

512. H. v. Soden und W. Rojahn:
Ueber die Zusammensetzung des Patchouliöles.

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Wir haben vor einigen Jahren im Laboratorium von Heine & Co. eine Untersuchung des Patchouliöles, welches bekanntlich in der Parfümerie zur Erzeugung starker Gerüche ausgedehnte Verwendung findet, begonnen. Durch den Austritt des Einen von uns (R.) aus der Technik musste dieselbe leider abgebrochen werden. Die nachstehende Mittheilung der damals gewonnenen — allerdings mässigen — Ergebnisse ist durch eine kürzlich von anderer Seite erfolgte Publication¹⁾ über denselben Gegenstand veranlasst worden.

Das aus einem grösseren Posten getrockneter Patchouliblätter destillirte Oel war in vier annähernd gleich grossen Fractionen von ca. 7—8 kg aufgefangen worden. Die spec. Gewichte derselben waren 0.946, 0.964, 0.984, 1.002 bei 15°, die entsprechenden optischen Drehungen — 44°, — 52°, — 64°, — 70°. Die Fractionen 3 und 4 bestanden in der Hauptsache aus dem bereits bekannten Patchoulialkohol, der sich in der kälteren Jahreszeit bei ruhigem Stehen derselben in grossen, schönen Krystallen ausschied. Ausserdem scheint in dem Patchouliöl noch ein zweiter, flüssiger Sesquiterpenalkohol vorzukommen.

Die Fractionen 1 und 2, welche hauptsächlich die riechenden Prinzipien und »nicht alkoholischen« Bestandtheile (Sesquiterpene) des Oeles enthielten, unterwarfen wir zusammen einer sorgfältigen Durchfractionirung im Vacuum an Hand der optischen Drehungen der ein-

¹⁾ Geschäftsbericht von Schimmel & Co., April 1904. — Da die Semestralberichte dieser Firma nur wenigen Lesern der »Berichte« zugänglich sein dürften, so seien die Resultate der Untersuchung hier kurz angeführt: Das Patchouliöl besteht in der Hauptsache — ca. 97 pCt. — aus Sesquiterpenen (Sdp. 264—278°, D¹⁵ 0.9217—0.9379, n_D — 27° 37' bis — 40° 37') und Patchoulialkohol, also Körpern, welche für den Geruch des Oeles fast werthlos sind. Cadinen, von Wallach im Patchouliöl aufgefunden, konnte nicht nachgewiesen werden. Das Oel enthält sehr wenig riechende Substanzen. Isolirt wurden in verhältnissmässig grösseren Mengen Eugenol und 2 Basen von betäubendem Geruch (letztere wurden aus den Fractionen vom Sdp. 250—270° mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Base I giebt ein Platinzalz, Schmp. 208°, mit 5.36 pCt. N; Base II Sdp. 34 13)—140°, D 1.0148, n_D — 90 5', n_D²⁰ 1.54282). Ferner wurden geringe Mengen eines kümmelartig riechenden Ketons (Semicarbazone Schmp. 134—135°) und eines rosenartig riechenden Alkohols, sowie Spuren von Benzaldehyd und Zimtaldehyd nachgewiesen.

zellen Fractionen, indem immer die Fractionen, welche bei gleichem Siedepunkt annähernd gleiche Drehung anzeigen, vereinigt und zusammen weiter fractionirt wurden. Die höher siedenden, viel Patchouli-alkohol enthaltenden Nachläufe wurden hierbei ausgeschaltet.

Nach wiederholtem Durchsieden wurden, ausser einem kleinen, namentlich die riechenden Substanzen des Patchouliöles enthaltenden Vorlauf und einem grösseren, viel Patchoulialkohol enthaltenden Nachlauf (D^{15} 0.900—1.00, α_D — 30° bis — 90°; nicht weiter untersucht) hauptsächlich 2 Fractionen gewonnen:

Fraction A, D^{15} 0.930—0.940, α_D ca. — 50°;

Fraction B, D^{15} 0.930—0.940, enthält schwach links bis schwach rechts drehende Anteile.

Untersuchung von Fraction A.

