

80. Zur Kenntnis des Lavendelöls.

(3. Mitteilung¹⁾).

Über die Monoterpenalkohole und die in veresterter Form vorkommenden Säuren des französischen Lavendelöls

von C. F. Seidel, H. Schinz und P. H. Müller.

(26. III. 44.)

Der Hauptbestandteil des ätherischen Öls von *Lavandula vera* ist das *l*-Linalylacetat²⁾. Daneben kommt das Linalool in dem Öl auch in freier Form, sowie in geringer Menge mit höhern Fettsäuren verestert vor. Es ist schon lange bekannt, dass Lavendelöl auch Geraniol³⁾ in freier und veresterter Form enthält. Ferner hat man freies Nerol und *d*-Borneol³⁾ nachgewiesen.

Wir konnten aus dem französischen Lavendelöl drei weitere zur C₁₀-Reihe gehörige Alkohole isolieren: *l*-Lavandulol⁴⁾, *d*-Citronellol und Cuminalkohol. Citronellol konnten wir nur nach Verseifung der Ester, Cuminalkohol und Borneol nur in freier Form, und schliesslich Linalool, Geraniol, Nerol und Lavandulol in freiem und verestertem Zustand nachweisen. In den Vorläufen haben wir *n*-Hexylalkohol aufgefunden.

Für die Derivate des Cuminalkohols haben wir Schmelzpunkte gefunden, die von den in der Literatur angegebenen erheblich abwichen. Es war daher zunächst in Betracht zu ziehen, dass es sich bei dem Alkohol aus Lavendelöl um ein Isomeres des Cuminalkohols hätte handeln können. Wir stellten zum Vergleich Cuminalkohol sowohl durch Reduktion von Cuminaldehyd wie auch totalsynthetisch her. Beide Vergleichssubstanzen lieferten Derivate, die gleiche Schmelzpunkte aufwiesen wie der Alkohol aus Lavendelöl.

Verschiedene Autoren⁵⁾ haben festgestellt, dass die Ester des Lavendelöls in der Hauptsache aus Acetaten bestehen. Von höheren Fettsäuren, die bei der Verseifung der Ester in geringer Menge entstehen, waren bisher Butter-, Valerian- und Capronsäure bekannt⁵⁾. Wir haben zwar keine Buttersäure, wohl aber die beiden letztgenannten Säuren ebenfalls nachweisen können. Die C₅-Säure erwies sich als die (+)-Methyl-äthyl-essigsäure. Ferner isolierten wir eine

¹⁾ 2. Mitt. Helv. 25, 1591 (1942).

²⁾ J. Bertram und H. Walbaum, J. pr. [2] 45, 590 (1892).

³⁾ S. die Zusammenstellung bei Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. 3, 659ff. (1931).

⁴⁾ Dieses wurde in zwei früheren Mitt. Helv. 25, 1572, 1592 (1942) eingehend beschrieben.

⁵⁾ S. die Zusammenstellung bei Gildemeister und Hoffmann, l. c.

nicht genau aufgeklärte Heptylsäure, Pelargonsäure, Tiglinsäure, eine ungesättigte Capronsäure (nicht sicher), eine Octylensäure, eine monocyclische einfach-ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_2$, Benzoesäure und eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$ unbekannter Konstitution. Wir wiesen überdies in den sauren Teilen nach der Verseifung die Lactone Cumarin und Umbelliferon-methyläther nach, deren Vorkommen im Lavendelöl schon bekannt war. Die hier erwähnten Säuren stammen nicht nur aus Estern der Monoterpenalkohole, sondern auch aus solchen mit niedrigerer und höherer Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Unsere Untersuchung bezieht sich nur auf die über 100° (11 mm) siedenden Anteile des Lavendelöls¹⁾ und erhebt auch für diese Teile nicht den Anspruch der Vollständigkeit. Wir beschreiben im experimentellen Teil zwei Aufarbeitungen A und B. Die als Ester vorhandenen Monoterpenalkohole haben wir bei A, die in freier Form vorkommenden bei B untersucht. Die bei der Verseifung gebildeten sauren Teile wurden sowohl bei A als bei B geprüft; bei B gelang jedoch infolge der grössern zur Verfügung stehenden Substanzmenge die Auffindung einer grösseren Anzahl von Individuen. Natürlich haben sich bei den lange dauernden Aufarbeitungen die durch die leichte Flüchtigkeit und Verharzung bedingten Verluste unangenehm bemerkbar gemacht.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾.

A. Verarbeitung von 4,5 kg französischem Lavendelöl.

1. Abtrennung der carbonylhaltigen Verbindungen und der freien Alkohole³⁾.

Das Öl wurde ohne Verdünnungsmittel durch Auswaschen mit verdünnter Soda-lösung und hierauf mit auf 0° gekühlter 10-proz. Natronlauge von freien Säuren und Phenolen befreit. Bei der fraktionierten Destillation des so vorbehandelten Öls im Vakuum (z. T. zweimal) erhielten wir:

1. unter 70° (11 mm) 130 g; 2. 70—95° 2960 g; 3. 95—100° 840 g; 4. 100—110° 72 g; 5. 75—95° (0,2 mm) 260,5 g; 6. 95—125° 38,3 g; Rückstand 106 g.

Für die nun folgende Untersuchung wurden nur die Fraktionen 5 und 6 verwendet.

Die zusammen 298,8 g betragende Ölmenge aus den beiden genannten Fraktionen vom Sdp. 75—125° (0,2 mm) wurde, nachdem man in einem Vorversuch die ungefähre Ketonmenge festgestellt hatte, mit 12 g *Girard*-Reagens T in einem Gemisch von 12 g Eisessig, 100 cm³ Äthylalkohol und 70 cm³ Methylalkohol 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eingiessen in 1,5 Liter Eiswasser, das 92 cm³ 2-n. Natronlauge ($\frac{9}{10}$ der zur Neutralisation nötigen Menge) enthielt, wurden nach mehrmaligem

¹⁾ Linalool und Linalyl-acetat befanden sich in diesen Nachläufen also nur noch in geringen Bruchteilen, die infolge Überhitzung erst mit den höheren Fraktionen überdestillierten.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

³⁾ Die Gruppentrennung wurde in einer früheren Mitteilung [*Helv.* **25**, 1578 (1942)] bereits kurz skizziert.

Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Wasser 287 g nicht reagierende Anteile zurückgewonnen. Die wässrige Lösung lieferte beim Ansäuern bis zur schwach kongosauren Reaktion 6,6 g und bei stärkerem Ansäuern weitere 0,7 g carbonylhaltige Rohsubstanz¹⁾.

Die 287 g aldehyd- und ketonfreies Öl wurden zweimal mit 90 bzw. 50 g Phthalsäure-anhydrid (die nötige Menge wurde in einem Vorversuch ermittelt) ohne Lösungsmittel am kochenden Wasserbad behandelt, um die freien primären und sekundären Alkohole zu entfernen. Man erhielt 80 g rohe Phthalestersäuren (phthalsäurehaltig), die durch Kochen mit einer Lösung von 100 g Kalilauge in 600 cm³ Methylalkohol und 60 cm³ Wasser verseift wurden. Weitere zweimalige Behandlung des nicht in Reaktion getretenen Öls mit Phthalsäure-anhydrid bei 120—130° lieferte noch ca. 10 g rohe Phthalestersäuren, die ebenfalls verseift wurden. Wir erhielten folgende Fraktionen primärer und sekundärer Alkohole:

von der Behandlung bei 100°:

1. 100—110° (11 mm) 2,4 g; 2. 110—120° 4,7 g; 3. 70—100° (0,2 mm) 1,75 g; 4. 100—110° 10,9 g; 5. 110—120° 3,9 g; Rückstand ca. 7 g

von der Behandlung bei 130°:

1. 110—140° (10 mm) 1,1 g; 2. 100—130° (0,2 mm) 2,8 g; Rückstand 0,8 g.

260 g Öl hatten mit Phthalsäure-anhydrid nicht reagiert. Zur Entfernung noch gelösten Phthalsäure-anhydrids wurde mehrmals mit mässigen Mengen Wasser unter öfterm Umschütteln erhitzt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Bei der fraktionierten Destillation erhielt man:

1. 90—100° (10 mm) 2,8 g; 2. 100—105° 33,0 g; 3. 105—110° 2,7 g; 4. 110—115° 57,0 g; 5. 115—120° 54,3 g; 6. 120—130° 26,4 g; 7. 90—100° (0,5 mm) 16,1 g; 8. 95—105° (0,2 mm) 16,2 g; 9. 105—115° 8,0 g; 10. 115—150° 3,0 g; Rückstand 35,0 g.

Die tiefern Fraktionen 1—5 enthielten keinen aktiven Wasserstoff, wohl aber die höheren 6—9. Diese letztern Fraktionen wurden deshalb zur Abtrennung der tertiären Alkohole durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Borsäure-triäthylester auf 140—150° behandelt. Von den Fraktionen 6 und 7 (zusammen 42,5 g) wurden dabei 34,8 g, von den Fraktionen 8 und 9 (zusammen 24,2 g) 9,1 g nicht in Reaktion getretener Teile zurückgewonnen. Zur Verseifung der gebildeten Borsäure-ester genügte bei den Fraktionen 6 und 7 wässriges Alkali, bei 8 und 9 war dagegen alkoholische Lauge nötig. Das so gereinigte Gemisch der freien tertiären Alkohole aus 6 und 7 betrug 3,2 g vom Sdp. 95—150° (0,15 mm), die Fraktionen 8—9 lieferten 12 g vom Sdp. 100—110° (0,05 mm). Die nunmehr vollständig alkoholfreien Fraktionen 6—9 (44 g), sowie die tiefern Fraktionen 2—5, die überhaupt keine tertiären freien Alkohole enthalten hatten (191 g), wurden darauf verseift und die gebildeten Alkohole und Säuren untersucht.

II. Esterverseifung nach Abtrennung der Aldehyde, Ketone und freien Alkohole.

Untersuchung der bei der Verseifung gebildeten Säuren.

a) Fraktion 2, Sdp. 100—105° (10 mm).

Die 33 g betragende Ölmenge wurde durch 5ständiges Kochen mit 30 g Kalilauge in 200 cm³ Methylalkohol verseift. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Versetzen mit Wasser ätherte man aus und wusch mit Wasser nach.

Die neutralen Teile ergaben bei der Destillation (10 mm): 1. 85—90° 10,4 g; 2. 90 bis 110° 13,1 g.

Beide Fraktionen wurden zusammen mit 40 g Borsäure-triäthylester bei 140—150° behandelt und die gebildeten Borsäure-ester zusammen mit denjenigen aus den folgenden Fraktionen b) 3, 4 und 5 (s. diese) verarbeitet. Mit Borsäure-ester nicht reagierende Teile 4,1 g.

¹⁾ Über die Ketone und Aldehyde wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Saure Teile: Aus der alkalischen Verseifungslösung wurde der Methylalkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben. Nach Ansäuern und Extrahieren erhielt man bei der fraktionierten Destillation:

1. 95—100° (714 mm) 2,2 g; 2. 110—107° 4,0 g; 3. 90—100° (10 mm) 0,3 g.

Fraktion 1 besteht aus wässriger Essigsäure.

Fraktion 3: 0,23 g wurden mit 1,4 cm³ n. Natronlauge neutralisiert und die Lösung zu einer alkoholischen Lösung von 0,3 g S-Benzyl-thioharnstoffchlorid gefügt. Das allmählich ausfallende Derivat wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der annähernde konstante Smp. 158—159° erreicht. Nach der Analyse konnte das Derivat von einem Gemisch einer gesättigten und einer ungesättigten Säure C₅ vorliegen.

3,707 mg Subst. gaben 8,10 mg CO₂ und 2,39 mg H₂O

2,577 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (21°, 720 mm)

C₁₄H₂₂O₂N₂S (aus C₈H₁₂O₂) Ber. C 59,55 H 7,85 N 9,92%

C₁₄H₂₀O₂N₂S (aus C₈H₁₀O₂) Ber. „ 59,96 „ 7,19 „ 9,99%

Gef. „ 59,63 „ 7,21 „ 10,03%

b) Fraktionen 3, 4 und 5, Sdp. 105—120° (10 mm).

