Ueber Orangenblüthenöl II;

von

Albert Hesse und Otto Zeitschel.

In unserer ersten Mittheilung über das Orangenblüthenöl¹⁾ haben wir über vergleichende Untersuchungen der verschiedenen zur Gewinnung des Orangenblüthenriechstoffes in Betracht kommenden Verfahren berichtet. Diese Untersuchungen waren, wie die meisten Studien über die ätherischen Oele, mit Handelsprodukten angestellt, deren Reinheit durch die betreffenden Lieferanten garantirt war. Es war interessant, an selbst dargestellten Präparaten die Untersuchung zu controliren, um das Vertrauen in die erlangten Resultate zu bekräftigen.

Bei der letzten Orangenblüthenernte im Mai und Juni 1902 hat nun der eine (Hesse) von uns Gelegenheit gehabt, am Produktionsort Grasse in dem dortigen Laboratorium der Firma Heine & Co. mit einigen nach den neuesten Erfahrungen der Firma construirten Extractions- und Destillationsapparaten Versuche anzustellen. Die dabei erhaltenen Präparate wurden im Leipziger Laboratorium der genannten Firma von uns untersucht.

Bevor wir die erhaltenen Resultate beschreiben, schicken wir einige Bemerkungen über die

Orangenblüthenernte²⁾

voraus. Dieselbe erstreckt sich von Anfang Mai bis in die erste Woche des Juni. In unmittelbarer Nähe von Grasse werden grosse Quantitäten der Orangenblüthe nicht producirt, vielmehr werden die in der Frühe gepflückten Blüten, in Säcke verpackt, von den Bauern aus ziemlich weiten Ent-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 245.

²⁾ Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Honoré Guichard, Mitinhaber der Firma Schmoller & Bompard in Grasse, unseren Dank für seine freundlichen Mittheilungen aussprechen.

fernungen herbeigebracht. Ein beträchtlicher Theil der Produktion wird auch an anderen Orten des Departement des Alpes maritimes, z. B. in Cannes verarbeitet.

Die Pomadenfabrikation, d. h. die Maceration der Orangenblüthen mit warmem Fett, findet gewöhnlich in den ersten Wochen der Ernte statt, wo die Blüthe sehr fein riecht aber nicht so ölfreich ist wie später. Die Angaben über Ausbeuten bei den verschiedenen Verfahren sind daher nur dann vergleichbar, wenn die zu vergleichenden Operationen in der gleichen Periode der Ernte stattfinden.¹⁾ Das Verfahren der Maceration, die eigentliche Pomadenfabrikation, welche in Grasse seit ca. 100 Jahren in dieser Weise ausgeübt wird, kann hier nicht näher beschrieben werden. Es sei auf Publikationen a. a. O. hingewiesen.²⁾

Gegen Mitte Mai ergeben die Blüthen ca. 1⁰/₀₀ Neroliöl oder mehr bei der Dampfdestillation. Alsdann erst beginnt die Hauptarbeit der Orangenblüthensaison. Die Blüthen kommen an jedem Tag in solchen Massen in die Fabrik, dass zu deren Bewältigung die Destillationsapparate bis weit in die Nacht hinein, oft die ganze Nacht hindurch in Thätigkeit sein müssen, eine grosse Anforderung an Fabrikant und Arbeiter. Das bei einer normalen Ernte insgesamt zur Verarbeitung gelangende Quantum Blüthen wird auf 2,5—3 Millionen Kilo-Grm. geschätzt. In diesem Jahre sollen aber nur 1¹/₂ Millionen Kgrm. geerntet sein.

Unsere Untersuchungen über das Orangenblüthenöl haben wir noch nicht vollständig nach allen Richtungen hin abschliessen können. Wir veröffentlichen dennoch im Folgenden die bisher erhaltenen Resultate, weil wir durch den Austritt

¹⁾ Leider konnten in diesem Jahre die beabsichtigten Parallelversuche am Anfang, in der Mitte und am Ende der Ernte getrennt nicht vorgenommen werden. Zweifellos würde man interessante Aufschlüsse über die Veränderung des Oelgehaltes der Blüthe und der Eigenschaften des Oeles im Verlaufe der Ernte dabei erhalten haben. Diese Versuche sollen im nächsten Jahre angestellt werden.

