

Hr. Amme und ich beabsichtigen, diese Oxydationen von Aldehydhydrazenen weiterhin zu untersuchen, falls noch andere Fälle eine quantitative Verfolgung zulassen; ein Eingriff in das Manchot'sche Arbeitsgebiet soll selbstverständlich vermieden werden.

Als Ausgangsmaterial wurde bei den Versuchen ein *p*-Oxybenzaldehyd verwandt, den wir in reichlicher Menge der Liebenswürdigkeit der Leipziger Firma Schimmel & Co. verdanken.

Kiel, Universitätslaboratorium.

366. Heinrich Walbaum: Ueber das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüthen.

(Eingegangen am 23. Juli.)

In einer am 20. Juni d. J. bei der Redaction dieser Berichte¹⁾ eingegangenen Mittheilung hatte ich darauf hingewiesen, dass bei der Extraction trockner Rosenblätter Phenyläthylalkohol erhalten wird, und dass dieser Alkohol auch im normalen Rosenöl in kleiner Menge vorkommt.

Getrocknete Rosenblätter werden in der Parfümerie vielfach gebraucht, und obwohl dieselben, was ja natürlich ist, einen vom Rosenöl abweichenden Geruch besitzen, so ist ihnen doch noch ein ganz charakteristisches und kräftiges Rosenaroma eigenthümlich. Auch bei der fabrikmässigen Darstellung des deutschen Rosenöls, welche von der Firma Schimmel & Co. zuerst in Deutschland eingeführt worden ist und seitdem von ihr in grossem Umfange betrieben wird, wurde schon seit Jahren beobachtet, dass der mit Wasserdampf ausdestillirte Rosenbrei immer noch einen von Rosenöl verschiedenen, aber doch noch an Rosen erinnernden Geruch behielt. Es gelang auch, diesem Rosenrückstande durch Ausschütteln mit Aether einen Körper zu entziehen, der ein schweres Oel darstellte und, wie Vorversuche lehrten, der Benzolreihe angehörte.

Diese Erscheinungen forderten zum näheren Studium auf²⁾.

Obgleich nun die Untersuchungen in dem Umfange, wie beabsichtigt war, noch nicht zu Ende geführt sind, so scheint es doch geboten, die erhaltenen Befunde schon jetzt mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte 33 (1900), 1903.

²⁾ Alle hier angeführten Versuche sind mit der in Miltitz bei Leipzig angebauten *Rosa damascena* Miller gemacht worden; siehe auch Gilde-meister und Hoffmann: »Die ätherischen Oele«, S. 552.

I. Phenyläthylalkohol aus trocknen Rosenblättern.

Es wurden zunächst 90 kg getrockneter Rosenblätter (vom Kelche befreiter Blüthenblätter) viermal mit Aether extrahirt. Das Extract war eine breiartige, grüne Masse von starkem Geruch. Diese wurde mit Wasserdampf ausdestillirt, wobei ein milchig trübes Wasser übergang. Durch Cohobation und Ausschütteln mit Aether konnten aus demselben ca. 80 g eines braunen Oeles erhalten werden.

Bei 13 mm Druck destillirte das Oel zwischen 91—170° und zwar bei weitem die Hauptmenge zwischen 101 und 105°. Diese war schwerer als Wasser, zeigte nach mehrmaligem Fractioniren den Sdp. 99—101° bei 11 mm und 221—222° bei 743 mm. Die Verbindung war ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit normalem Phenyläthylalkohol.

Oxydation.

5.5 g der Substanz gaben bei der Oxydation mit 9 g Kaliumpermanganat in 300 g Wasser Benzoësäure vom Schmp. 122—123°. Das Silbersalz derselben wurde analysirt.

0.2616 g Sbst.: 0.1242 g.

$C_6H_5.COOCu$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.58.

Bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäure entstanden Phenylacetaldehyd und Phenyllessigsäure. Die so erhaltene Phenyllessigsäure schmolz nach zweimaligem Umkristallisiren aus Wasser bei 77°.

Phenylurethan des Phenyläthylalkohols.