Die 114 g Öl wurden mit 75 g Kalilauge in 650 cm³ Methylalkohol verseift und wie oben in sauer und neutral getrennt. Das Neutrale (103,8 g) wurde mit 80 g Borsäure-triäthylester behandelt. Bei der Destillation der mit Borat nicht reagierenden Anteile gehen oft gegen Schluss etwas der hochsiedenden Borsäure-ester mit über, deshalb wurden diese Anteile ein zweites Mal in einem Aufsatzkolben destilliert. Nach Auswaschen mit Natronlauge und Wasser (zur Entfernung des Reagens) ergaben die nicht in Reaktion getretenen Anteile bei der Destillation im Aufsatzkolben.

1. 115—120° (10 mm) 1,2 g; 2. 120—125° 54,6 g; 3. 125—130° 4,6 g; Rückstand 0,8 g.

Fraktion 2 besteht aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff. Eine Analysenfraktion Sdp. 119—121° (10 mm) zeigte C 88,19, H 11,75% (Ber. C₁₅H₂₄ C 88,2, H 11,8%).

Die erhaltenen Borsäure-ester wurden zusammen mit denjenigen aus Fraktion 2 vom Sdp. 100—105° (10 mm) (s. oben unter a) verseift und die gebildeten Alkohole (primär, sekundär und tertiär) mit Wasserdampf abgeblasen. Ihre Menge betrug 55,7 g und bei der Destillation erhielt man:

1. 80—90° (10 mm) 5 g; 2. 90—100° 13 g; 3. 100—105° 4 g; 4. 105—115° 33,7 g.

Saure Teile: 1. 85—95° (400 mm) 12,4 g; 2. 95—100° 2,1 g; 3. 60—70° (11 mm) 0,3 g; 4. 70—98° 0,2 g; 5. 98—105° 1,1 g; 6. 105° (11 mm) bis 150° (0,1 mm) 0,6 g.

Aus Fraktion 5 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 98—101° (11 mm) herausdestilliert (0,8 g). α_D = 0. Äquiv.-Gew. gef. 120,8 (ber. C₆H₁₂O₂ 114).

Benzyl-thiuroniumsalz. 0,12 g Säure wurde mit 2-n. Natronlauge titriert und in eine heisse alkoholische Lösung von 0,26 g Benzyl-thioharnstoffchlorid eingetragen. Die sofort ausfallenden Krystalle zeigten den Smp. 152—153°, bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sank er auf 148—149°. Sie erwiesen sich nach Analyse als das Derivat einer Capronsäure.

4,104 mg Subst. gaben 8,99 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O

4,308 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

C₁₄H₂₂O₂N₂S (aus C₆H₁₂O₂) Ber. C 59,55 H 7,85 N 9,92%

Gef. „ 59,78 „ 7,77 „ 9,83%

c) Fraktionen 6, 7, 8 und 9, Sdp. 75—110° (0,1 mm).

Die 43,9 g Öl wurden wie oben mit alkoholischer Kalilauge verseift und in sauer und neutral getrennt. Die neutralen Teile wurden mit Borsäure-triäthylester behandelt. Die mit diesem Reagens nicht reagierenden Anteile ergaben:

1. 110—125° (10 mm) 0,9 g; 2. 94—104° (0,5 mm) 25,4 g; 3. 95—105° (0,25 mm) 8,0 g; 4. 105—120° 2,2 g.

Diese Anteile wiesen durchwegs einen faden Geruch auf und bestanden nach der Analyse fast ganz aus Kohlenwasserstoffen. Die erhaltenen Borsäure-ester ergaben nach der Verseifung 5 g roher Alkohole:

1. 90—100° (11 mm) 1,1 g; 2. 100—110° 0,3 g; 3. 110—125° 1,1 g; 4. 125—150° 0,7 g; 5. 110—150° (0,2 mm) 1,7 g; Rückstand 3 g.

Saure Teile: Die 3,6 g Rohsäuren ergaben nach zweimaliger fraktionierter Destillation (Widmer-Kolben):

1. 80—100° (400 mm) 0,8 g; 2. 40—50° (10 mm) 0,2 g; 3. 70—80° 0,55 g; 4. 80 bis 100° 0,05 g; 5. 100—110° 0,4 g; 6. 110—130° 0,1 g; 7. 80—120° (0,2 mm) 0,6 g.

Aus Fraktion 2 wurde das Thiuroniumsalz der Essigsäure gewonnen. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol 146—147°.

4,102 mg Subst. gaben 8,00 mg CO₂ und 2,34 mg H₂O
 $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (aus $C_2H_4O_2$) Ber. C 53,07 H 6,24%
 Gef. „ 53,22 „ 6,38%

Von Fraktion 3 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 75—77° (10 mm) herausdestilliert, die aus optisch aktiver Valeriansäure (Methyl-äthyl-essigsäure) bestand. $\alpha_D = +11^\circ$.

4,315 mg Subst. gaben 9,39 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O
 $C_5H_{10}O_2$ Ber. C 58,80 H 9,37% Äquiv.-Gew. 102
 Gef. „ 59,39 „ 10,11% „ 102,8

Thiuroniumsalz. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 147—48°.

4,174 mg Subst. gaben 8,94 mg CO₂ und 2,77 mg H₂O
 3,903 mg Subst. gaben 0,351 cm³ N₂ (20°, 728 mm)
 $C_{13}H_{20}O_2N_2S$ Ber. C 58,20 H 7,52 N 10,44%
 Gef. „ 58,45 „ 7,43 „ 10,03%

$[\alpha]_D = +3,6^\circ$ (c = 8,7) in Methylalkohol

Fraktion 5 bestand in der Hauptsache aus einer Heptylsäure. Thiuroniumsalz Smp. 153°.

4,200 mg Subst. gaben 9,34 mg CO₂ und 3,03 mg H₂O
 3,158 mg Subst. gaben 0,279 cm³ N₂ (23°, 728 mm)
 $C_{15}H_{24}O_2N_2S$ Ber. C 60,77 H 8,16 N 9,45%
 (aus $C_7H_{14}O_2$) Gef. „ 60,69 „ 8,07 „ 9,76%

Aus Fraktion 7 konnten feste Teile abfiltriert werden. Nach Streichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther wurden Blättchen vom Smp. 121° erhalten, die sich auf Grund der Mischprobe als Benzoesäure erwiesen. Die flüssigen Anteile dieser Fraktion riechen lactonartig. Durch Ausschütteln mit eisgekühlter Sodalösung konnte noch etwas Benzoesäure neben wenig öligen sauren Anteilen abgetrennt werden.

