

Um einen Uebergang des synthetischen Hexamethylens in ein Benzolderivat nachzuweisen und damit auch den inneren Zusammenhang beider weiter festzustellen, habe ich Hexamethylen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren zunächst auf 150° und zum Schluss auf 200° mehrere Tage lang erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit das gebildete Bromwasserstoffgas ausgelassen wurde. Unter diesen Bedingungen geht das Hexamethylen leicht in das *symm.*-1.2.4.5-Tetrabrombenzol über.

Aus 2 g Hexamethylen und 36 g trocknen Broms wurden 3 g des völlig reinen, aus Toluol umkrystallisirten Tetrabrombenzols erhalten. Schmp. $177-178^{\circ}$, Erstarrungspunkt 175° .

0.2101 g Subst.: 0.4005 g AgBr = 0.1704 g Br.

$C_6H_2Br_4$. Ber. Br 81.22. Gef. Br 81.10.

Obgleich eine vollständige und allseitige Untersuchung des Hexamethylens noch aussteht, kann man doch nicht mit der Meinung¹⁾, dass das chemische Verhalten des Hexamethylens ganz dasjenige eines gesättigten paraffinartigen Kohlenwasserstoffes sei, einverstanden sein.

Hexamethylen ist viel reactionsfähiger als die Paraffinkohlenwasserstoffe, was durch seine cyclische Structur bedingt wird; und diese Letztere bringt es in nahe und unmittelbare Beziehung mit Benzol und giebt ihm und einigen seiner Derivate solche Eigenschaften, die nur für Benzol und dessen Homologe charakteristisch sind.

Der Uebergang von Hexamethylen zu Hexan geht viel schwieriger von statten, als von Hexamethylen zu Benzol.

Für die werthvolle Mithülfe bei einzelnen Theilen dieser Arbeit möchte ich Hrn. Stud. S. Namjetkin auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

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

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Im Sommer vorigen Jahres haben wir die Mittheilung gemacht²⁾, dass in den Rosenblüthen erhebliche Mengen normalen Phenyläthylalkohols, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, vorkommen. An gleicher Stelle, sowie in einer späteren Publication³⁾ konnten wir auch auf Grund unserer Versuche die Erklärung dafür geben, warum das mittels Dampf-

¹⁾ Krafft, Zeitschr. f. organ. Chem. 1901, S. 405.

²⁾ Diese Berichte 33, 1720 [1900]. NB. Auf Seite 1722 Zeile 6 hinter $Na_2Cr_2O_7$ ist einzuschieben: »220 g Wasser«, was wir an dieser Stelle berichtigen.

³⁾ Diese Berichte 33, 3063 [1900].

destillation gewonnene ätherische Rosenöl, trotz eines reichlichen Gehaltes der Blüten an obigem Alkohol, doch nur geringe Mengen (ca. 1 pCt.) desselben enthält.

Da uns seiner Zeit nur eine oberflächliche Schätzung der Menge des in den Rosen vorhandenen Phenyläthylalkohols möglich gewesen war, so benutzten wir die diesjährige Rosenernte auf der Königl. preussischen Domaine Schladebach bei Merseburg, um eingehendere Studien in dieser Richtung zu machen, die in mancher Hinsicht allgemeineres Interesse bieten dürften. Ein weiterer Zweck unserer Versuche war, annähernd das Verhältniss festzustellen, in welchem der Phenyläthylalkohol zur Gesamtmenge der mit Dampf flüchtigen Stoffe der Rosenblüthe und speciell zu dem aus den Blüten gewonnenen »ätherischen Rosenöl« des Handels steht. Ferner schien es uns wissenswerth, zu ermitteln, wie gross wohl der Gehalt an flüchtigem Oel in den »abgezapften« Blütenblättern einerseits und den Kelchen andererseits ist, und schliesslich, welchen Oelverlust bzw. welche Oelveränderung die Rosenblüthen beim Trocknen eventuell erleiden.