Das Oel wurde mit 5 pCt. Kali, welche in der 3-fachen Menge 95-prozentigem Alkohol gelöst waren, heiss verseift, sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Vacuum einer gründlichen Durchfractionierung — ebenfalls an Hand der optischen Drehungen der Fractionen (wie oben) — unterworfen. Nach mehr als hundertfünfzig Fractionierungen gelang es schliesslich, ein Sesquiterpen herauszuarbeiten, welches, auch bei nochmaliger Zerlegung in kleinere, dasselbe spec. Gewicht zeigende Fractionen, eine constant bleibende, optische Drehung besass, während sowohl die davor wie dahinter liegenden Fractionen eine niedrigere Links-Drehung zeigten.

Eigenschaften: Farbloses, dünnflüssiges Oel, von schwachem,cedernholzartigem Geruch. Sdp_{750} 264—265°. Sdp_{10} 95—96°. D^{15} 0.9335, α_D^{20} = — 58° 45'.

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.95, 88.03, » 11.76, 11.81.

Das Sesquiterpen addirt in Eisessig- oder Chloroform-Lösung Brom (violett-bläuliche Färbung) und Bromwasserstoff. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung desselben unter Kühlung (Rothviolettfärbung) entsteht ein öliges Chlorhydrat (schwerer als Wasser), welches durch Abkühlung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Das vorliegende Sesquiterpen dürfte neu sein. Seine physikalischen Constanten nähern sich sehr denen des Cedrens, für welches Chapman und Burgess¹⁾ $Sdp.$ 261—262°, D^{15} 0.9359, α_D^{20} = 60°, Rousset²⁾ dagegen Sdp_{10} 130—132°, $[\alpha]_D$ = 47° 54' angeben. Wir

¹⁾ Proc. of the chem. Soc. 1896, 140.

²⁾ Bull. Soc. chim. [3] 17, 485 [1897].

selbst fanden für ein Cedren, welches aus mit alkoholischem Kali verseiften Cedernholzöl durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum dargestellt worden war, folgende Constanten: Sdp.₇₅₀ 262—263°, D¹⁵ 0.9385, α_D — 60° 52'. Doch halten wir dieses Cedren, ebenso wenig wie die beiden oben erwähnten Präparate, für völlig rein, und sind wir überzeugt, dass durch häufige Fractionirung im Vacuum an Hand der optischen Drehung sich Letztere und damit die Reinheit des Sesquiterpens noch erhöhen lässt.

Untersuchung von Fraction B.

Die Fraction wurde in gleicher Weise wie Fraction A verseift, mit Wasserdampf abgetrieben und im Vacuum durchfractionirt. Ein grösserer Anteil des Oeles vom spec. Gewicht 0.930 bei 15° und $\alpha_D + 0^{\circ} 45'$, siedete constant bei 273—274° unter Atmosphärendruck und bestand augenscheinlich aus einem zweiten Sesquiterpen, welches mit Chlorwasserstoff ebenfalls ein flüssiges, nicht krystallisirendes Chlorhydrat bildet. Das denselben Siedepunkt zeigende Cadinen, welches Wallach¹⁾ bekanntlich im Patchouliöl vermittelst seines charakteristischen, krystallinischen Chlorhydrats nachgewiesen hat, haben auch wir nicht in dem von uns bearbeiteten Oele auffinden können.

Leipzig, 6. August 1904. Laboratorium von Heine & Co.

513. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber einige Derivate des Triphenylmethans.

(Eingegangen am 11. August 1904.)

Mehrere Beobachtungen, die wir in unserer Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin²⁾ vor 26 Jahren mittheilten, sind in neuerer Zeit Gegenstand der Discussion geworden und veranlassen uns zu einer Ergänzung unserer früheren Angaben.

Trinitro-triphenylcarbinol.

Für seine Bereitung haben wir früher die Oxydation des Trinitrotriphenylmethans in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure bei etwa 50° empfohlen und für das Product den Schmelzpunkt 171—172° angegeben. Vor kurzem fand der Eine von uns³⁾ für das durch Oxy-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 81 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 242.

³⁾ O. Fischer und G. Schmidt, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 3, 1—4, und Chemisches Centralblatt 1904, I, 460.