III. Untersuchung der bei der Esterverseifung gewonnenen Alkohole.

Die nach der Boratmethode abgetrennten Alkohole (primär, sekundär und tertiär), die sich bei der Verseifung der Fraktionen 2—9 vom Sdp. 100° (10 mm) bis 110° (0,1 mm) gebildet hatten und deren Menge zusammen 60,7 g betrug, ergaben nach weiterer zweimaliger sorgfältiger Destillation:

1. 65—70° (10 mm) 0,6 g; 2. 70—85° 0,25 g; 3. 85—90° 9,4 g; 4. 90—104° 12,3 g; 5. 104—112° 31,8 g; 6. 112—125° 1,2 g; 7. 125—150° 0,7 g; 8. 110—130° (0,2 mm) 3,3 g.

Aus Fraktion 1 vom Sdp. 65—70° (10 mm) wurde mit ätherischer Cyansäurelösung ein Allophanester erhalten, der nach Reinigung aus Essigester-Cyclohexan bei 160—161° schmolz und sich nach Mischprobe als das Derivat von n-Hexylalkohol erwies.

4,161 mg Subst. gaben 7,80 mg CO₂ und 3,22 mg H₂O
 $C_8H_{16}O_3N_2$ (aus $C_6H_{14}O$) Ber. C 51,04 H 8,57%
 Gef. „ 51,16 „ 8,66%

Diese Fraktion enthielt neben dem Hexanol noch geringe Mengen eines niedrigeren Homologen, denn aus der Mutterlauge wurde ein bei 148—150° schmelzendes Präparat gewonnen, das nach den Analysenwerten (C 50,51, H 8,55%) auf ein Gemisch der Allophanester von Hexylalkohol und ca. 20% Amylalkohol hinwies.

Die Fraktionen 2 und 3 vom Sdp. 70—90° (11 mm) bestanden in der Hauptsache aus Linalool. Geringe Mengen primärer Alkohole wurden durch Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid in Benzol abgetrennt. Von den reagierenden Anteile wurden 7,4 g einer aus *l*-Linalool bestehenden Fraktion vom Sdp. 84—85° (11 mm) erhalten.

$$d_4^{20} = 0,8702; n_D^{20} = 1,4616; \alpha_D = -16,8^\circ$$

Phenylurethan. 1 g dieser Fraktion wurde mit 0,8 g Phenylisocyanat 3 Wochen unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Abblasen der flüchtigen Anteile mit Wasserdampf wurde der Rückstand ausgeäthert, von Diphenylharnstoff abfiltriert und der Rückstand des Ätherextraktes mit viel Petroläther ausgekocht. Der dicke Petrolätherrückstand wurde aus Methylalkohol und etwas Wasser umkrystallisiert und 0,5 g Krystalle vom Smp. 60—61° erhalten. Nach viermaligem Umkrystallisieren wurde der Smp. 61—62° erreicht. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von Linalyl-phenylurethan zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

$$\begin{array}{l} 3,700 \text{ mg Subst. gaben } 10,162 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,734 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N (aus C}_{10}\text{H}_{18}\text{O)} \quad \text{Ber. C } 74,69 \quad \text{H } 8,48\% \\ \text{Gef. } \text{,, } 74,95 \quad \text{,, } 8,27\% \end{array}$$

Die Fraktionen 4—8 enthielten grosse Mengen Geraniol. Die Hauptfraktion 5 ergab ein nach Reinigung aus Essigester-Pentan bei 115—116° schmelzendes Allophanat, das mit einem bei 117—118° schmelzenden Präparat von Geranyl-allophanat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

$$\begin{array}{l} 4,078 \text{ mg Subst. gaben } 8,98 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,11 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2 \text{ (aus C}_{10}\text{H}_{18}\text{O)} \quad \text{Ber. C } 59,98 \quad \text{H } 8,39\% \\ \text{Gef. } \text{,, } 60,09 \quad \text{,, } 8,53\% \end{array}$$

Das gesamte Material der Fraktionen 4—8 (49,3 g) wurde zur Abtrennung der primären Alkohole mit 278 g Phthalsäure-anhydrid in 65 cm³ absolutem Benzol 5 Stunden am Wasserbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Die erhaltenen primären Alkohole ergaben bei der Destillation:

1. 98—102° (11 mm) 7,7 g; 2. 102—108° 8,6 g; 3. 108—115° 20,0 g; 4. 115—130° 1,3 g; 5. 130° (11 mm) bis 125° (0,2 mm) 2,0 g.

Aus Fraktion 1 wurde Lavandulol als Allophanat isoliert¹⁾. Die Fraktionen 2 und 3 sind stark geraniolhaltig und wurden deshalb mit dem 4- bis 5fachen Gewicht frisch getrocknetem und pulverisiertem Calciumchlorid in einem angewärmten Mörser verrieben und 3mal 24 Stunden in einem schwach evakuierten Exsikkator stehen gelassen. Die nicht reagierenden Anteile werden durch kaltes Digerieren mit Petroläther ausgezogen. Die Calciumchloridverbindung wurde mit Wasser zersetzt und daraus reines Geraniol erhalten, aus Fraktion 2 0,7 g, aus Fraktion 3 11,8 g. Sdp. 115—116° (14 mm).

$$d_4^{25} = 0,8770; n_D^{25} = 1,4730; M_D \text{ Ber. C}_{10}\text{H}_{18}\text{O } \sqrt{2} \text{ 48,97 Gef. 49,30}$$

3,5-Dinitro-benzoat: Das Rohprodukt wurde mit Petroläther mehrmals ausgekocht, um von etwas Schmierern abzutrennen. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther 60—61°. Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von Geranyl-dinitro-benzoat gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die mit Calciumchlorid nicht reagierenden Anteile beider Fraktionen ergaben:

1. 98—104° (11 mm) 3,7 g; 2. 104—108° 4,7 g; 3. 108—112° 3,7 g.

