Zur Kenntniss des Rosenöls;

von

J. Bertram und E. Gildemeister.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co.)

Die ersten ausführlichen Angaben über die Zusammensetzung des Rosenöls verdanken wir Eckart¹⁾, welcher feststellte, dass der Hauptbestandtheil desselben ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ sei, dem der Name Rhodinol beigelegt wurde.

Markownikoff und Reformatzky²⁾ sind der Ansicht, dass der Alkohol des Rosenöls, welchen sie Roseol nennen, die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ besitze.

Barbier³⁾ konnte dagegen bei seinen Arbeiten die Angaben Eckarts durchaus bestätigen.

Besonderes Interesse erregte eine neuere Publikation von Monnet und Barbier⁴⁾, wonach im französischen Geraniumöl beträchtliche Mengen von Rhodinol enthalten sein sollen.

Diese Entdeckung schien uns von grosser praktischer Bedeutung zu sein, da durch dieselbe die Darstellung eines künstlichen Rosenöls aus dem Geraniumöl in nahe Aussicht gestellt wurde. Wir haben uns deshalb veranlasst gesehen, die verschiedenen Geraniumöle des Handels auf einen etwaigen Rhodinolgehalt zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke haben wir die betreffenden Oele zunächst mit alkoholischer Kalilösung behandelt, um die vorhandenen Ester zu verseifen. Sodann wurde mit Wasserdampf destillirt und das ölige Destillat, welches einen angenehmen rosenartigen Geruch besitzt, der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Wir wollen hier nicht näher auf die Einzelheiten eingehen, sondern nur constatiren, dass wir in keinem einzigen Falle einen Körper von den Eigenschaften des Eckart'schen Rhodinols zu isoliren vermochten, wohl aber konnten wir mit aller

¹⁾ Arch. Pharm. **229**, 355.

²⁾ Dies. Journ. [2] **48**, 293.

³⁾ Compt. rend. **117**, 177.

⁴⁾ Das. S. 1092.

Sicherheit den Nachweis führen, dass die Fractionen, welche das Rhodinol enthalten sollten, im Wesentlichen aus Geraniol bestanden, dessen Geruch und Eigenschaften durch eine in geringer Menge vorhandene minzenartig riechende Substanz modificirt war.

Gelegentlich dieser Arbeiten fanden wir bei Durchsicht der einschlägigen Litteratur, dass die Angaben der verschiedenen Autoren über die physikalischen Eigenschaften des Rhodinols (Roseols) in manchen Punkten von einander abweichen.

Der Uebersichtlichkeit wegen stellen wir diese Angaben in nachfolgender Tabelle zusammen:

	Rhodinol (Roseol) aus	Spec. Gew.	Siedep.	Optische Drehung
Eckart	deutschem Rosenöl	0,8837 bei 15°	216° ¹⁾ 110°—120° bei 12 Mm.	÷ 2,8°
	türkischem Rosenöl	0,8804 bei 15° 0,8789 bei 18° 0,8813 bei 12°	216° ¹⁾ 217° ¹⁾ 112°—120° bei 12 Mm.	÷ 2,7° ÷ 2,7°
Markownikoff und Reformatzky	türkischem (bulgar.) Rosenöl	0,87846 b. 20°	224,7° bei 759 Mm.	÷ 3° 20'
Barbier	türkischem Rosenöl	0,8956 bei 0°	126,5° bei 16 Mm.	÷ 2° 37'
Monnet und Barbier	türkischem Rosenöl, französischem Geraniumöl	0,8896 bei 0° 0,8886 bei 0°	124° bei 14 Mm. 124° bei 14 Mm.	÷ 2° 37' ÷ 2° 34'

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, differiren die Angaben der einzelnen Forscher über den Siedepunkt des Rhodinols ganz erheblich. Hierzu muss noch bemerkt werden, dass das Rhodinol nach Eckart nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar ist. Markownikoff und Reformatzky geben dagegen an, das Roseol siede bei gewöhnlichem Luftdruck ohne bemerkbare Zersetzung. Diese Widersprüche waren geeignet, Bedenken zu erregen, wenn man berücksichtigt, dass die Darstellung des Rhodinols bisher ausschliesslich mit Hilfe der fractionirten Destillation ausgeführt worden ist.