²⁾ Passy, *Revue scientif.* [4] 7, 577, 613 (1897); Rouché, *Revue gén. des Sc.* 1897, 570, 624, 653; Theulier, *Revue gén. de Chim. pure et appl.* 4, 250 (1901).

des einen von uns (Hesse) aus der Industrie die begonnenen Studien nicht mehr gemeinsam fortsetzen können.

Unsere Mittheilungen zerfallen in folgende Abschnitte:

A) Untersuchungen über die Destillation der Orangenblüthe.

I. a) Eigenschaften und b) Zusammensetzung des im Destillationswasser nicht gelösten Antheiles des Destillates:

Neroliöl.

II. a) Eigenschaften und b) Bestandtheile des im Wasser gelösten Oeles:

Orangenblüthenwasseröl.

B) Untersuchungen über die Extraction der Orangenblüthe mit flüchtigen Lösungsmitteln:

Orangenblüthenextractöl.

A) Destillation.

Ueber das Neroliöl, eins der wichtigsten Hilfsmittel des Parfümeurs, ist in den letzten Jahren eine Reihe von Abhandlungen erschienen, die sich theils auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften eines echten Orangenblüthendestillats, theils auf die Ermittlung der Bestandtheile des Neroliöls erstreckt haben. Zur ersten Kategorie gehören die Untersuchungen von Charabot und Pillet¹⁾, durch welche die Constanten echter Oele festgelegt und der Nachweis von Verfälschungen durch Petitgrainöl ermöglicht worden ist. Bei den Ernten 1899—1901 sind in gleicher Weise von anderen französischen Chemikern die Eigenschaften echter Neroliöle ermittelt worden.²⁾

Mit der Zusammensetzung des Neroliöls haben sich zuerst Tiemann und Semmler³⁾ beschäftigt. Sie fanden in

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 853 u. 21, 71; Centralblatt 1898, II, 1270 u. 1899, I, 527.

²⁾ Vgl. die Mittheilungen von Jancard und Satie, Bull. soc. chim. [3] 23, 605 u. 25, 934; Centralblatt 1900, II, 377 u. 1901, II, 1309; Theulier, Bull. soc. chim. [3] 25, 762; Chem. Centralblatt 1901, II, 637.

³⁾ Ber. 26, 2711 (1893).

dem von ihnen untersuchten Oel, dessen Eigenschaften sie nicht angeben, u. A. ca. 40 % Linalylacetat. Nach den angegebenen Untersuchungen, die wir unten bestätigen, enthält echtes Neroliöl niemals mehr, als ca. 16 %—17 % Ester. Das von Tiemann und Semmler untersuchte Oel muss daher stark mit Petitgrainöl, welches 50 %—60 % Ester enthält, versetzt gewesen sein, so dass die Untersuchungsergebnisse von Tiemann und Semmler über die wirkliche Zusammensetzung des Neroliöls nichts aussagen.

Ueber einen wesentlichen Bestandtheil des Neroliöls, den Anthranilsäuremethylester, wurde zuerst von Walbaum¹⁾ und wenig später von H. und E. Erdmann²⁾ berichtet. In unserer ersten Mittheilung haben wir angegeben, dass im Wasseröl Geraniol, Phenyläthylalkohol und Phenylelessigsäure vorkommen. Ferner hat der eine von uns³⁾ über die Gegenwart von Indol im Riechstoff der Orangenpomade berichtet. Bei Beginn der folgenden Untersuchung waren daher als Bestandtheile des Orangenblüthenöls Anthranilsäuremethylester, Geraniol, Phenyläthylalkohol und Phenylelessigsäure, sowie das Vorkommen von Indol in der Pomade bekannt.