¹⁾ Helv. 25, 1579 (1942).

Die Fraktion 2 enthielt Nerol, das als Diphenylurethan nachgewiesen wurde. 1 g Öl wurde mit 2 g Diphenylharnstoffchlorid und 1,5 g Pyridin 4 Stunden am Wasserbad erwärmt, die flüchtigen Teile mit Wasserdampf abgeblasen (zuletzt geht Diphenylamin über) und der Rückstand aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzin bei -20° umkrystallisiert. Nach 2 Wochen wurden 0,7 g Krystalle vom Smp. $55-62^{\circ}$ erhalten. Nerol-Präparate, von denen das Geraniol mit Hilfe der Calciumchloridverbindung abgetrennt wurde, enthalten erfahrungsgemäss immer noch 25–30% Geraniol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Urethans aus Methylalkohol erhielt man in der Tat reines Geranyl-diphenylurethan vom Smp. $80-81^{\circ}$. Das viel leichter lösliche Derivat des Nerols wurde durch systematisches Verarbeiten der Mutterlaugen gewonnen. Wir konnten auf diese Weise ein annähernd konstant bei $55-62^{\circ}$ schmelzendes Präparat herauskrystallisieren, das aus ziemlich reinem Neryl-diphenylurethan bestehen muss.

3,794 mg Subst. gaben 11,03 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O
 $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ (aus $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) Ber. C 79,05 H 7,80%
 Gef. „ 79,34 „ 7,96%

Die Fraktion 2 enthielt ausserdem *d*-Citronellol. Zum Nachweis wurden 3,7 g mit 5,7 g Phthalsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° erhitzt¹⁾. Das aus dem Geraniol und Nerol abgespaltene Wasser liess man durch ein gebogenes Glasrohr abdestillieren. Die gebildete Phthalestersäure wurde auf die übliche Weise von den Neutralteilen (Kohlenwasserstoffe aus Geraniol und Nerol) abgetrennt und verseift.

Von dem gewonnenen Alkohol trennte man etwas Vorlauf vom Sdp. $100-104^{\circ}$ ab, die Hauptmenge (0,3 g) siedete bei $104-105^{\circ}$ (11 mm); $d_4^{20} = 0,8528$.

Allophanat: Das gallertige Rohprodukt ergab nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei $105-106^{\circ}$ schmelzende, leicht verfäulende Nadeln. $[\alpha]_D = +2,50$ in Methylalkohol ($c = 28$)²⁾. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat aus *d*-Citronellol ($\alpha_D = +3,60^{\circ}$) vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

3,725 mg Subst. gaben 8,109 mg CO_2 und 3,040 mg H_2O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ (aus $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$) Ber. C 59,48 H 9,15%
 Gef. „ 59,41 „ 9,13%

Der Vorlauf gab dagegen ein Allophanat vom Smp. $80-82^{\circ}$, das aus einem Gemisch der Derivate von Citronellol und Lavandulol zu bestehen schien.

B. Verarbeitung von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl.

I. Gruppentrennung.

38,5 kg des gleichen französischen Lavendelöls wurden direkt im Vakuum destilliert und die 5,4 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufe abgetrennt³⁾. Für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurde die Hälfte davon = 2,7 kg (entsprechend 19,25 kg Ausgangsöl) verwendet⁴⁾.

¹⁾ Diese von Tiemann und Schmidt B. 29, 921 (1896) angegebene Methode eignet sich zum Citronellol-Nachweis viel besser als diejenige von Walbaum und Stephan, B. 33, 2307 (1900), nach der Geraniol und Nerol durch Ameisensäure zerstört werden. Ein Teil des Geraniols geht nämlich unter diesen Bedingungen in Cyclogeraniol über, das nachher im Citronellol als Verunreinigung auftritt und dessen Nachweis je nach seiner Menge erschweren oder verunmöglichen kann.

²⁾ Nach beim Lavandulol (l. c.) gemachten Erfahrungen wird beim Verwandeln ins Allophanat die Drehungsrichtung nicht umgekehrt. Wir dürfen also annehmen, dass auch das im Lavendelöl enthaltene Citronellol *d*-Form besitzt.

³⁾ Diese Destillation wurde in der Fabrik Firmenich & Cie in Genf ausgeführt.

⁴⁾ Die andere Hälfte war bereits früher verarbeitet worden, s. Helv. 25, 1581 (1942). In jener Mitt. ist ein Irrtum unterlaufen. Alle Angaben S. 1581 (und ebenso S. 1585) von Linie 3 an beziehen sich nur auf die Hälfte = 2,7 kg der Nachläufe. Damit erhöht sich die Ausbeute an Lavandulol auf das Doppelte.

Bei der Behandlung mit *Girard*-Reagens T in 5 Portionen erhielten wir 49,8 g Rohketone. Darauf wurden die freien primären und sekundären Alkohole durch Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid zuerst bei 100° (erhalten 105,1 g Alkohole) und darauf bei 120—130° (erhalten 26,9 g) abgetrennt. Das nach Behandlung mit *Girard*-Reagens und Phthalsäure-anhydrid zurückbleibende Öl ergab bei der fraktionierten Destillation:

1. 90—105° (10 mm) 114,5 g; 2. 105—112° 265 g; 3. 112—125° 342 g; 4. 80—95° (0,2 mm) 101,5 g; 5. 95—110° 45,0 g; 6. 110—135° 27,0 g; Rückstände 17,2 g; Total 2097,5 g.