Unter diesen Umständen hielten wir eine nochmalige

¹⁾ Nach der Methode von Siwoloboff (Ber. 1886, 795) bestimmt.

Untersuchung des Rosenöles für nothwendig, um über die Eigenschaften des Rhodinols Klarheit zu gewinnen. Wir erlauben uns nachfolgend die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Arbeiten mitzuthemen.

Türkisches (bulgarisches) Rosenöl.

In Arbeit genommen wurde ein Oel aus Kasanlik von 1893er Ernte. Die Trennung des Stearoptens von den flüssigen Antheilen erreicht man am vollkommensten, indem man das Oel mit der dreifachen Menge 70 procent. Alkohols erwärmt, dann im Kältegemisch ausfrieren lässt und filtrirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein hellgelbes Oel von folgenden Eigenschaften zurück: Spec. Gew. 0,8863 bei 15°. Optische Drehung $-2^{\circ} 55'$ bei 100 Mm. Röhrenlänge.

Zur Feststellung der Menge der etwa in dem Oele vorhandenen Ester wurden 2,02 Grm. mit alkoholischem Kali verseift. Verbraucht wurden 0,0364 Grm. KOH, was einem Gehalt von 6,3% des Essigesters eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspricht.

Da dieser geringe Estergehalt vernachlässigt werden konnte, so wurden 100 Grm. des vom Stearopten befreiten Oeles, ohne vorhergehende Verseifung, im Vacuum destillirt. Bei der ersten Destillation, welche unter 11 Mm. Druck bei 100° einsetzte, stieg das Thermometer zum Ende auf 159°. Als Rückstand verblieb eine sesquiterpenartig riechende dickliche Flüssigkeit.

Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fractionen bei einem Druck von 9 Mm. erhalten:

1. 101°—105°. 2. 105°—115°. 3. 115°—145°.

Die zweite Fraction war bei Weitem die grösste, es folgte dann die dritte.

Unter gewöhnlichem Luftdruck siedete das Oel in folgenden Intervallen:

1. 215°—228°. 2. 228°—230°. 3. 230°—233°. 4. 233°—240°.

Hauptfractionen waren 2 und 3. Von einer Zersetzung wie Eckart sie schildert, war nichts zu bemerken, auch blieb im Kolben nur ein geringer Rückstand.

Da die Siedetemperatur der Hauptmenge sowohl im Vacuum wie bei Atmosphärendruck mit der des Geraniols über-

einstimmte, so lag es nahe, auf diesen Alkohol zu prüfen. Die Möglichkeit, ihn von Beimengungen zu trennen und rein darzustellen, ist durch die von Jacobsen¹⁾ beschriebene Chlorcalciumverbindung gegeben. Als die wieder vereinigten Fractionen des Rosenöls in der von Jacobsen angegebenen Weise behandelt wurden, entstand eine feste Verbindung, die nach sorgfältigem Auswaschen mit Aether, durch Zusatz von Wasser ein farbloses Oel von dem eigenthümlichen Geraniolgeruch lieferte.

Der Siedepunkt lag bei 8 Mm. Druck zwischen 106,8° und 107,2°, bei gewöhnlichem Luftdruck (B = 756 Mm.) zwischen 229° und 230°. Optisches Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8817 bei 15°. Der Brechungsindex n_D 1,4771 bei derselben Temperatur. Hieraus ergibt sich unter Zugrundelegung der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ als Molekularrefraction 49,25, während sich mit Zuhülfenahme der Conrady'schen Werthe²⁾ für C₁₀H₁₈O mit 2 Aethylenbindungen 48,79 berechnet. Es lag also Geraniol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften vor.

Um einen Anhalt zur Schätzung der Menge des im Oele vorhandenen Geraniols zu gewinnen, behandelten wir den flüssigen Antheil des türkischen Rosenöls mit Essigsäureanhydrid und bestimmten in dem Producte quantitativ den eingetretenen Acetylrest.

