letzteren dagegen, welche fast aus reinem Neryldiphenylurethan bestehen, sich mehr oder weniger dessen Schmp. 52—53° nähern und nur noch weniger Krystallisationen bedürfen, um ganz reines Product zu liefern.

Durch öfteres Behandeln der den gleichen Schmp. zeigenden vereinigten Krystallfractionen in der eben geschilderten Weise kann man eine fast völlige Zerlegung des ganzen Urethangemisches in seine beiden Componenten erzielen. Es wurden erhalten:

Geranyldiphenylurethan, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 81—82° . . . . .	24 pCt.
Gemisch von Geranyl- und Neryl-Diphenylurethan von Schmp. 60—75° . . . . .	6¼ »
Neryldiphenylurethan, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 52—53° . . . . .	63 »
Verlust und Verunreinigungen (ölige Producte, Urethane, Diphenylamin) . . . . .	6¼ »
	<hr/>
	100 pCt.

Eine grössere Menge Urethangemisch, welche aus 800 g Roh-Nerol gewonnen worden war, wurde durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol zerlegt (Febr. 1904), der in mancher Hinsicht noch geeigneter zu diesem Zwecke erscheint als Petroläther. Hier wurden 20 pCt. Geranyl- und 64 pCt. Neryl-Diphenylurethan neben 16 pCt. eines Gemisches von beiden erhalten.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass ein mit Chlorcalcium möglichst geraniolfrei gemachtes Nerol noch 25—30 pCt. Geraniol enthält. —

#### Darstellung des reinen Nerols aus Neryldiphenylurethan vom Schmp. 52—53°.

Durch fünfstündiges Erhitzen des in der dreifachen Menge Alkohol gelösten Neryldiphenylurethans mit dem dreifachen Gewicht einer 20-procentigen, alkoholischen Kalilauge wird dasselbe annähernd quantitativ in Nerol, Diphenylamin und Kohlensäure gespalten. Man

fällt die Reaktionsmasse mit Wasser, äthert aus und bläst den Aetherextract mit Wasserdampf ab, wobei die Hauptmenge Diphenylamin zurückbleibt, während ein Theil mit dem Nerol übergeht. Um Letzteres völlig zu reinigen, führt man es nach der bei Darstellung des Petitgrain-Nerols (loc. cit.) angegebenen Vorschrift wieder in das Natriumsalz seines sauren Phtalsäureesters über, dessen verdünnte, wässrige Lösung man sorgfältig ausäthert. Hierbei wird fast alles noch vorhandene Diphenylamin von dem Aether aufgenommen. Das mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Phtalat verseift man dann mit alkoholischem Kali, treibt das regenerirte Nerol mit Dampf über und befreit es schliesslich von den letzten Spuren Diphenylamin durch öfteres sorgfältiges Rectificiren im Vacuum.

Man kann übrigens auch ohne vorausgegangene Ueberführung in den Phtalsäureester das diphenylaminhaltige Nerol durch häufige Fractionirung im Vacuum reinigen.

$C_{10}H_{18}O$ . Ber. C 77.85, H 11.77.

Gef. » 77.74 » 11.85.

Spec. Gewicht bei 15° 0.8813. Siedepunkt bei 755 mm 224—225°, bei 25 mm 125°. Optische Drehung  $\pm 0^\circ$ .

Reines Nerol ist ein farbloses Oel und besitzt in geeigneter Verdünnung einen sehr feinen, frischen Rosengeruch<sup>1)</sup>. Wie von uns schon früher<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, ist Nerol ein nennenswerther Bestandtheil des Rosenöles, woraus seine technische Bedeutung<sup>3)</sup> ohne weiteres ersichtlich wird. Es lässt sich in einer Ausbeute von 80 pCt. wieder in sein Diphenylurethan vom Schmp. 52—53° überführen.

Wir haben uns ferner um die Darstellung weiterer, zur Charakterisirung des Nerols<sup>4)</sup> geeigneter Derivate bemüht. Mit Carbanil

<sup>1)</sup> Darstellung und Verwendung des Nerols sind der Firma Heine & Co. durch die Patente No. 150495 und 155287 geschützt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1094 [1904].