Es wurden nur die Fraktionen 3—6 näher untersucht. Die freien, tertiären Alkohole wurden mit Borsäure-triäthylester ausgezogen. Die auf diese Weise erhaltenen verschiedenen Anteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Frakt.	Freie tertiäre Alkohole	Mit Borat nicht reagierend
3	3a) 6,6 g v. Sdp. 90–150° (0,3 mm)	3b) 304 g v. Sdp. 112–125° (10 mm)
4	4a) 8,2 g „ 90–105° (0,05 mm)	4b) 88 g „ 80–90° (0,1 mm)
5	5a) 20,5 g „ 100–110° (0,1 mm)	5b) 20,2 g „ 85–100° (0,03 mm)
6	6a) 7,2 g „ 95–105° (0,05 mm)	6b) 17 g „ 110–140° (0,03 mm)

Die freien tertiären Alkohole der Fraktionen 4—6 (als 4a bis 6a bezeichnet, zusammen 35,7 g) bestehen in der Hauptsache aus Sesquiterpenalkoholen¹⁾. Die nach der Borat-Behandlung verbleibenden Anteile 3b bis 6b wurden verseift, in saure und neutrale Teile geschieden und aus den letztern die in Freiheit gesetzten Alkohole zuerst mit Phthalsäure-anhydrid (primär und sekundär) und darauf mit Borsäure-triäthylester (tertiär) abgetrennt. Es blieben schliesslich aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende Neutralteile zurück. Über die verschiedenen Anteile siehe Tabelle 2.

Tabelle 2.

Frakt.	Säuren und Lactone aus Verseifung	Primäre und sekund. Alkohole v. Verseifung	Tertiäre Alk. v. Verseifung	Kohlenwasserstoffe u. Oxyde
3b	3c) 51,1 g	3d) 87,1 g	3e) 9,0 g	3f) 92,6 g
4b	4c) 7 g	4d) 6,7 g	4e) 10 g	4f) 58,8 g
5b	5c) 3,7 g	5d) 4,6 g	5e) 0,85 g	5f) 5,8 g
6b	6c) 3 g	6d) 1,8 g	6e) 1,6 g	6f) 6,8 g

II. Freie primäre Monoterpenalkohole.

Die wässrig-alkalischen Lösungen der phthalestersäuren Salze lösen immer beträchtliche Mengen Neutralsubstanzen. Deshalb wurden die bei 100° und hernach bei 120—130° mit Phthalsäure-anhydrid ausgezogenen Alkohole (zusammen 132 g) einer nochmaligen Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid, wiederum zuerst bei 100° und hernach noch bei 120° unterzogen. Die bei dieser Nachbehandlung nicht in Reaktion getretenen Teile bestanden zum grössten Teil aus *l*-Linalool, das nach Reinigung über den Borester in reiner Form erhalten werden konnte: Sdp. 81—82° (12 mm); $d_4^{20} = 0,8688$; $\alpha_D = -15,20^\circ$. Die aus den Phthalestersäuren regenerierten primären und sekundären Alkohole ergaben nach wiederholtem Fraktionieren:

¹⁾ Darüber siehe eine spätere Mitteilung.

α) von der Behandlung bei 100°: 1. 90—100 (12 mm) 12,6 g; 2. 100—105° 18,3 g; 3. 105—110° 17,6 g; 4) 110—112° 9,9 g; 5. 112—130° 4,0 g; 6. 95—125° (0,1 mm) 11,6 g; 7. 125—150° 7,8 g; Rückstand 1,0 g;

β) von der Behandlung bei 120—130°: 1. 100—130° (12 mm) 3,7 g; 2. 90—150° (0,1 mm) 2,8 g.

Die Fraktionen 1—4 von α) (primäre Monoterpenalkohole) ergeben bei weiterem zweimaligem Durchfraktionieren bei 12 mm:

1a. 93—100° 8,1 g; 2a. 100—105° 12,5 g; 3a. 105—110° 19,0 g; 4a. 110—112° 18,1 g.

Aus den Fraktionen 1a und 2a krystallisierten mehrere Gramm *d*-Borneol aus, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 203—204° schmolz¹⁾.

Aus den Fraktionen 3a und 4a wurde durch Behandlung mit Calciumchlorid 22,1 g reines Geraniol gewonnen; $d_4^{20} = 0,8808$; $n_D^{20} = 1,4760$.

Die mit Calciumchlorid nicht reagierenden Teile wurden in folgende Fraktionen zerlegt:

1b. 98—103° (11 mm) 4,8 g; 2b. 103—107° 5,7 g; 3b. 107—110° 4,3 g.

Aus Fraktion 1b krystallisierte wiederum Borneol aus. Fraktion 2b enthielt Nerol. Es wurde durch das Diphenylurethan vom Smp. 55—62° und Mischprobe mit dem bei der Verarbeitung A bei der Esterverseifung erhaltenen Präparat identifiziert.

Zur Prüfung auf Citronellol wurden 3,3 g der gleichen Fraktion $\frac{1}{4}$ Stunde mit Phthalsäure-anhydrid auf 200° erhitzt. Es wurden 0,4 g Alkohol aus der Phthalestersäure zurückgewonnen, der jedoch zum grössten Teil krystallisierte und sich wiederum als Borneol erwies. Der Citronellol-Nachweis (wie auch derjenige des Lavandulols) wird durch die Anwesenheit des Borneols sehr erschwert.

Die Fraktionen 6 und 7 mussten die freien primären Sesquiterpenalkohole enthalten²⁾.

Fraktion 5. Da die Menge dieser zwischen den Mono- und Sesquiterpenalkoholen liegenden Fraktion nur 4 g betrug, wurde sie zusammen mit einer entsprechenden Fraktion von der Aufarbeitung der zweiten Portion Lavendelölnachläufe (2,7 kg) vereinigt und gemeinsam untersucht. Nach viermaliger Fraktionierung im Widmer-Kolben bei 0,03 mm erhielt man

1. 59—60° 0,70 g; 2. 60—63° 1,27 g; 3. 63—70° 2,15 g; 4. 70—78° 2,48 g; 80—85° 1,06 g; 6. 85—95° 0,47 g; 7. 95—105° 2,24 g.

Sämtliche Fraktionen wurden ins Allophanat übergeführt. Die Fraktionen 1—3 ergaben alle das bei 115—116° schmelzende Geranyl-allophanat. Fraktion 4 (Hauptmenge Sdp. 75°) lieferte 1,9 g schwer lösliche Krystalle vom Rohschmelzpunkt 170—172°. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Cyclohexan bzw. Essigester wurde der konstante Smp. 184—185° erreicht.

3,719 mg Subst. gaben 8,342 mg CO₂ und 2,314 mg H₂O

C₁₂H₁₆O₃N₂ (aus C₁₀H₁₄O) Ber. C 61,00 H 6,83%

Gef. „ 61,21 „ 6,96%

Das Allophanat ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem entsprechenden Derivat von Cuminalkohol.