15 Grm. Oel wurden mit 23 Grm. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Hinzufügen von Wasser und nach längerer Digestion auf dem Wasserbade wurde das abgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser und Soda ausgewaschen, darauf getrocknet und mit alkoholischem Kali verseift.

1. 2 Grm. Substanz verbrauchten 0,5264 Grm. KOH.

2. 2,02 Grm. Substanz verbrauchten 0,5348 Grm. KOH.

Dies entspricht 92,1% und 92,6% Geranylacetat.

Hieraus berechnet sich, wenn man den ursprünglich vorhandenen Ester ebenfalls als Geranylacetat annimmt, ein Gehalt

¹⁾ Ann. Chem. 157, 234.

²⁾ Ztschr. f. physikal. Chemie 3, 3.

von 90,4% Geraniol für den flüssigen Bestandtheil des türkischen Rosenöles, vorausgesetzt, dass die zum Schluss zu besprechenden anderen Bestandtheile nicht auch alkoholischer Natur sind.

Vorher hatten wir uns durch einen Versuch mit reinem Geraniol davon überzeugt, dass die Acetylierung quantitativ verläuft.

2,0 Grm. acetyliertes Geraniol verbrauchten 0,5740 Grm. KOH, entsprechend 100,4% $C_{10}H_{17}OCH_3CO$.

2,03 Grm. acetyliertes Geraniol verbrauchten 0,5852 Grm. KOH, entsprechend 100,8% $C_{10}H_{17}OCH_3CO$.

Es mögen hier kurz die physikalischen Constanten des reinen Geranylacetats ihren Platz finden.

Geranylacetat aus reinem Geraniol hat folgende Eigenschaften. Es siedet im Vacuum unter 16 Mm. Druck unzersetzt bei 127,8°—129,2°. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist es nicht unzersetzt destillirbar. Es siedete unter Abspaltung von Essigsäure zwischen 242°—245° bei einem Barometerstand von 764 Mm. Sein spec. Gew. beträgt 0,9174 bei 15°, der Brechungsindex n_D bei 15° 1,4628.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}OCH_3CO$ $\bar{M}^2$:	Gefunden:
M	58,33	58,70°.

Deutsches Rosenöl.

Da das türkische Rosenöl, wie bekannt ist, schon an seinem Herstellungsort häufig mit dem hauptsächlich aus Geraniol bestehenden Palmarosaöl (indisches Geraniumöl von *Andropogon Schoenanthus* L.) verfälscht wird, so mussten wir uns an ganz unzweifelhaft reinem Material die Gewissheit verschaffen, dass Geraniol wirklich zu den Bestandtheilen des Rosenöles gehört. Als solches stand uns ein Quantum selbst destillirten deutschen Rosenöls 1893er Ernte zur Verfügung.

Nach Entfernung des Stearoptens, in der bei dem türkischen Oele angegebenen Weise, erhielten wir eine grünlich gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,878 bei 15°¹⁾, welche den polarisirten Lichtstrahl in einem 100 Mm. langen Rohre 0° 42' nach links ablenkte.

¹⁾ Wie sich später herausstellte, war in dem Oele noch etwas Alkohol zugegen.

Um den Gehalt an Estern zu bestimmen, wurden 2,0 Grm. mit alkoholischem Kali verseift. Verbraucht wurden 0,0252 Grm. KOH, was auf Geranylacetat ausgerechnet 4,4% ausmacht.

Bei der Destillation im Vacuum unter einem Druck von 10 Mm. ging, bis auf einen geringen Rückstand, die ganze Menge zwischen 116° und 140° über; bei der nochmaligen Fractionirung wurden zwei Fractionen aufgefangen:

1. 110°—111° bei 9 Mm. Druck.
2. 111°—115° bei 9 Mm. Druck.

Die erste Fraction betrug 88%, die zweite 4%, während 8% als Rückstand zurückblieben.

Ein Theil der Fraction 1 siedete, der Destillation unter Atmosphären-Druck unterworfen, unzersetzt und ohne Rückstand zu hinterlassen, zwischen 228°—232°.