<sup>3)</sup> Kurz nach Entdeckung des Nerols in ätherischen Oelen ist von O. Zeitschel im hiesigen Laboratorium ein Verfahren zur Darstellung von Nerol auf künstlichem Wege aufgefunden worden, welches der Firma Heine & Co. durch die Patente 165894—165896 (vergl. Chem. Industrie 29, 20 [1903]) geschützt worden ist. Das nach diesem Verfahren — »Umlagerung von Linalool in Nerol mittels Essigsäureanhydrid oder anderen geeigneten Mitteln« — gewonnene Nerol ist ebenfalls geraniolbaltig. Wir haben aus demselben in oben beschriebener Weise reines Nerol isolirt und dessen völlige Identität mit dem natürlichen festgestellt. Eine eingehendere Mittheilung über diesen Gegenstand behalten wir uns eventl. vor.

<sup>4)</sup> Die früher beschriebenen Essigsäure- und Ameisensäure-Ester des Nerols (diese Berichte 36, 267 [1903]) waren seiner Zeit mit geraniolhaltigem Material dargestellt worden. Wir haben daher jetzt ein reines Nerol acetylirt und formylirt. Nerylacetat (im Vacuum fractionirt), spec. Gewicht bei 15°

entsteht nur ein öliges Product. Auch der saure Nerylphthalsäure-ester bildet, im Gegensatz zum krystallisirten Geranylphthalat, ein dickflüssiges Oel. Dagegen entsteht mit Brom ein schön krystallisirendes Tetrabromid, welches zum raschen, indirecten Nachweis des Nerols in ätherischen Oelfractionen, namentlich wenn wenig Substanz zur Verfügung steht, sehr brauchbar ist. Dieses Bromid erhält man beim Zutropfen der berechneten Menge Brom zu einer gut gekühlten Lösung von Nerol in wasserfreiem Chloroform. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet es sich zunächst ölig aus, wird aber nach kürzerem (oder längerem) Stehen fest. Durch Waschen mit kaltem Petroläther, worin es schwer löslich ist, und Umkrystallisiren aus wenig Essigester und viel Petroläther kann man 60 pCt. des Gesamtbromids in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 118—119° isoliren.

$C_{10}H_{18}OBr_4$ . Ber. Br 67.51. Gef. Br 67.59.

Neroltetrabromid unterscheidet sich von Geranioltetrabromid (s. unten) durch bedeutend bessere Krystallisationsfähigkeit und geringere Löslichkeit in Aether und Essigester.

Oxydation des Nerols. Schon O. Zeitschel hatte im hiesigen Laboratorium Oxydationsversuche (wässrige, mit Schwefelsäure versetzte Chromsäurelösung) mit geraniolhaltigem Nerol angestellt, welche zu einem Aldehyd führten, der bezüglich seines Geruchs und spec. Gewichts (0.896) vom Citral kaum zu unterscheiden war. Diese Versuche wurden infolge des Austritts von Hrn. Dr. Zeitschel aus der hiesigen Fabrik abgebrochen.

Wir haben, in der Hoffnung, zu einem vom Citral verschiedenen »Neral« zu gelangen, mit reinem, natürlichen Nerol ähnliche Oxydationsversuche angestellt, wandten jedoch, um Umlagerungen möglichst zu vermeiden, eine kalte, stark verdünnte, wässrige Chromsäurelösung (5 g Nerol, 3 g Chromsäure, 2000 g Wasser) an. Nach beendeter Oxydation wurde mit Sodalösung neutralisirt, mit Aether extrahirt und der Aetherauszug abgedunstet. Es hinterblieb ein citralartig riechendes Oel, welches, mit Natriumbisulfidlösung unter Zugabe von Alkohol geschüttelt, zu einem Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen und mit kalter, verdünnter Natronlauge zerlegt, wobei sich ein Aldehyd abschied, der

0.916, Sdp. bei 3 mm 93—94°, bei 25 mm 134°, Verseifungszahl 286.2. — Nerylformiat lässt sich dagegen auf dem l. c. angegebenen Wege nicht rein darstellen. Auch bei Zimmertemperatur ist die Einwirkung der concentrirten Ameisensäure zu energisch, was sich durch das Auftreten von Terpenen und Harzen, sowie Bildung von cyclischen, terpineolartig riechenden Verbindungen kundgibt. Ein aus einem solchen Gemisch heraus fractionirtes Nerylformiat mit 80 pCt. Estergehalt sott unter 3 mm Druck bei 87—89° und zeigte ein viel zu hohes spec. Gewicht (0.9375 bei 15°).

ausgeäthert und mit Dampf rectificirt wurde. Wasserhelles Oel von reinem Citralgeruch, spec. Gewicht 0.892 bei 15°. Ausbeute 33 pCt.

