

665. C. U. Eckart: Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im Jahrgang XXIII dieser Berichte, S. 3554 theilte Professor Poleck die bis zu dieser Zeit erhaltenen Resultate meiner Arbeit über deutsches Rosenöl mit, die auf seine Veranlassung von mir begonnen und nach ihrer Beendigung am 8. Juni d. J. als Inaugural-Dissertation in Breslau vertheidigt wurde. Sie ist inzwischen mit allen analytischen Daten im Archiv der Pharmacie Bd. 229, S. 355 abgedruckt worden und lasse ich daher hier nur ihren wesentlichen Inhalt folgen.

Zur Untersuchung diente Rosenöl, welches in der bewährten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig aus deutschen Rosen dargestellt worden war, und von Stearopten befreites türkisches Rosenöl Kazanlik, das unter Garantie der Reinheit von derselben Fabrik bezogen worden war.

Durch fractionirte Destillation wurden drei Bestandtheile isolirt: ein zwischen 79—100° übergehender Vorlauf, ein flüssiger Bestandtheil, das Elaeopten, der hauptsächlich von 110—120° C. bei 12 mm Druck überdestillirt, und endlich ein sehr hoch siedender Antheil, ein Stearopten. Terpene konnten nicht nachgewiesen werden.

Das erste Destillat ging nach dem Entwässern und mehrmaliger Rectification vollständig bei 79° C. über und wurde durch die Bildung von Jodoform und von Essigsäure bei der Oxydation als Aethylalkohol identificirt.

Der zweite Antheil, das Elaeopten, ist der Hauptbestandtheil des Oeles und Träger seines Geruchs. In dem deutschen Oel sind 66—74 pCt., in dem türkischen 80—88 pCt. enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann auf diese Weise von dem in Alkohol schwerlöslichen geruchlosen Stearopten leicht und vollständig getrennt werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Elaeopten aus deutschem Rosenöl war durch Chlorophyll etwas grün gefärbt, besass bei 11.5° ein spec. Gewicht 0.891 und zeigte im Wild'schen Polaristrobometer eine Drehung nach links, —2.7 bei 100 mm Säulenlänge.

Das türkische Elaeopten war von gelber Farbe und hatte ein spec. Gewicht von 0.8804—0.8813 bei 15° und polarisierte ebenfalls links.

Bei Anwendung von geringen Mengen, 10—20 g, gingen das deutsche und das türkische Elaeopten bei 12 mm Druck vollständig über. Die Destillate beider Oele waren farblos und hatten den

charakteristischen Geruch des Rosenöls, das deutsche aber duftete weit milder und feiner als das türkische, beide besassen jedoch die gleiche Zusammensetzung:

	Elaeopten des				Berechnet
	deutschen		türkischen		für $C_{10}H_{18}O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	77.22	77.24	77.84	77.87	77.92 pCt.
H	11.33	11.66	11.70	11.72	11.69 »

Nach diesen Analysen ist das Elaeopten beider Oele ein und der selbe Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{18}O$ ihren Ausdruck findet und der nachstehende physikalische Eigenschaften besitzt.

Deutsches Elaeopten					
spezifisches Gewicht	Brechungs-Exponent	Molecular Refraction	Dispersion	Drehungsvermögen	Siedepunkt
0.8837 bei 15°	1.4775	49.28	12.5	-2.8 links	216°
Türkisches Elaeopten					
0.8789 bei 18°	1.4710	48.97	12.0	-2.7	216°

Die Brechungsexponenten von 1.4775 und 1.4710 führen nach den Brühl'schen Werthen und der Constante $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$ zu einer Molecularrefraction von 49.28 und 48.97. Eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei doppelten Kohlenstoffbindungen verlangt 48.66, was mit den gefundenen Werthen genügend übereinstimmt und durch das Additionsvermögen von Brom für die zwei vorhandenen Aethylenbindungen bestätigt wird.

Ich schlage für diesen Körper $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylenbindungen den Namen Rhodinol, von *ρόδινος* von der Rose stammend vor. Sein chemisches Verhalten charakterisiert ihn als einen Alkohol.

In seiner Benzollösung bewirkt Natrium eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas, und nach mehrwöchentlicher Einwirkung wurde eine weiche, amorphe Verbindung erhalten, deren Natriumgehalt auf die Verbindung $C_{10}H_{17}ONa$ schliessen liess.

Bei dem Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff wurde Wasser abgespalten und eine flüssige Verbindung erhalten, die nicht ohne Zersetzung flüchtig war. Ihr Chlorgehalt wurde in alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ normal Silberlösung bestimmt und 20.52 pCt. Chlor gefunden, während das Rhodinolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, 20.55 pCt. Chlor verlangt. Mit alkoholischer Kalilösung einige Stunden im Wasserbade erhitzt, wurde es in Chlorkalium und Rhodinol, $C_{10}H_{17}OH$, zerlegt, wie durch die Analyse des letzteren, die 77.32 pCt. Kohlenstoff und 11.53 pCt. Wasserstoff lieferte, bewiesen wurde.

Durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoff oder beim Erhitzen des Rhodinols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr entstand die ebenfalls nicht unzersetzt flüchtige Verbindung $C_{10}H_{17}J$, und bei der Einwirkung von Carbanil (Phenylisocyanat) wurde unter Wasserabspaltung und Bildung von Carbanilid der Aether des Rhodinols, $C_{20}H_{34}O$, erhalten. Die Analyse gab 82.50 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung 82.75 pCt. Kohlenstoff und 11.72 pCt. Wasserstoff verlangt.

Beim Erhitzen des Rhodinols mit Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid entstehen die betreffenden Ester, die beide flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_6H_5COOC_{10}H_{17}$ und $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben dem flüssigen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, von citronenartigem Geruch, dem Rhodinal, in geringen Mengen auch die entsprechende Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Der erstere giebt alle charakteristischen Reactionen der Aldehyde und eine krystallinische Natriumbisulfitverbindung. Die Analyse gab 78.35 pCt. Kohlenstoff und 10.3 pCt. Wasserstoff, berechnet für obige Formel 78.94 pCt. Kohlenstoff; 10.52 pCt. Wasserstoff.

Die Säure, Rhodinolsäure, ist ebenfalls flüssig und liefert ein gut krystallisiertes Silbersalz. Seine Analyse ergab 43.43 pCt. Kohlenstoff; 5.65 pCt. Wasserstoff und 38.59 pCt. Silber, berechnet 43.47 pCt. Kohlenstoff; 5.79 pCt. Wasserstoff und 39.13 pCt. Silber.

Kaliumpermanganat wirkt tiefer eingreifend. Bei vorsichtiger Oxydation in alkalischer Lösung entstehen Spuren von Baldriansäure, Buttersäure, dann Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, ferner ein in Wasser, Alkohol und Aether löslicher, nicht destillirbarer, sirupartiger Körper von neutraler Reaction und bitterem Geschmack, der sehr leicht mit nicht russender Flamme verbrannte. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, gab aber mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin keine krystallinischen Verbindungen. Metallisches Natrium veranlasste eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{14}O_5$, die 43.37 pCt. Kohlenstoff und 8.43 pCt. Wasserstoff verlangt, während 42.12 pCt. Kohlenstoff und 8.38 pCt. Wasserstoff gefunden worden waren. Es scheint ein fünfwerthiger Alkohol entstanden zu sein. Die Oxydation war tief eingreifend; es waren eine Methyl- oder eine Propylgruppe abgespalten und alle doppelten Bindungen durch Hydroxyl ersetzt. Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfiel dieser Körper in Kohlensäure und Oxalsäure.

Bei der Oxydation des Rhodinols mit Wasserstoffsuperoxyd entstand eine einbasische, sich leicht zersetzende Säure, die in Wasser

leicht löslich war, beim Abdampfen einen stark sauren Rückstand gab, der über Schwefelsäure zu einer weissen Masse erstarrte. Die Analyse ihres Baryumsalzes führte zu der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, deren Baryumsalz 27.64 pCt. Baryum verlangt, während 28.22 pCt. und 27.91 pCt. Baryum gefunden wurde. Diese Säure entspricht dem Alkohol $C_6H_{14}O_5$, der durch Oxydation des Rhodinols durch Kaliumpermanganat erhalten worden war.

Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wurde das Rhodinol in Baldriansäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure gespalten.

Durch Behandlung des Rhodinols mit Monokaliumsulfat, Zinkchlorid, Phosphorperoxyd entstehen unter Wasserabspaltung Terpene und Polyterpene.

Lässt man auf eine Rhodinollösung in Petroläther Phosphorperoxyd einwirken, so lässt sich ziemlich leicht ein bei 175—182° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, erhalten, dessen Tetrabromid sich durch seinen Schmelzpunkt, wie durch seine Krystallform als Dipententetrabromid charakterisiert. Hr. Prof. Hintze in Breslau hatte die Güte, durch die krystallographische Untersuchung seine Identität mit dem Dipententetrabromid von Wallach festzustellen.

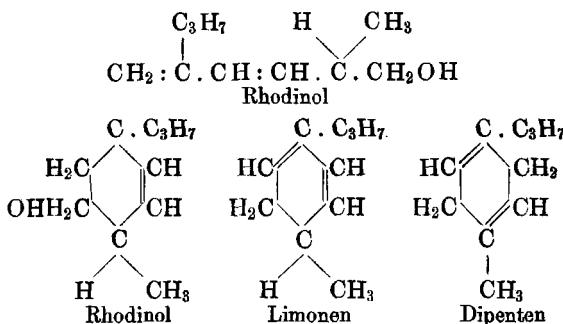
Das Resultat der gesammten Untersuchung lässt sich dabin zusammenfassen:

Der flüssige Hauptbestandtheil des Rosenöls, das Rhodinol, ist demnach ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, er gehört in die Reihe der primären ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, da er einerseits einen Aldehyd und eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt bildet, andererseits vier Atome Brom addirt und, damit im engen Zusammenhang, die Berechnung seiner Molecularrefraction zwei Aethylenbindungen anzeigt. Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylenbindungen kann keine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome besitzen, er gehört vielmehr in die Methanreihe mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome. Für diese spricht ferner die Bildung eines mehrwerthigen Alkohols, $C_6H_{14}O_5$, der ihm entsprechenden Säure, $C_6H_{12}O_6$, und der Verfall des Rhodinols bei der Oxydation in Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, der Butter- und Baldriansäure. Aus der optischen Activität muss auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom geschlossen werden und aus der Entstehung von Polyterpenen und Dipeten durch wasserentziehende Mittel auf Ringschliessung. Die Bildung von Dipeten lässt keinen Zweifel an der Stellung der Propyl- und Methylgruppe, und es fragt sich nun, wo die Ringschliessung stattfindet und die doppelten Bindungen liegen.

Die Bildung einer höheren Fettsäure fand nur sehr schwer statt, es entstanden immer Isovaleriansäure und Buttersäure in wechselnden Mengen. Eine zweibasische Säure, ausser Oxalsäure, wurde nicht

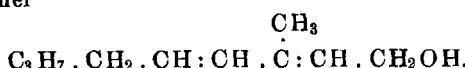
gefunden, daher ist die schwierige Entstehung der beiden Säuren mit höheren Kohlenstoffatomen nur erklärlich, wenn die Propylgruppe an das Kohlenstoffatom 1 gebunden ist, das noch eine Aethylenbindung besitzt. Eine Methylgruppe liegt, wie die Ringschliessung beweist, an dem Kohlenstoffatom 4, das auch nur das asymmetrische sein kann. Die primäre Alkoholgruppe muss an dem Anfange der Kette liegen und schliesst dann mit dem Kohlenstoffatom 6 den Ring. Es bildet sich hierbei erst actives Limonen, das aber dann durch Erwärmung sofort in Diperten übergeht.

Diese Vorgänge lassen sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



Das ganze chemische Verhalten des flüssigen Anteils des Rosenöls, des Rhodinols, ist völlig analog dem Verhalten des Hauptbestandteils des indischen Geraniumöls von *Andropogon Schoenanthus L.*, dem Geraniol, dessen chemische Untersuchung Dr. Semmler¹⁾ kurze Zeit vorher im pharmaceutischen Institute der Universität zu Breslau begonnen hatte. Semmler hat zuerst auf die Bedeutung der zwei Aethylenbindungen im Geraniol, auf die kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome, auf ihre Ringschliessung bei Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen aufmerksam gemacht, er wies nach, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus einer Molekel Geraniol fast quantitativ eine Molekel Isovaleriansäure entstehe, auch gelang es ihm später, den Aldehyd des Geraniols durch Erhitzen mit Monokaliumsulfat direct in Cymol überzuführen.

Bei diesen parallel verlaufenden Untersuchungen schien es einen Augenblick, als ob das Geraniol und Rhodinol identisch seien, aber sowohl das optische und, wie es scheint, auch Verschiedenheit in den Siedepunkten, sowie das chemische Verhalten sprachen dagegen. Geraniol ist optisch inaktiv. Semmler gibt seinem Geraniol nachstehende Formel



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1102.

Es liegt daher der Unterschied zwischen dem Rhodinol und Gerniol in der verschiedenen Stellung der Methyl- und Propylgruppen und der doppelten Bindungen, sowie in dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Beide Verbindungen gehören zu den wenigen ätherischen Oelen mit zwei Aethylenbindungen und offner Kette, wie sie bisher in der Natur noch nicht nachgewiesen worden waren.

Die Untersuchung des Stearoptens des Rosenöls ist begonnen und wird fortgesetzt.

Zu dieser Arbeit wurden ca. 460 g türkisches und ca. 160 g deutsches Rosenöl verbraucht, sie ist im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Breslau unter Leitung meines hochverehrten Lehrers Geheimrath Poleck ausgeführt worden.

666. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einiger Zeit haben wir über den Aethoxyloxalessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, berichtet¹⁾, welcher aus Oxalester und Aethylglycolsäureester leicht zu erhalten ist. Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Phenylhydrazin untersucht, welches in einigen Punkten von dem Verhalten der anderen β -Ketonsäureester abweicht. In verdünnter Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht bildet er wie der Oxalessigester²⁾ zuerst ein salzartiges Additionsproduct. Dieses geht allmählich von selbst in das Phenylhydrazon über. Ein einfaches Pyrazolonderivat konnte dagegen nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Ausserdem zeigt aber der Ester Neigung zur Osazonbildung, woraus hervorgeht, dass sich die Gruppe — CO · CH(OC₂H₅) — dem Phenylhydrazin gegenüber gerade so verhält, wie die Acetolgruppe — CO · CH · OH —.

Phenylhydrazinsalz des Aethoxyloxalessigesters,
[$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$] · C₆H₅ · N₂H₃.

Der Aethoxyloxalessigester ist, wie wir bereits früher angedeutet haben, in Wasser sehr merklich löslich. Fügt man zu einer

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 433.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3006.