

Unter denselben Bedingungen ergaben je 5 g

	Geraniol	Linalool
festes Terpinhydrat . . .	0.35 g	1.75 g
harzige Antheile . . .	0.50 »	0.33 »
flüchtiges Oel	3.00 g ($d_{15} = 0.903$)	2.03 »
		$\left\{ \begin{array}{l} d_{15} = 0.895 \\ \alpha_{100} = + 3^{\circ} 12' \end{array} \right.$

Aus dem Mengenverhältnisse des erhaltenen Terpinhydrats : 0.35 (G) : 1.75 (L) : 2.5 (N) berechnen sich die Reactionsgeschwindigkeiten in den drei Parallelversuchen zu: 1 (G) : 5 (L) : 8 (N). Da aber das angewandte (geraniolhaltige) Nerol noch ca. 25—30 pCt. Geraniol enthält, so wird sich das Verhältniss bei einem Versuch mit reinem Nerol noch wesentlich zu Gunsten des Letzteren verschieben, sodass man sicher mit einem Verhältniss: 1:5:9 wird rechnen können. Wesentlich beständiger als die freien Alkokole erwiesen sich die Acetate beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Nach 200-stündigem Schütteln zeigten Geranyl- und Neryl-Acetat nur unwesentliche Veränderung, während der tertiäre Linalylester auch hierbei, wenn auch langsamer, in Terpeneol und Terpinhydrat übergeführt wurde.

Zum Schluss sei ausdrücklich erwähnt, dass die vorliegende Arbeit im Laboratorium der Firma Heine & Co. in Leipzig in der Zeit vom 1. October 1902 bis 31. August 1903 ausgeführt wurde.

Dresden, den 2. Mai 1906.

282. H. von Soden und W. Treff: Ueber die Identität des künstlichen und natürlichen Nerols.

(Eingegangen am 3. Mai 1906.)

Wir haben es seinerzeit übernommen, die sicheren Beweise für die Identität des vor einigen Jahren von O. Zeitschel aus Linalool durch Umlagerung gewonnenen, künstlichen Nerols mit dem in ätherischen Oelen natürlich vorkommenden zu erbringen. Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung und in Ergänzung unserer kürzlichen Mittheilung¹⁾ theilen wir dieselben an dieser Stelle kurz mit.

Bei unserer Beweisführung durften wir uns damit begnügen, das künstliche, noch geraniolhaltige Nerol genau in derselben Weise wie das natürliche zu reinigen und die Eigenschaften der beiden reinen Verbindungen mit einander zu vergleichen. Die völlige Identität beider Nerole ist das Resultat dieser Arbeit, bezüglich deren Ein-

¹⁾ Diese Berichte 39, 906 [1906].

zelheiten wir auf unsere im März veröffentlichte (loc. cit.) Reinigung des natürlichen Nerols verweisen.

Zur Untersuchung kam ein durch Umlagerung von Linalool mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnenes und mit Chlorcalcium möglichst geraniolfrei gemachtes Nerol (spec. Gewicht bei 15° 0.881, $\alpha = + 0^{\circ} 5'$). Dasselbe (100 g) wurde mit Diphenylharnstoffchlorid (150 g) und Pyridin (135 g) in das Diphenylurethangemisch übergeführt. Ausbeute 140 g = 63 pCt. der Theorie. Die Umsetzung ist also auch hier nicht quantitativ. Diese 140 g wurden dann durch Umkrystallisiren aus Petroläther in der loc. cit. angegebenen Weise zerlegt. Erhalten:

Geranyldiphenylurethan vom Schmp. 81—82°	28	pCt.
Gemisch von Geranyl- und Neryl-Diphenylurethan vom Schmp. 60—70°	3½	»
Neryldiphenylurethan vom Schmp. 52—53°	65	»
Verlust und Verunreinigungen	3½	»
	100	pCt.

Das durch Verseifung des Urethans erhaltene Nerol wurde durch seinen sauren Phtalsäureester hindurch gereinigt und wiederholt im Vacuum durchfractionirt.

Eigenschaften: Farbloses, im Geruch vom natürlichen Nerol nicht zu unterscheidendes Oel. Spec. Gewicht bei 15° 0.8812. Siedepunkt bei 745 mm 224—225°, bei 25 mm 124—125°. Optische Drehung $\pm 0^{\circ}$.

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

Gef. » 77.73, » 12.05.

Dieses Nerol gab wieder ein Diphenylurethan vom Schmp. 52—53°.

$C_{23}H_{27}O_2N$. Ber. C 79.05, H 7.78.

Gef. » 78.84, » 7.90.

Auch das Tetrabromid entsteht in derselben leichten Weise wie aus natürlichem Nerol in Chloroformlösung durch Zutropfen von 4 At. Gew. Brom und bildet, anfangs aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther und dann noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 118—119°

$C_{10}H_{18}OBr_4$. Ber. Br 67.51. Gef. Br 67.41.

Zum Ueberfluss wurde noch aus dem oben erhaltenen Geranyldiphenylurethan das Geraniol abgeschieden. Dasselbe hatte ein spec. Gewicht von 0.8834 bei 15° (wasserhaltig) und ging mit Chlorcalcium quantitativ in die bekannte feste Verbindung über.

Leipzig, den 2. Mai 1906. Laboratorium von Heine & Co.