Der Aldehyd condensirte sich mit Cyanessigsäure nach Tiemann<sup>1)</sup> zu einem gelben, bald erstarrenden Oel. Schmp. ca. 80°. Das rohe Condensationsproduct liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in einen schwer löslichen Antheil, farblose Blättchen vom Schmp. 120—122° (Schmp. der Citral- $\alpha$ -cyanessigsäure 122°), dessen Menge sehr gering war, und einen leichter löslichen zerlegen. Letzterer bildete das Hauptproduct, besass geringes Krystallisationsvermögen und schmolz infolge harziger Verunreinigungen, die wir nicht entfernen konnten, unscharf bei 80—84° (Schmp. der Citral- $\beta$ -cyanessigsäure unrein ca. 84°, rein 95°<sup>2)</sup>).

Auch mit Semicarbazid in wässrig-alkoholischer Lösung (1.5 g Aldehyd, 1.2 g Semicarbazidchlorhydrat, 0.9 g Natriumacetat) bildet der Aldehyd ein Condensationsproduct, welches nicht scharf charakterisirt werden konnte. Krystallisirt man dasselbe aus Methylalkohol um, so scheidet sich ein Semicarbazon in glänzenden Blättchen aus (wenig), dessen Schmp. (171°) und Krystallform dem Citral- $\beta$ -Semicarbazon entspricht. Die in der methylalkoholischen Mutterlauge verbliebene Hauptmenge liefert dagegen bei weiterem fractionirten Krystallisiren sowohl aus Methylalkohol wie aus mässig verdünnter Essigsäure, Blättchen, die bei 98° sintern und erst bei 125° geschmolzen sind. Das in Nadeln krystallisirende Citral- $\alpha$ -Semicarbazon vom Schmp. 164° wurde nicht beobachtet.

Aus diesen Resultaten der Nerol-Oxydation lassen sich sichere Schlüsse nicht ziehen. Immerhin scheint die Annahme gerechtfertigt, dass bei vorsichtiger Oxydation von Nerol Citral  $\alpha$ , der bei der Geranioloxydation hauptsächlich auftretende Aldehyd, nur in untergeordneten Mengen entsteht. Durch die Chromsäure ist Nerol entweder hauptsächlich zu Citral  $\beta$  oxydirt worden, welches dann der dem Nerol entsprechende Aldehyd sein könnte, oder zu einem neuen, von den beiden geruchlich kaum verschiedenen Aldehyd. Im letzteren Falle wäre das Auftreten beider Citrale auf Umlagerung zurückzuführen.

#### Darstellung von reinem Geraniol aus Geranyl-diphenylurethan vom Schmp. 81—82°.

Zur Charakterisirung des Geraniols wurde auch das erhaltene Geranyldiphenylurethan nach den beim Nerol gemachten Angaben verseift. In einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie erhielten wir ein reines Geraniol<sup>3)</sup> von folgenden Eigenschaften:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3329 [1898].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 882 [1900].

<sup>3)</sup> H. und E. Erdmann (l. c.) betonen die Schwierigkeit der Entfernung des Diphenylamins aus einem durch Verseifung des Geranyldiphenylurethans entstandenen Geraniol (Rhodinol Erdm.). Bei Verarbeitung nicht zu geringer Mengen Substanz in der von uns geschilderten Weise gelangt man jedoch leicht zu reinen Präparaten.

Spec. Gewicht bei 15° 0.8825. Opt. Drehg.  $\pm 0^\circ$ . Sdp. bei 3 mm 94°, bei 25 mm 129–130°, bei Atmosphärendruck 229–230°.

Bei der Einwirkung von Brom auf Geraniol haben sowohl Flatau und Labbé<sup>1)</sup>, wie auch Naschold<sup>2)</sup> nur ölige Producte erhalten. Auch das von Bouchardat<sup>3)</sup> erhaltene krystallinische Bromid kann mangels irgend welcher Reinigung nicht ohne weiteres als Geranioltetrabromid angesprochen werden, weil das zur Bromirung verwandte Geraniol durch Umlagerung des Linalools mit Essigsäureanhydrid gewonnen worden war, also nach einer Methode, bei welcher bekanntlich nach Zeitschel auch Nerol entsteht. (Vergl. Anm.). Letzteres giebt aber ein leicht krystallisirendes Tetrabromid (s. oben).