Beim Vermischen von 2 g der Fraction 221—222° mit 2 g Phenylisocyanat trat nach kurzer Zeit Erwärmung ein und die Masse erstarre zu einem festen Kuchen, der mit Petroläther ausgekocht und zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt der prismatisch ausgebildeten Krystalle lag bei 79—80°. Nur um zwei Grad niedriger schmilzt zwar das Phenylurethan des Benzylalkohols, aber die Verschiedenheit beider Verbindungen ergab sich aus dem Schmelzpunkt eines Gemisches. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Urethane war schon bei 60° in den flüssigen Zustand übergegangen¹⁾.

Phenyläthylalkohol synthetisch.

Um den aus dem Rosenextract stammenden aromatischen Alkohol genauer mit Phenyläthylalkohol verglichen zu können, wurde dieser aus Phenylacetaldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam

¹⁾ Phenylpropylalkohol, welcher bei der Oxydation vielleicht auch Phenylacetaldehyd und Phenyllessigsäure geben könnte, bildet ein Phenylurethan, das schon zwischen 47 und 48° flüssig wird.

nach der Angabe von Radziszewski¹⁾ synthetisch dargestellt. Folgende Tabelle veranschaulicht die Uebereinstimmung des synthetischen Productes mit dem aus den Rosen gewonnenen Phenyläthylalkohol.

Phenyläthylalkohol
aus

trocknen Rosenblättern:	Phenylacetaldehyd:
Sdp. 221—222° bei 743 mm.	Sdp. 218—222° bei 738 mm.
» 101—104° » 12 »	• 104—105° » 12 »
spec. Gew. 1.021 bei 15°.	spec. Gew. 1.029 bei 15°.
Phenylurethan Schmp. 80°.	Phenylurethan Schmp. 80°.
	Gemisch beider Schmp. 80°.

Aehnlich wie Benzylalkohol und Phenylpropylalkohol bildet der Phenyläthylalkohol aus Rosen beim Kochen mit Ameisensäure vom spec. Gewicht 1.20 ein Formiat. Der Siedepunkt desselben liegt bei 9 mm Druck bei 94°. Sein spec. Gewicht beträgt 1.054 bei 15°.

Ausser dem Phenyläthylalkohol enthielt das aus den trocknen Rosenblättern gewonnene Oel im Vorlauf einen Bestandtheil, der leichter als Wasser war. Diese Fraction siedete zwischen 70—95° bei 11 mm, roch wie Octylaldehyd und vereinigte sich mit Natriumbisulfit zu einer krystallinischen Verbindung. Zur Untersuchung war die Menge zu gering. Auch die höher siedenden Fractionen, welche vielleicht noch Geraniol enthielten, reichten zur Untersuchung nicht aus.

II. Phenyläthylalkohol aus frischen Rosenblättern.

Da das gewöhnliche Rosenöl, welches durch Destillation der Blüthen mit Wasserdampf erhalten wird, niemals den Duft der Rose ganz naturgetreu wiedergiebt, so sind schon seit einer Reihe von Jahren von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, die Riechstoffe der Rose durch Extractionen mit Petroläther, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln zu gewinnen.

Auch die Firma Schimmel & Co. hat diese Darstellungsart aufgenommen, und es bot sich im vorigen Sommer Gelegenheit, ein mittels Petroläther aus Rosen gewonnenes Extract zu untersuchen. Da welche Rosenblätter bei der Extraction mit Aether ein Oel gegeben hatten, das in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol bestand, so war es wichtig zu wissen, ob man bei der Extraction frischer Blüthen ebenfalls diesen Körper erhalten würde.

Die Rosen wurden 2—3 Stdn. nach dem Pflücken mehrmals mit Petroläther extrahirt und das braune Extract mit Wasserdampf ausdestillirt. 200 g des Extractes gaben ein wässriges Destillat von

¹⁾ Diese Berichte 9 (1876), 372.

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 ergiebt sich aber schon jetzt die Thatsache, dass das aus welken sowohl, wie aus frischen Rosenblüthen durch Extraction erhalten 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 nötig 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 verminderterem 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.