Die Chlorcalciumverbindung entstand leicht und in sehr reichlicher Menge. Das daraus abgeschiedene Geraniol ging zwischen 107,0°—107,6° bei 8 Mm. Druck vollständig über und siedete bei gewöhnlichem Luftdruck ($B = 756$ Mm.) zwischen 229° und 230°. Optisch inactiv besass es ein spec. Gew. von 0,8829 bei 15° und den Brechungsindex n_D 1,4773 bei 15°, woraus sich die Molekularrefraction 49,2 berechnet.

Auffallend ist die grössere Einheitlichkeit des Siedepunktes des deutschen Oeles gegenüber dem türkischen. Allein wenn man bedenkt, in wie primitiver Weise in Bulgarien das Rosenöl gewonnen wird, so dürfte wohl die dort angewandte Destillation über freiem Feuer, und die dadurch bedingte theilweise Verharzung und Zersetzung des Oeles eine genügende Erklärung für den weniger constanten Siedepunkt geben.

Der Umstand, dass der Siedepunkt des deutschen Rosenöls kaum von dem des reinen Geraniols abweicht, zeigt, dass andere Bestandtheile nur in geringer Menge in dem Oele enthalten sein können.

Zum Vergleich des aus den Rosenölen gewonnenen Geraniols mit dem Geraniol anderen Ursprungs, stellten wir uns solches aus Oelen dar, in denen es bereits früher sicher nachgewiesen war.

Geraniol aus Palmarosaöl.

Das Palmarosaöl von *Andropogon Schoenanthus* L., indisches, fälschlich früher auch türkisches Geraniumöl genannt, besteht, wie Jacobsen (l. c.) nachgewiesen hat, zum grössten Theil aus Geraniol. Ausserdem sind aber auch Ester vorhanden.

Für das aus der Chlorkaliumverbindung abgeschiedene Geraniol wurden folgende Constanten gefunden:

Siedepunkt im Vacuum bei 8 Mm. Druck $107,4^{\circ}$ — $108,2^{\circ}$, bei gewöhnlichem Luftdruck ($B = 756$ Mm.) 229° — 230° . Optisches Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8834 bei 15° . n_D 1,4786 bei 15° . Hieraus die Molekularrefraction berechnet = 49,28.

Geraniol aus afrikanischem Geraniumöl.

Das Oel wird aus den Blättern verschiedener Pelargonienarten durch Destillation mit Wasser in Algier gewonnen. In demselben wies Gintl¹⁾ die Gegenwart von Geraniol nach.

Nach dem Verseifen der in dem Oele in ziemlich bedeutender Menge enthaltenen Geranylester, und nach Ueberführung des Geraniols in die Chlorkaliumverbindung und Abscheidung aus derselben, erhielten wir ein Oel, dessen Siedepunkt im Vacuum bei 9 Mm. Druck zwischen 109° — $109,8^{\circ}$ lag. Bei einem Barometerstand von 756 Mm. siedete es von $228,5^{\circ}$ bis $229,5^{\circ}$ und besass ein spec. Gew. von 0,8801 bei 15° . Brechungsindex: n_D 1,4766 bei 15° . Gefundene Molekularrefraction 49,30. Optisch inactiv.

Geraniol aus Citronellöl.

Das Vorkommen von Geraniol im Citronellöl wiesen Schimmel u. Co.²⁾ nach. Ein Verfahren zur Darstellung von Geraniol aus diesem Oel wurde vor einiger Zeit zum Patent angemeldet.

Das durch die Chlorkaliumverbindung gereinigte Geraniol zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt im Vacuum bei 8 Mm. Druck $106,5^{\circ}$ — $107,0^{\circ}$. Bei 756 Mm. Barometerstand Siedep. 229° — 230° . Optisches

¹⁾ J.B. 1879, 941.

²⁾ Bericht von Schimmel u. Co. October 1893.

Drehungsvermögen = 0. Spec. Gew. 0,8826 bei 15°, n_D 1,4766 bei 15°. Molekularrefraction 49,16.