Wie wir gleich vorweg bemerken wollen, ist das wesentlichste Ergebniss dieser Untersuchungen folgendes: Der Phenyläthylalkohol ist quantitativ der Hauptbestandtheil der Riechstoffe der Rose; seine in den Blüten aufgespeicherte Menge übertrifft die aller anderen, mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe um ein Mehrfaches. Aus den frischen Rosenblüthen wird bei der Destillation ca. 2—6-mal so viel Phenyläthylalkohol als reines Rosenöl des Handels gewonnen.

Was die ausgeführten, in nachstehender Tabelle zusammengestellten Destillationsversuche betrifft, so sind dieselben hauptsächlich mit den Rosendestillationsapparaten des Hrn. Amtsrath Schele, welchem wir auch an dieser Stelle für seine entgegenkommende Unterstützung unseren verbindlichsten Dank sagen, vorgenommen worden. Versuche 1—3 wurden mit Rosenblüthen angestellt, welche in den Morgenstunden desselben Tages (20. Juni) gepflückt worden waren. Versuch 4 ist 2½ Wochen später gemacht. Die Destillation wurde so geleitet, dass von dem in den Apparat gegebenen, mit der gleichen Menge Wasser angerührten frischen Blütenmaterial ca. das doppelte Gewicht an Destillat abgezogen wurde (bei Destillation der frischen Kelche das 4—5-fache). Bei den getrockneten Blütenblättern und Kelchen wurde das durch das Trocknen verloren gegangene Wasser ausserdem wieder ergänzt. Aus den wässrigen Destillaten, auf denen nur wenige Oeltropfen schwammen, wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und vorsichtiges Abdestilliren des Letzteren das flüchtige »Gesamttrohl« isolirt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist,

erhielten wir auf diese Weise die ausserordentlich hohe Ausbeute von 500—750 g Oel, auf 1000 kg frische Blüten berechnet, während man im normalen Destillationsbetrieb nur ca. 100—200 g käufliches Rosenöl gewinnt. Das erhaltene Rohöl zeichnet sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus, welches durch den Gehalt an Phenyläthylalkohol bedingt wird. Da Letzterer einen nur schwachen Geruch besitzt, so ist auch der Werth dieses Oeles gegenüber dem Rosenöl des Handels ein entsprechend geringerer. Die Hauptmenge des Rosenduftes hat ihren Sitz jedenfalls in den Blütenblättern; nichts desto weniger ist das Oel der Kelche, die nur 15—20 pCt. vom Gewicht der Rosenblüthe ausmachen, für das Aroma von gewisser Bedeutung. — Die getrockneten Blütenblätter (Vers. 3a) hatten, in Folge der Verdunstung jedenfalls, ca. zwei Drittel ihres gesammten flüchtigen Oeles verloren.

Destillationsversuche:	1.	2.		3.		4.	
	50 kg frische Rosenblüthen	50 kg frische Rosenblüthen gaben:		50 kg frische Rosenblüthen getrocknet gaben:		50 kg frische Rosenblüthen gaben:	
		a	b	a	b	a	b
		41.5 kg Blütenblätter	8.5 kg Kelche	9.5 kg trockne Blütenblätter	2.5 kg trockne Kelche	40.5 kg Blütenblätter	9.5 kg Kelche
Rohöl, ausgeäthert . . .	37.50 g	28.00 g	2.00 g	9.50 g	2.50 g	23.50 g	nicht destillirt
spec. Gewicht bei 30° . . .	0.944	0.946	0.897	das Oel bildete 2 Schichten, in Folge der Auscheidung von Stereopenen	0.894	0.946	
opt. Drehung (100mm-Rohr)	—0° 17' bei 34°	—0° 40' bei 34°	—	—	—	—0° 8' bei 30°	
Erstarrung . . .	28°	29°	—	—	—	25°	
Säurezahl . . .	3.4	3.0	—	—	—	5.5	
Esterzahl . . .	19	16	—	—	—	17	