Im Begriff, die Resultate unserer Untersuchung der Oeffentlichkeit zu übergeben, erfahren wir aus dem letzten Geschäftsbericht (Oktober 1902) der Firma Schimmel u. Co., dass eine Publikation über die in dem Laboratorium dieser Firma gemachten Untersuchungen des Neroliöls zu erwarten ist. In ihrer vorläufigen Mittheilung sagt genannte Firma, dass der Nachweis von Pinen, Camphen, Dipenten, l-Linalool und d-Terpineol gelungen ist, und dass die Gegenwart eines Aldehyds, wahrscheinlich Decylaldehyds, sowie Ester der Phenylelessigsäure und Benzoësäure wahrscheinlich gemacht worden ist.

Wie wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit darlegen werden, war uns der Nachweis der meisten dieser Bestandtheile lange vor dieser Mittheilung ebenfalls gelungen. Wir haben noch andere, darunter einige in ätherischen Oelen bisher noch nicht aufgefundene Verbindungen im Neroliöl

¹⁾ Dies. Journ. [2] 59, 350 u. Ber. 32, 1512 (1899).

²⁾ Ber. 32, 1213 (1899).

³⁾ A. Hesse, Ber. 32, 2612 (1899).

nachgewiesen, und wir haben auch, soweit dieses möglich war, der Ermittlung der quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile des Neroliöls unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

I. Neroliöl.

a) Eigenschaften des echten Neroliöls.

Im Auftrage der Firma Heine u. Co. wurden im Mai und Juni dieses Jahres von der Firma Schmoller u. Bompard in Grasse in Gegenwart des einen von uns 30361 Kgrm. Orangenblüthen in der in modern eingerichteten Fabriken üblichen Weise destillirt, d. h. die Blüthen wurden mit Wasser bedeckt und durch Heizen des Doppelmantels der Blase mit Dampf (nicht mit freiem Feuer nach der veralteten Methode) das Oel abdestillirt. Erhalten wurden 34,7 Kgrm. Neroliöl und 30361 Kgrm. Orangenblüthenwasser.

Tabelle I. Neroli-Destillation. Ernte 1902.

Datum	Aus- beute ‰	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Dreh- ung	V. Z.	Ester- gehalt %	Anthra- nil- säure- ester %	Löslichkeit in Alkohol von 80 %	Wetter
21. V.	1,125	0,8742	+4° 54'	22,90	8,0	0,60	lösl. in 1,2 Vol. Trübung bei Zusatz v. 5 Vol.	ver- änder- lich
22. V.	1,144	0,8740	+4° 15'	42,28	14,8	—	—	Regen
23. V.	1,080	0,8738	+4° 00'	34,16	11,95	—	lösl. in 1,2 Vol. Trübung bei Zusatz v. 6 Vol.	ver- änder- lich
25. V.	1,196	0,8725	+4° 48'	34,27	12,0	0,485	—	schön
26. V.	1,111	0,8740	+4° 00'	47,43	16,6	—	—	schön
27. V.	1,186	0,8733	+4° 10'	42,75	14,9	—	lösl. in 1,3 Vol. Trübung bei Zusatz von 4,5 Vol.	schön
28. V.	1,111	0,8735	+4° 15'	37,70	13,2	—	—	schön
29. V.	1,204	0,8735	+4° 25'	38,36	13,45	—	—	schön
30. V.	1,168	0,8735	+4° 15'	34,90	12,2	0,505	—	schön
31. V.	1,093	0,8740	+4° 30'	36,50	12,75	—	lösl. in 1,3 Vol. Trübung bei Zusatz von 4,3 Vol.	wolkig
1. VI.	1,110	0,8737	+4° 45'	35,28	12,35	—	—	wolkig
4. VI.	1,122	0,8730	+4° 48'	40,54	14,2	0,35	lösl. in 1,0 Vol. Trübung bei Zusatz v. 6 Vol.	—

Die Eigenschaften und die Ausbeuten der an den einzelnen Tagen gewonnenen Neroliöle sind in der Tabelle I (Seite 485) zusammengestellt.