Die Darstellung eines festen Geraniol-tetrabromids ist uns jedoch dadurch gelungen, dass wir 4 At.-Gew. Brom auf ein in kaltem Chloroform gelöstes Geraniol (aus Geranyldiphenylurethan) einwirken und das beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels gewonnene, ölige Bromid mehrere Wochen im Exsiccator stehen liessen, wobei eine krystallinische Ausscheidung stattfand, welche durch Zufügen von Petroläther und Reiben mit einem Glasstab sich rasch vermehrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen, in wenig Aether gelöst und durch Zufügen von Petroläther umkrystallisirt. Dieses Tetrabromid bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 70–71°, welche in Aether leicht, in Petroläther schwer löslich sind.

$C_{10}H_{18}OBr_4$ . Ber. Br 67.51. Gef. Br 67.25.

Man kann das »ölige«, in fast theoretischer Ausbeute erhältliche Geranyltetrabromid durch Impfen mit einem Krystall des festen Bromids nahezu quantitativ in krystallinischer Form gewinnen.

Mit Hülfe der soeben beschriebenen Methode ist die Isolirung des Nerols zu einer ziemlich einfachen Operation geworden. Es empfiehlt sich daher, bei der Analyse ätherischer Oele künftighin auch auf dessen Gegenwart Rücksicht zu nehmen. Nach den im hiesigen Laboratorium angestellten Untersuchungen ist die Zahl der ätherischen Oele, welche Nerol in geringer Menge enthalten, eine grosse. Hierzu gehören nicht nur die vorwiegend Geraniol enthaltenden, sondern allem Anschein nach fast alle, deren Hauptbestandtheil aus Linalool und dessen Estern gebildet wird, worauf schon die Auffindung des Nerols im Petitgrainöl und den Linaloölen neben Geraniol hindeutet. Das Vorkommen der beiden primären Alkohole in linaloolhaltigen

1) Bull. soc. chim. [3] 19, 86 [1898].

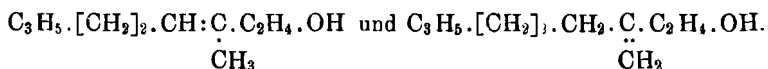
2) Dissertation Göttingen 1896, 36. 3) Compt. rend. 116, 1253 [1893].



Oelen ist jetzt unter Berücksichtigung der von Zeitschel beobachteten Umwandlung leicht verständlich und kann mit ziemlicher Sicherheit auf eine Umlagerung des Linalools in der Pflanze unter dem Einfluss von Säuren zurückgeführt werden.

Vergleicht man die bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften des Nerols mit denen des Geraniols, so findet man eine auffallende Aehnlichkeit zwischen beiden Alkoholen. Es ist daher anzunehmen, dass der innere Bau des Nerolmoleküls nur unwesentlich von dem des Geraniols abweicht. Wir suchen die Verschiedenheit beider Verbindungen — ohne auf Constitutionsfragen näher einzugehen — in einer Verschiebung der im Geraniol vorhandenen Doppelbindung

.C:  
 $\text{CH}_3$  nach den beiden möglichen Richtungen:



Die zweite Constitutionsformel scheint von W. Semmler (vergl. dessen im Erscheinen begriffenes umfangreiches Werk »Die ätherischen Oele«, S. 501) bevorzugt zu werden.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand wird fortgesetzt.

Leipzig, den 28. Febr. 1906. Laboratorium von Heine & Co.

### 135. F. Kehrmann: Constitution der Thionin und Azoxin-<sup>1)</sup> Farbstoffe.

(Eingegangen am 24. Februar 1906.)

#### Kapitel I.

#### Oxydation des Thio-di-*p*-tolylamins (gemeinsam mit Hrn. K. Modebadzé.)

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurden je 10 g Di-*p*-tolylamin<sup>2)</sup> und 2½ g Schwefel in einem kleinen Destillirkölbchen im Oelbade bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf 220° erhitzt und die Schmelze alsdann möglichst rasch bei gewöhnlichem Druck destillirt, bis nichts mehr übergang und der Rückstand zu verkohlen begann. Das krystallinisch erstarrte Destillat

<sup>1)</sup> Der Name »Phenazoxin« wurde vom Entdecker A. Bernthsen dem einfachsten Leuko-Derivat der Gruppe gegeben.

<sup>2)</sup> Für die freundliche Ueberlassung grösserer Mengen dieses Körpers sind wir der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, sowie den Farbwerken Bayer & Co. zu bestem Dank verpflichtet.