Diese Ausbeutebestimmungen sind insofern etwas zu niedrig ausgefallen, als die »Roseneschlempe«, d. h. der ausdestillirte **Rosenbrei**, bei der Destillation nicht völlig erschöpft gewesen war, sondern noch etwas flüchtiges Oel enthielt. Versuch 1 hatte z. B. 110 kg Rosenschlempe gegeben, welche abgepresst 75 kg eines roth gefärbten Wassers lieferten, das einige Male ausgeäthert wurde. Der Aetherrückstand gab, mit Wasserdampf destillirt, ca. 4 g Oel (aus dem Destillat ausgeäthert), welches, ausser geringen Mengen Paraffinen, Phenolen, Säuren etc., in der Hauptsache noch aus Phenyläthylalkohol

bestand. Hiernach würde sich die Ausbeute an Oel noch um etwa 10 pCt. erhöhen.

Die weitere Untersuchung der ausgeätherten Rohöle beschränkte sich hauptsächlich auf die quantitative Bestimmung des vorhandenen Phenyläthylalkohols und des »ätherischen Rosenöls«, wie solches aus den einzelnen Versuchen im üblichen Destillationsbetrieb gewonnen worden sein würde. Die Art und Weise dieser Bestimmungen brachte es mit sich, dass hierbei auch die schwer flüchtigen Rosenparaffine (im Destillationsrückstand) und die vorhandenen »sauren« Bestandtheile ermittelt werden konnten.

Trennung der einzelnen Bestandtheile: Das Oel eines jeden Versuchs (ausgenommen die aus den Kelchen destillirten Oele, welche wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht wurden) wurde unter Zugabe von Wasser mit Dampf destillirt; nachdem keine nennenswerthen Mengen »ätherisches Rosenöl« mehr übergingen, wurde die Vorlage gewechselt, und es wurde so lange weiter destillirt, bis das Destillationswasser klar und fast geruchlos überlief. Der im Kolben verbliebene »Destillationsrückstand« bestand hauptsächlich aus Rosen-Stearopten(-Paraffinen) und wurde ausgeäthert. Das gesammte, mehrere Liter betragende, fast klare Destillationswasser, welches den Phenyläthylalkohol gelöst enthielt, wurde mit 10 pCt. technischer 35-procentiger Natronlauge versetzt, 6 Stdn. stehen gelassen, unter Zugabe von etwas Talcum filtrirt und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers blieb fast reiner Phenyläthylalkohol zurück.

Aus der alkalischen Lange liessen sich dann zuletzt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern die »sauren Bestandtheile« (Phenole, Säuren, Lactone etc.) extrahiren. — Die bei der Destillation direct gewonnenen »ätherischen Rosenöle«¹⁾ entsprachen im Geruch (ausgenommen das aus den getrockneten Blütenblättern erhaltene Oel, welches einen unangenehmen Beigeruch besass) und sonstigen Eigenschaften im Allgemeinen einem deutschen

¹⁾ Wenngleich die Eigenschaften und der Geruch dieser »ätherischen Rosenöle« sich im Grossen und Ganzen mit denen eines im Grossbetriebe direct destillirten »ätherischen deutschen Rosenöls« decken, so ist doch diese Bezeichnung insofern nicht ganz zutreffend, als jene Oele in Folge ihrer anderen Herstellungsweise immerhin gewisse Abweichungen vom normalen Rosenöl des Handels aufweisen müssen. Dieselben können jedoch nur gering sein und einen nennenswerthen Fehler in unserer zweiten Tabelle nicht verursachen.

Eine andere Frage, welche wir an dieser Stelle nicht näher erörtern wollen, ist die, in wie weit die Bezeichnung »ätherisches Rosenöl« für ein durch Dampfdestillation aus Rosen dargestelltes Product, welches von dem Hauptbestandtheil der flüchtigen Rosenstoffe, dem Phenyläthylalkohol, kaum mehr als Spuren enthält, wissenschaftlich noch richtig ist.