Spaltung des Allophanats. 0,75 g Produkt vom höchsten Schmelzpunkt wurden mit 5 cm³ 2-n. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbad erwärmt, der regenerierte Alkohol in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und destilliert. Man erhielt 0,4 g Alkohol vom Sdp. 124° (13 mm).

$d_4^{14} = 0,9796$ $n_D^{14} = 1,5183$ M_D Ber. für C₁₀H₁₄O $\bar{3}$ 46,30 Gef. 46,48

¹⁾ Siehe darüber auch Helv. 25, 1585 (1942).

²⁾ Vgl. darüber eine spätere Mitteilung.

3, 5-Dinitro-benzoat. Der nach der Pyridinmethode erhaltene Ester schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Petroläther konstant bei 96°.

3,920 mg Subst. gaben 8,506 mg CO₂ und 1,599 mg H₂O

C₁₇H₁₆O₆N₂ (aus C₁₀H₁₄O) Ber. C 59,30 H 4,68%

Gef. „ 59,22 „ 4,56%

Das Dinitro-benzoat erwies sich mit dem entsprechenden Derivat aus Cuminalkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch.

Aus den Fraktionen 5—7 waren keine einheitlichen Allophanate erhältlich.

Anhang. Cuminalkohol.

a) Cuminalkohol aus Cuminol. Cuminol¹⁾ wurde nach der Methode von *Meerwein* mit Aluminiumisopropylat reduziert. 3 g des rohen Alkohols behandelte man in der üblichen Weise mit Phthalsäure-anhydrid. Der so gereinigte Cuminalkohol destillierte bei 121—124° (12 mm). Das Allophanat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 184—185°²⁾.

3,931 mg Subst. gaben 8,785 mg CO₂ und 2,422 mg H₂O

C₁₂H₁₆O₃N₂ (aus C₁₀H₁₄O) Ber. C 61,00 H 6,83%

Gef. „ 60,99 „ 6,89%

Das 3,5-Dinitro-benzoat schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 95—96°³⁾. Das Phenylurethan wurde aus 0,2 g Cuminalkohol und 0,16 g Phenylisocyanat durch Stehenlassen unter Wasserausschluss hergestellt. Zur Entfernung nicht in Reaktion getretener Bestandteile wurde mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz nach dreimaliger Reinigung konstant bei 55°⁴⁾.

b) Totalsynthese des Cuminalkohols⁵⁾. 24 g aus Isopropylbromid und Benzol nach *Friedel-Crafts* hergestelltes Cumol vom Sdp. 153° wurden nach den Angaben von *Jacobsen*⁶⁾ bromiert. Dabei soll nur das p-Isomere entstehen, denn bei der Oxydation wird reine p-Brom-benzoesäure erhalten. Es wurde 28,2 g p-Bromcumol vom Sdp. 100 bis 102° (18 mm) erhalten. Die *Grignard*'sche Verbindung daraus kochte man während zwei Tagen mit Paraformaldehyd am Rückfluss und arbeitete wie üblich auf. Aus 20 g p-Bromcumol erhielt man bei zweimaliger Destillation 6 g Cuminalkohol vom Sdp. 120—121° (11 mm).

3,884 mg Subst. gaben 11,369 mg CO₂ und 3,330 mg H₂O

C₁₀H₁₄O Ber. C 79,95 H 9,40%

Gef. „ 79,88 „ 9,59%

Das Allophanat schmolz bei 184—185°, das 3,5-Dinitro-benzoat bei 95—96°. Beide Produkte gaben mit den entsprechenden Derivaten des Cuminalkohols aus Cuminol und demjenigen aus Lavendelöl bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigungen.

III. Über die bei der Verseifung gewonnenen Säuren und Lactone.

Von den sauren Teilen 3c (Tabelle 2, Seite 670) bestanden 45 g aus wässriger Essigsäure. Die höher siedenden Anteile wurden mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt, wobei unverseifbare Lactone ungelöst blieben. Die aus der Sodalösung regenerierten Säuren bildeten ein kontinuierlich von 60° (11 mm) bis 130° (0,1 mm) siedendes Gemisch.

¹⁾ Bezogen von der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf.

²⁾ *Mastiagli*, Ann. chim. [11] **10**, 281 (1938) gibt dagegen für das Allophanat den Smp. 201° an.

³⁾ *R. G. Cooke*, Soc. **1938**, 1825 gibt den Smp. des Dinitro-benzoats zu 107° an.

⁴⁾ Nach *Mastiagli* (l. c.) sowie *Cooke* (l. c.) Schmelzpunkt des Phenylurethans = 62°.

⁵⁾ Die gleiche Synthese ist auch von *L. Bert*, Bl. [4] **37**, 1397 (1925) ausgeführt worden, doch gibt dieser Autor für seinen Alkohol keine krystallisierten Derivate an.

⁶⁾ *B.* **12**, 430 (1879).

Eine von 80—100° (11 mm) siedende Fraktion krystallisierte teilweise. Nach Abfiltrieren und Waschen mit gekühltem Petroläther erhielten wir 50 mg Krystalle vom Smp. 62—63°, der beim Umkrystallisieren aus Hexan auf 63—64° stieg. Die Mischprobe mit synthetischer Tiglinsäure ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,956 mg Subst. gaben 8,70 mg CO₂ und 2,84 mg H₂O

C₈H₈O₃ Ber. C 59,98 H 8,05%

Gef. „ 60,02 „ 8,03%

Eine Fraktion vom Sdp. 120—135° (11 mm) enthielt Benzoesäure.

Die Lactonfraktion (roh 0,7 g) enthielt krystallisierte Anteile, die aus Benzol-Cyclohexan gereinigt wurden. Nach Smp. 69—70° und Mischprobe bestanden sie aus Cumarin. Die sauren Teile 4c (Tabelle 2, Seite 670) wurden wie 3c in Lacton und eigentliche Säuren getrennt. Aus den verschiedenen Fraktionen der aus der Sodalösung regenerierten Säuren konnten isoliert werden: Essigsäure, optisch aktive Valeriansäure von $\alpha_D = +12,9^\circ$, als Thiuroniumsalz Smp. 147—148° charakterisiert, n-Capronsäure, als Thiuroniumsalz vom Smp. 154—155° und Anilid vom Smp. 95—96° nachgewiesen; letzteres gab bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Präparat von n-Capronsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine Fraktion vom Sdp. 120—150° (11 mm) ergab ein Thiuroniumsalz vom Smp. 150—151°, das einer ungesättigten Säure C₈ entsprach.