Wie diese Tabelle zeigt, sind die Unterschiede der an den einzelnen Tagen destillirten Oele nicht bedeutend: das spec. Gewicht schwankt nur zwischen 0,8725 und 0,8742, die Verseifungszahlen, bezw. der Estergehalt zeigen, mit einer Ausnahme, ebenfalls keine grossen Differenzen, und die optische Drehung ist constant wenig höher als $+4^\circ$. Auch der Gehalt der einzelnen Oele an Anthranilsäuremethylester ist ungefähr derselbe wie früher¹⁾ angegeben und wie auch von anderer Seite²⁾ bestätigt worden ist. Höchstens liesse sich aus den in der Tabelle angegebenen Zahlen eine geringere Esterzahl im Anfang (vielleicht durch das regnerische Wetter bedingt) und eine Abnahme des Anthranilsäuremethylestergehaltes gegen Ende der Ernte constatiren. Zu weitergehenden Schlüssen auch bezüglich des Einflusses der Witterung reicht das Material nicht aus und müssen dazu Beobachtungsreihen von mehreren Jahren vorliegen.

Im Wesentlichen finden wir die Resultate der oben angeführten, früheren Untersuchungen bestätigt, so dass die

Constanten eines normalen Neroliöls

wie folgt angenommen werden können:

Spec. Gew. bei 15° 0,870—0,875; opt. Drehung $+2^\circ 50'$ bis $+6^\circ$, Verseifungszahl: 35—45, entsprechend 12—15% Linalylacetat; Acetylzahl: 160 = 35—38% Alkohole im ursprünglichen Oel; Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 0,5% bis 0,7%; löslich in 1—2 Volumen 80 procent. Alkohol; bei den meisten Oelen tritt bei Zusatz von 4—6 Volumen-Theilen 80 procent. Alkohols eine Trübung ein, bewirkt durch paraffinartige Ausscheidungen (Aurade).

b) Die Zusammensetzung des echten Neroliöls.

Unsere Untersuchungen über die Bestandtheile des Neroliöls, welche wir vor mehreren Jahren bereits begonnen haben, zeigten uns, dass die Zusammensetzung desselben eine sehr

¹⁾ Hesse u. Zeitschel, a. a. O.

²⁾ Theulier, a. a. O.

complicirte ist und dass es, trotz sehr sorgfältiger Destillation und Anwendung von wirksamen Fractionierungsmethoden, sehr schwer gelingt, einheitliche Bestandtheile herauszufractioniren. Ganz besonders schwer ist die Trennung der Ester von den Alkoholen, da, wie unsere unten angegebenen Resultate zeigen, neben den Estern von Terpenalkoholen auch freie Alkohole von gleichem Siedepunkt vorkommen.

Es war uns aber ganz besonders wünschenswerth, das Verhältniss der Alkohole zu den Estern einerseits im Neroliöl, andererseits im Orangenblüthenwasseröl so genau, wie nur eben möglich, kennen zu lernen. Denn diese Kenntniss ist für das Studium der Entwicklung der Ester aus den Alkoholen beim Weiterleben der Pflanze und natürlich auch für die Synthese eines dem Naturprodukt möglichst ähnlichen Oels aus den analytisch ermittelten Bestandtheilen von grosser Bedeutung.