Rosenöl (Marke Schele), zeigten jedoch bei zwei Versuchen (1 und 4a) noch ein durch die Gegenwart von Phenyläthylalkohol bedingtes, zu hohes spec. Gewicht. Beide Oele wurden daher nochmals der oben beschriebenen Operation (Destillation, Zugabe von technischer Natronlauge etc.) unterworfen und die dabei noch gewonnenen Producte (Phenyläthylalkohol, Phenole etc.) den zuerst erhaltenen zugerechnet¹⁾. Die durch diese zweite Behandlung bewirkte Substanzabnahme der beiden Rosenöle war bedeutend (40 bzw. 20 pCt.). — Die analytischen Resultate sind in der beigefügten Tabelle zusammengestellt. Dieselben sollen übrigens auf absolute Genauigkeit, welche für den Zweck unserer Untersuchungen belanglos ist, keinen Anspruch machen.

Zusammensetzung der Rohöle.

Versuch:	1	2a	3a	4a
Aetherisches Rosenöl . pCt.	10	10	20	27
spec. Gewicht bei 30° . .	0.845	0.828	0.837	0.866
Erstarrung	23°	27°	26°	18—19°
Phenyläthylalkohol . . pCt.	60	57	50	54
spec. Gewicht bei 15° . .	1.020	1.019	1.020	1.012 ²⁾
Sdp. in der Hauptsache . .	218—19°	218—19°	218—22° (gelb)	218—20°
Saure Bestandtheile (Phenole, Säuren, Lactone etc.) pCt.	7.5	8	15	3
Destillationsrückstand (hauptsächlich Rosenparaffine) pCt.	17.5	15	10	3
Verlust pCt.	5	10	5	13

Vergleicht man die einzelnen Zahlen dieser Tabelle mit einander, so findet man bei den Rohölen der an demselben Tage destillirten frischen Rosenblüthen und frisch abgezapften Blütenblätter (Versuche 1 und 2a) keine sonderliche Verschiedenheit in ihrer procentualen Zusammensetzung. Der Gehalt an »ätherischem Rosenöl« ist in beiden Fällen sehr gering. Dagegen hat der mit Versuch 2a auch vergleichbare, nur zeitlich verschiedene Versuch 4a ein, abgesehen von seinem Gehalt an Phenyläthylalkohol, wesentlich verändertes Oel gegeben, indem die Stearoptene und sauren Antheile zu Gunsten des

¹⁾ Diese Methode erscheint geeigneter zur Isolirung des Phenyläthylalkohols aus Rosenölen als das früher (vergl. unsere I. Mittheilung) angewandte Ausschüttelungsverfahren mit sehr verdünnter Natronlauge.

²⁾ Das zu niedrige spec. Gewicht des Phenyläthylalkohols in Versuch 4a rührte von geringen Mengen anderer Substanzen her; nach zweimaligem Umlösen aus 3-procentiger Natronlauge in der früher beschriebenen Weise zeigte der gereinigte Alkohol ein spec. Gewicht von 1.019 und Sdp. 118—119°.

»ätherischen Rosenöls« bedeutend zurückgegangen sind. Diese drei Versuche illustriren überzeugend die den Rosendestillateuren wohlbekannte Thatsache, dass die Ausbeute an Rosenöl, der jeweiligen Witterung, Bodenfeuchtigkeit etc. entsprechend, während ein und derselben Ernte bedeutenden Schwankungen unterworfen sein kann.

Fassen wir noch einmal die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich jedenfalls, dass in der Rosenblüthe die Menge des vorhandenen Phenyläthylalkohols die aller anderen, mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe weitaus übertrifft. Bei dieser Sachlage und unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des aus getrockneten Rosenblättern gewonnenen Rohöles (Versuch 3) kann insbesondere von einer etwaigen offenbaren Vermehrung des Phenyläthylalkohols in trocknen Rosenblättern, einer von anderer Seite geäußerten Annahme, der wir schon in unserer zweiten Mittheilung¹⁾ entgegen zu treten genöthigt waren, nicht die Rede sein. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, dass wir die Möglichkeit einer derartigen Vermehrung a priori für ausgeschlossen halten. Es ist einleuchtend, dass die Veränderungen, die beim Absterben einer Blüthe in derselben, z. B. unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs, der Feuchtigkeit etc. hervorgebracht werden, sowohl die Neubildung bezw. Vermehrung von chemischen Stoffen in der Blüthe als auch das Gegentheil davon bewirken können.