3,709 mg Subst. gaben 8,462 mg CO₂ und 2,384 mg H₂O

C₁₆H₂₄O₂N₂S (aus C₈H₁₄O₂) Ber. C 62,30 H 7,85%

Gef. „ 62,26 „ 7,19%

Der lactonische Anteil (0,5 g) siedete zur Hauptsache bei 85—95° (0,1 mm) und bestand grossenteils aus Cumarin, Smp. 69—70°, das auch als Thiuroniumsalz der Cumarinsäure vom Smp. 93—94° nachgewiesen wurde.

2,817 mg Subst. gaben 6,376 mg CO₂ und 1,406 mg H₂O

C₁₇H₁₈O₃N₂S (aus C₉H₈O₃) Ber. C 61,80 H 5,49%

Gef. „ 61,77 „ 5,59%

Daneben schienen noch geringe Mengen anderer Lactone mit gewürzartigem Geruch anwesend zu sein, die nicht identifiziert werden konnten.

Säuren 5c: Ein bei 125—130° (11 mm) siedender Anteil des Säuregemisches ergab ein Thiuroniumsalz, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 150—151° schmolz.

Die glänzenden Blättchen gaben mit dem Thiuroniumsalz von Pelargonsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,020 mg Subst. gaben 9,26 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O

C₁₇H₂₈O₂N₂S (aus C₉H₁₈O₂) Ber. C 62,92 H 8,69%

Gef. „ 62,86 „ 8,35%

Der Lactonanteil bestand aus Umbelliferon-methyläther. Nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan Smp. 117—118°. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Säuren 6c: Hier konnten Krystalle von Umbelliferon-methyläther direkt aus der ganzen Rohfraktion durch Filtrieren abgetrennt werden. Nach Reinigung (wie oben) Smp. 117—118°.

3,784 mg Subst. gaben 9,479 mg CO₂ und 1,562 mg H₂O

C₁₀H₈O₃ Ber. C 68,16 H 4,58%

Gef. „ 68,31 „ 4,62%

Man trennte wiederum in Lacton und eigentliche Säuren.

Die Hauptfraktion der Säuren vom Sdp. 75—90° (0,1 mm) enthielt eine ungesättigte Säure. 0,4 g davon nahmen bei der Hydrierung mit Platinoxid in Essigester 1 Mol Wasserstoff auf. Die gesättigte Säure (keine Färbung mit Tetranitromethan) siedete bei 130 bis 135° (10 mm). $\alpha_D = +3,4^\circ$. Das Anilid der gesättigten Säure krystallisierte schlecht. Das

Thiuroniumsalz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Smp. 154—155°. Mit dem Thiuroniumsalz der Pelargonsäure tritt eine Schmelzpunkts-erniedrigung ein. Nach der Analyse scheint eine monocyclische Säure C₉ vorzuliegen.

4,207 mg Subst. gaben 9,81 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O
C₁₇H₂₆O₂N₂S (aus C₉H₁₆O₂) Ber. C 63,31 H 8,13%
Gef. „ 63,64 „ 8,11%

Die ursprüngliche unhydrierte Säure entspräche also einer monocyclischen einfach ungesättigten Säure der Formel C₉H₁₄O₂.

Eine höhere Fraktion vom Sdp. 90—120° (0,1 mm) ergab ein in Alkohol schwer lösliches Thiuroniumsalz. Feine verfilzende Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 184—185° schmolzen. Nach der Analyse scheint das Derivat einer Säure C₁₀H₁₂O₂ (z. B. einer Phenylbuttersäure) zu entsprechen.

4,153 mg Subst. gaben 9,99 mg CO₂ und 2,51 mg H₂O
C₁₈H₂₂O₂N₂S (aus C₁₀H₁₂O₂) Ber. C 65,42 H 6,71%
Gef. „ 65,65 „ 6,76%

Mit dem Thiuroniumsalz von Cuminsäure vom Smp. 193—194° trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 4° ein.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. Dr. M. Furter, Dr. H. Gysel, Dr. H. Gubser und W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

81. Untersuchungen über Organextrakte.

(6. Mitteilung¹).

Über die Isolierung von Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther) aus Testes-Extrakten und seine Identität mit „Testriol“

von V. Prelog, L. Ruzicka und F. Steinmann.

(26. III. 44.)

Bei einer Untersuchung von Lipoiden aus Stiertestes isolierten wir neben verschiedenen Steroiden, über welche wir in einer späteren Mitteilung berichten werden, eine durch Alkalien nicht verseifbare Verbindung C₁₉H₄₀O₃ vom Smp. 64°. Die gleiche Verbindung wurde später in kleiner Menge auch aus Schweinetestes-Extrakten erhalten. Sie konnte auf Grund folgender Versuchsergebnisse als Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther I)²) identifiziert werden.

Die in verdünnter Chloroform-Lösung schwach rechtsdrehende Verbindung³) zeigte bei der Bestimmung nach *Zerewitinoff* 2 aktive

¹) 5. Mitt. Helv. **27**, 61 (1944).

²) Über die Konstitution des Chimyl-alkohols vgl. *G. G. Davies, I. M. Heilbron* und *W. M. Owens*, Soc. **1930**, 2542; *B. C. J. G. Knight*, Biochem. J. **24**, 256 (1930); *N. K. Adam*, Soc. **1933**, 164; *W. H. Davies, I. M. Heilbron*, und *W. E. Jones*, Soc. **1933**, 165; **1934**, 1232. Die Synthese der optisch aktiven Verbindung und die Einordnung in die *d*-Reihe führten *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, J. Biol. Chem. **140**, 397 (1941) durch.

³) Das Drehungsvermögen des Chimyl-alkohols ist stark abhängig von der Konzentration; während verdünnte Lösungen in Chloroform rechtsdrehend sind, zeigen konzentrierte Lösungen Linksdrehung. Vgl. darüber *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, l. c.