Zweifellos gewinnt man aber über die Zusammensetzung von ätherischen Oelen nur ein ganz ungenaues, häufig direct unrichtiges Resultat, wenn man, wie es bei den meisten Untersuchungen der esterhaltigen Oele bisher geschah, entweder das Oel von vornherein verseift, und nun einerseits Alkohole, andererseits Säuren nachweist, und wenn man dann behauptet, die Ester jener Säuren und jener Alkohole, die man zufällig isolirt hat, oder die etwa in grösserer Menge in den Verseifungsprodukten vorhanden sind, bilden Bestandtheile des untersuchten Oels. Bessere Resultate erhält man schon, wenn man Fractionen verseift. Aber auch in diesem Falle kann man getäuscht werden, wenn man aus den ermittelten Spaltungsprodukten, ohne Rücksicht auf die quantitativen Verhältnisse zu nehmen, Schlüsse auf die Gegenwart eines Esters zieht. Eine Fraction enthalte z. B. gleiche Theile eines Acetats und eines mit dem Acetat gleich siedenden Alkohols. Beim Verseifen der Fractionen erhält man in dem neutralen Antheil der Verseifung grössere Mengen des freien Alkohols, man wird diesen leichter isoliren können, und der falsche Schluss auf die Gegenwart des Esters dieses Alkohols ist gemacht.

Nach der Isolirung einiger Bestandtheile des echten Neroliöls haben wir aus diesen Gründen Versuche gemacht, in

ähnlicher Weise, wie dies früher¹⁾ beschrieben ist, einige Bestandtheile direct zu ermitteln, oder wenigstens den Estergehalt der Fractionen so anzureichern, dass eine unzweideutige Charakterisirung möglich war.

Da es sich beim Neroliöl nicht um Ester aromatischer Alkohole handelt, welche, wie das citirte Beispiel beweist, quantitativ isolirt werden können, so haben wir nicht so glatte Resultate erlangt, aber immerhin sind wir unter genauer Beobachtung der quantitativen Resultate zu sicherer Aufklärung über die Esterverhältnisse gelangt, als das bisher in solchen Fällen üblich war.

Von der Annahme ausgehend, dass der Ester eines Alkohols gegen Oxydationsmittel beständiger sein würde, als der freie Alkohol, haben wir das früher mit so gutem Erfolg angewandte Permanganat und auch andere milder wirkende Oxydationsmittel auf synthetisch hergestellte Gemische von Terpenalkoholen und deren Estern unter den verschiedensten Bedingungen einwirken lassen, wir haben die von Wallach²⁾ untersuchte Einwirkung von Natriumdraht auf Terpeneol, das von Tiemann³⁾ eingehend untersuchte Verhalten von Linalool gegen Natrium unter vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen und unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit studirt, um durch Ausscheiden von Alkoholen auf diesem Wege eine Anreicherung der Fractionen an Estern zu erzielen, leider mit wenig Erfolg. Dagegen können wir die Angaben von Stephan⁴⁾, dass man primäre und secundäre Alkohole von tertiären, auf Grund ihres Verhaltens gegen Phtalsäureanhydrid trennen kann, bestätigen. Wir haben diese Reaction häufig angewandt, und haben auch gefunden, dass die Essigester von Terpenalkoholen beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid im wesentlichen intact bleiben, wie z. B. folgender Versuch beweist:

30 Grm. eines Gemenges von 30 % Geraniol mit 70 % Geranylacetat wurde nach dieser Methode mit 15 Grm. Phtalsäureanhydrid und

¹⁾ A. Hesse, Ber. **32**, 775, und Hesse u. Zeitschel, Ber. **34**, 297 (1900).

²⁾ Ann. Chem. **230**, 267.

³⁾ Ber. **31**, 838 (1898).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] **60**, 248.

15 Grm. Benzol auf dem Wasserbade erwärmt. Zurückgewonnen: 6 Grm. Anhydrid und ca. 20 Grm. Ester mit einem Estergehalt von ca. 90 %. Aus dem bei der Reaction entstehendem Phtalester wurden 6 Grm. reines Geraniol regenerirt. Ganz ähnlich verliefen Versuche mit Citronellol und Acetaten.

Diese Methode erweist sich demnach als brauchbar zur Anreicherung einer Esterfraction, welche freie primäre oder secundäre Alkohole enthält. Zur Entfernung von freiem Geraniol aus Estergemischen wurde auch die bekannte Reaction mit Chlorcalcium benutzt, und wir können hinzufügen, dass auch Phenyläthylalkohol eine Chlorcalciumverbindung giebt, und sich diese Reaction sehr gut zur Isolirung dieses Alkohols und Trennung desselben von Estern und auch anderen Alkoholen verwerthen lässt.