Im Anschluss an die Feststellung der physikalischen Constanten der Geraniole verschiedener Herkunft schien es uns angebracht, einen Körper in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, über dessen Identität mit Geraniol die Meinungen verschiedener Forscher auseinander gehen.

Geraniol aus Linalool.

Barbier¹⁾ machte zuerst darauf aufmerksam, dass bei langdauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool ausser dem Linalylacetat noch der Essigester eines anderen Alkohols entsteht, den er Licarhodol nannte. Bouchardat²⁾ sprach dann die Ansicht aus, dass dieses Licarhodol nichts anderes als Geraniol sei, was Barbier jedoch in einer späteren Abhandlung³⁾ in Abrede stellte, indem er für Licarhodol und Geraniol verschiedene Formeln construirte. Da uns die Bouchardat'sche Annahme als die wahrscheinliche erschien, und wir hoffen durften, mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung die Frage entscheiden zu können, so stellten wir uns den fraglichen Körper auf folgende Weise dar:

1 Kilo Linalool (aus Linaloe-Oel) wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid im Oelbade fünf Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids wurde der gebildete Ester mit alkoholischem Kali verseift, das Produkt zunächst mit Wasserdämpfen destillirt und darauf mit Hülfe eines Kugelaufsatzes fractionirt.

Die niedrigst siedenden Fractionen zeigten die Siedetemperatur der Terpene, dann ging eine ziemliche Menge unverändertes Linalool, und später, bis 240° siedend, ein Oel von geraniolartigem Geruch über. Als Rückstand verblieb ein Theil als dicke, sesquiterpenartig riechende Flüssigkeit.

Nach zweimaligem Fractioniren wurden ca. 100 Grm. eines zwischen 220° und 240° siedenden Oeles gewonnen, welches bei der Behandlung mit Chlorcalcium eine feste Verbindung in ziemlich guter Ausbeute lieferte. Die durch Zersetzung der Chlorcalciumverbindung mit Wasser erhaltene farblose Flüssig-

¹⁾ Compt. rend. 116, 1200.

²⁾ Das. S. 1253.

³⁾ Das. 117, 120.

keit zeigte alle Eigenschaften des Geraniols. Siedepunkt bei 10 Mm. Druck 110° — $111,2^{\circ}$, bei gewöhnlichem Luftdruck ($B = 756$ Mm.) 229° — $230,5^{\circ}$. Optische Drehung = 0. Spec. Gew. bei 15° 0,8830. Brechungsindex bei 15° n_D 1,4786. Hieraus berechnete Molekularrefraction 49,31.

Hierdurch dürfte der Beweis für die Identität des Barbier'schen Licarhodols mit Geraniol erbracht sein.

Zur übersichtlichen Vergleichung der Eigenschaften der aus den verschiedenen Quellen stammenden Geraniöle diene folgende Zusammenstellung:

Geraniol aus	Siedepunkt im Vacuum	Siedep. bei Luftdruck (756 Mm.)	Optisches Drehungs- vermögen	Spec. Gew. bei 15°	n_D bei 15°	Gefundene Molekular- refraction	Berechnete Molekular- refraction
1. Palmarosa-Oel (Andropogon)	$107,4^{\circ}$ — $108,2^{\circ}$ bei 8 Mm.	229° — 230°	inactiv	0,8834	1,4786	49,28	für $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Aethylen- bindungen 48,78.
2. Geranium-Oel (Pelargonium)	109° — $109,5^{\circ}$ bei 9 Mm.	$228,5^{\circ}$ — $229,5^{\circ}$	inactiv	0,8801	1,4766	49,31	
3. Türkisches Rosenöl	$106,8^{\circ}$ — $107,2^{\circ}$ bei 8 Mm.	229° — 230°	inactiv	0,8817	1,4771	49,25	
4. Deutsches Rosenöl	107° — $107,6^{\circ}$ bei 8 Mm.	229° — 230°	inactiv	0,8829	1,4773	49,20	
5. Citronellöl	$106,5^{\circ}$ — 107° bei 8 Mm.	229° — 230°	inactiv	0,8826	1,4766	49,16	
6. Linalool (Licarhodol)	110° — $111,2^{\circ}$ bei 9 Mm.	229° — $230,5^{\circ}$	inactiv	0,8830	1,4786	49,30	

Wie ersichtlich ist, zeigen die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Geraniöle eine so gute Uebereinstimmung, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann. Auffallend sind immerhin die Schwankungen in den specifischen Gewichten der verschiedenen Geraniöle.