Wenn auch die Geruchsunterschiede der verschiedenen Rosenöle, des deutschen, bulgarischen, französischen, nicht unerhebliche sind, so kann man doch auf Grund der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete annehmen, dass gewisse Riechstoffe, wie Geraniol, Citronellol, Phenyläthylalkohol, in allen denjenigen Rosenarten in grösserer Menge vorkommen, welche behufs Oelgewinnung in den verschiedenen Ländern cultivirt werden. Demnach wird auch der letztgenannte aromatische Alkohol bei der Destillation des bulgarischen (türkischen) Rosenöles²⁾ voraussichtlich im reichlichen Maasse auftreten. Bei einer jährlich angenommenen Production von rund 2000 kg »reinem« Rosenöl müsste man dort, wenn die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate nur im bescheidenen Maasse auf bulgarische Verhältnisse übertragbar sind, mindestens das enorme Quantum von 2000–4000 kg Phenyläthylalkohol neben dem Rosenöl erhalten. Bei der jetzigen Art der Destillation geht dieser Alkohol mit der »Rosenschlempe« und den bei der Wasseröldestillation abfallenden Rückstandswässern hauptsächlich verloren, während ein Theil in Form von Rosenwasser vielleicht Verwerthung findet, soweit die Destillationswässer zur Darstellung des Letzteren etwa benutzt werden. Es wäre interessant, wenn an Ort und Stelle hierüber von fachmännischer Seite Forschun-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3063 (1900).

²⁾ Diese Berichte 33, 3063 [1900].

gen angestellt würden. Sollte einmal der Phenyläthylalkohol praktische Verwendung finden, so wäre hier eventuell eine Quelle für seine Gewinnung im Grossen gegeben, zumal die synthetische Herstellung kostspielig und mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft ist.

Analog dem Phenyläthylalkohol wird man auch andere aromatische Alkohole in den Destillationswässern mancher ätherischer Oele unschwer nachweisen können. So haben wir beispielsweise in einem von Manila bezogenen Destillationswasser des bekannten Ylang-Ylangöles reichliche Mengen Benzylalkohol aufgefunden¹⁾. Dieser Alkohol bildet einen, wenn auch unwichtigen, so doch normalen Bestandtheil jenes lieblich duftenden Oeles.

Leipzig, 9. August 1901. Laboratorium von Heine & Co.

433. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber neue Citronenölaldehyde.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

In den Proceedings of the Chem. Society, 17, 171 [1901]²⁾, theilt H. E. Burgess mit, dass er durch Behandlung der abdestillirten Terpene des Citronenöls mit Natriumbisulfidlösung eine krystallinische Verbindung erhalten habe, die, in der üblichen Weise zersetzt, einen vom Citral verschiedenen Aldehyd, Sdp. 80—85° bei 15 mm Druck, optische Drehung $+0^{\circ} 30'$, Brechungsindex 1.4314 bei 20°, lieferte, welcher anscheinend auch im Pommeranzenöl vorkomme. — Wir sind seit einiger Zeit ebenfalls mit der Untersuchung des Citronenöls in dieser Richtung beschäftigt und sehen uns durch vorstehende Mittheilung von Burgess zur Veröffentlichung der bis jetzt erhaltenen Resultate unserer noch nicht abgeschlossenen Arbeit veranlasst.

¹⁾ Eigenschaften des erhaltenen Benzylalkohols: spec. Gewicht bei 15° 1.046, Sdp. 205—206°.

0.1551 g Subst.: 0.4417 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₇H₈O. Ber. C 77.78, H 7.40.

Gef. » 77.67, » 7.59.

Phenylcarbaminsäurebenzylester, Schmp. 78°, Nadeln aus Methylalkohol.

0.1094 g Subst.: 0.2976 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 74.01, H 5.73.

Gef. » 74.10, » 5.83.

²⁾ Vergl. auch Chem. Centralblatt 1901, II, 419.