Die Erklärung dafür dürfte in der leichten Oxydirbarkeit des Geraniols unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft zu suchen sein, auf welchen Umstand auch Markownikoff und Reformatzky bereits hingewiesen haben.¹⁾

Wie wir feststellen konnten, steigt bei diesem Vorgang das spec. Gew. des Geraniols ganz bedeutend. Geraniol vom

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 299, 302.

spec. Gew. 0,8835 in einer halbgefüllten verschlossenen Flasche aufbewahrt, hatte nach etwa 14 Tagen bis 3 Wochen sein spec. Gew. auf 0,8890 erhöht. Während ferner frisch aus der Chlorcalciumverbindung abgeschiedenes Geraniol mit fuchsin-schweflicher Säure nicht reagirt, zeigt es schon nach kurzem Stehen an der Luft die bekannte Reaction, die in diesem Falle auf die Bildung von Citral zurückzuführen ist. Dieses ist jedoch nicht das einzige Produkt der Oxydation, da durch Citral nur eine Erniedrigung des Siedepunktes stattfinden könnte, während in Wirklichkeit bei der Destillation eines Geraniols, welches der Luft ausgesetzt gewesen war, die zuletzt übergehenden Antheile höher siedeten als der reine Körper.

Es fragt sich nun, wie sich die Litteraturangaben über das chemische Verhalten des Geraniols einerseits, mit dem des Rhodinols andererseits in Einklang bringen lassen.

Entscheidend für die Frage der Zusammensetzung des Alkohols, ob ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ zukommt, ist vor allen Dingen die Zusammensetzung der Produkte, welche durch Einwirkung wasserentziehender Agentien entstehen. Eckart¹⁾ hat zuerst nachgewiesen, dass durch Phosphorsäure dem Rhodinol 1 Mol. Wasser entzogen wird, und dass unter Ringschliessung Dipenten entsteht. Monnet und Barbier²⁾ bestätigten die Bildung von Dipenten, sie gelangten jedoch auf anderem Wege zu diesem Terpen, indem sie durch Einleiten von Salzsäure aus dem Rhodinol sowohl von solchem, das aus Rosenöl, wie von solchem, das aus Geraniumöl stammte, Wasser abspalteten. Aus dem Geraniol des Palmarosaöls hatte Barbier³⁾ schon früher ebenfalls Dipenten dargestellt.

Wir stellten durch eigene Versuche fest, dass durch Einwirkung von concentrirter oder etwas verdünnter Ameisensäure auf Geraniol ebenfalls Terpene entstehen. Man erhält auf diese Weise jedoch vorwiegend Terpinen. Vermuthlich wird im ersten Moment Dipenten gebildet, das sich aber durch den Einfluss der starken Säure rasch zu Terpinen umlagert.

Erwärmt man gleiche Theile concentrirte Ameisensäure und Geraniol auf dem Wasserbade, so tritt bei etwa 65° plötz-

¹⁾ Archiv Pharm. 229, 382.

²⁾ Compt. rend. 117, 1094.

³⁾ Das. S. 121.

lich eine ziemlich heftige Reaction ein, wobei sich die anfangs klare Flüssigkeit trübt und das Thermometer bis auf 115° steigt. Nach Beendigung der Einwirkung sind zwei Schichten vorhanden. Als vorherrschendes Reactionsprodukt entsteht Geranylformiat, ausserdem Terpene (ca. 25%) und polymere Terpene. Nach häufigem Fractioniren der niedrigst siedenden Antheile über Natrium wurden zwei Fractionen erhalten.

1. Siedep. 176° — 180° . Spec. Gew. 0,845 bei 15° .

2. „ 180° — 183° . „ „ 0,851 „ 15° .

Beide gaben beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig reichliche Menge Terpinennitrit vom Schmelzp. 155° . Beim Bromiren wurden ausser flüssigen Produkten nur Spuren eines festen Bromids gewonnen.

In ähnlichem Sinne, nur weniger heftig verläuft die Reaction bei Anwendung von weniger concentrirter Ameisensäure.

Durch diese glatte Ueberführung in Terpinen erhält die Formel $C_{10}H_{18}O$ eine neue Bestätigung.

Für die Frage der Zusammensetzung des Rhodinols ist ferner die Bildung des Citrals bei der Oxydation von Bedeutung.

Eckart¹⁾ erhielt bei der Behandlung des Rhodinols mit Chromsäure einen citronenartig riechenden Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, den er Rhodinal nannte und dessen Identität mit Citral später Tiemann u. Semmler²⁾ feststellten.

Bei dieser Gelegenheit weisen die genannten Forscher darauf hin, dass nunmehr nur noch die Formel $C_{10}H_{18}O$ für das Rhodinol in Betracht kommen könne und nicht die von Markownikoff und Reformatzky vertretene Formel $C_{10}H_{20}O$.

Aus Geraniol war das Citral schon vor längerer Zeit durch Semmler³⁾ auf dieselbe Weise erhalten worden.

Die bei der weiteren Oxydation auftretenden Säuren, Rhodinolsäure (Eckart) aus Rhodinol und Geraniumsäure (Semmler) aus Geraniol, sind ebenfalls dieselben Körper.

Kaliumpermanganat oxydirt nach Semmler⁴⁾ das Geraniol zu Isovaleriansäure, unter den Oxydationsprodukten des Rhodinols fand Eckart ebenfalls Valeriansäure.

¹⁾ Archiv Pharm. 229, 372.

²⁾ Ber. 26, 2714.

³⁾ Das. 24, 203.

⁴⁾ Das. 23, 1102.

Es dürfte damit bewiesen sein, dass Rhodinol und Roscol als unreine, in der Hauptsache aus Geraniol bestehende Körper anzusehen sind, ebenso wie es nunmehr feststeht, dass das Licarhodol Barbier's nichts anderes ist, als ein verunreinigtes Geraniol.

Zu ermitteln bleibt aber noch die honigartig riechende Substanz, die im Verein mit dem Geraniol den eigenthümlichen Rosengeruch hervorbringt. Da sie nur in äusserst geringer Menge im Rosenöle vorhanden ist, so wird diese Aufgabe keine leichte sein. Möglicher Weise enthalten die einzelnen Rosensorten verschiedene derartige das Geraniol begleitende Substanzen, durch welche die Geruchsunterschiede derselben bedingt werden. Wir hoffen später noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Zum Schlusse noch einige Worte über das Rosenölstearopten! Markownikoff und Reformatzky scheinen anzunehmen, dass dieses ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$ sei, obgleich der Siedepunkt desselben zwischen 350° und 380° liegt. Wir haben aber bereits im Jahre 1890 nachgewiesen¹⁾, dass das Stearopten des türkischen sowohl, wie das des deutschen Rosenöls ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen ist, aus welchem wir zwei derartige Körper vom Schmelzg. 22° und 40° — 41° abscheiden konnten.

Leipzig, im Febr. 1894.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester;

von
G. Baldracco.

Unter den zahlreichen Substitutionsprodukten des Acetessigesters, welche bisher der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen worden sind, bieten diejenigen ein besonderes Interesse, welche Säurereste enthalten wie $-\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, sowohl für ihr Verhalten gegen Salpetrigesäure, ganz analog demjenigen anderer substituirtten Acetessigesters, als auch für die Derivate, welche die erhaltenen Reactionsprodukte liefern.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer hatte ich während meines nur kurzen Aufenthaltes in Heidelberg das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester unternommen, da aber der Versuch viel Zeit brauchte, so habe ich denselben im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, und theile jetzt die erhaltenen Resultate mit.

¹⁾ Bericht von Schimmel u. Co., October 1890, 42—43.