16 Grm. Phenyläthylalkohol wurden mit geglühtem Chlorcalcium verrieben, wobei starke Erwärmung stattfand; nach mehreren Stunden wurde das nicht in Reaction getretene Oel mit trockenem Petroläther ausgewaschen.

Erhalten: 0,25 Grm. Oel. Durch Zersetzen der Chlorcalciumverbindung mit Eiswasser wurden erhalten: 14,6 Grm. reiner Phenyläthylalkohol.

Insbesondere die Combination dieser verschiedenen Methoden hat, wie weiter unten gezeigt wird, zu guten Resultaten geführt.

Zum

Ausgangsmaterial

für die folgenden Untersuchungen benutzten wir 2 Kgrm. Neroliöl von der Ernte des Jahres 1901, welches, wie seine Eigenschaften zeigten und wie uns von der Lieferantin des Oeles, der Firma Schmoller u. Bompard in Grasse noch ausdrücklich bestätigt worden war, zweifellos ein echtes Neroliöl war. Es zeigte ein spec. Gewicht von 0,874 bei 15°, optische Drehung + 4° 40'; Verseifungszahl: 47,7 = 16,7 % Linalylacetat; Acetylzahl 162,4. Die

Entfernung des Anthranilsäuremethylesters nahmen wir in 4 Portionen mit je 500 Grm. Oel in der früher¹⁾ beschriebenen Weise vor. Wir bemerken gleich hier,

¹⁾ Hesse u. Zeitschel, Ber. 34, 297 (1901); dies. Journ. [2] 64, 246 (1901).

dass es uns nicht gelang, nach dieser Behandlung in dem sorgfältig fractionirten Antheilen des anthranilesterfreien Oels noch Anthranilsäuremethylester nachzuweisen. Wie wir auch a. a. O.¹⁾ darlegten, lässt die Methode die anderen Bestandtheile des zur Untersuchung angewandten Oels völlig intact, so dass eine Entfernung des Anthranilsäuremethylesters vor der Fractionirung von Vortheil ist. Trotz dieser Behandlung erhielten wir bei der Destillation Fractionen, welche deutlich fluorescirten. Ueber den Bestandtheil, welcher diese Fluorescenz bewirkt, wird demnächst berichtet werden.

Aus den bei dieser Fällung erhaltenen Daten berechnen wir (a. a. O.) einen Gehalt des Oels von 0,49 % bis 0,50 % Anthranilsäuremethylester.

Zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure wurden die Aetherlösungen in der Kälte mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge bis zur Rothfärbung von Phenolphthalein versetzt, die gesammten ätherischen Lösungen sofort mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch neben der Schwefelsäure geringe Mengen freier organischer Säuren und Phenole erhalten wurden. Wir konnten in diesen alkalischen Ausschüttelungen *Palmitinsäure* nachweisen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen mit Sulfat und der sorgfältigen Abdestillation des Aethers zeigte das anthranilsäuremethylesterfreie Neroliöl folgende Eigenschaften: spec. Gewicht 0,874; optische Drehung $+ 4^{\circ} 36'$; Verseifungszahl: $35,2 = 12,3\%$ Linalylacetat. Die Verseifungszahl des Rohöls rührt also zum Theil von der Gegenwart freier Säuren und Phenole her.

Nach dieser Vorbehandlung wurde das Oel einer sehr häufigen, sorgfältigen

Fractionirung

im Vacuum unterworfen, welches anfänglich 15 Mm., später 4—5 Mm. betrug, wobei die zunächst übergehenden Antheile mit einem gut wirkenden Eiskühler aufgefangen wurden. Bei den letzten Fractionirungen wurden die Kohlenwasserstoff-fractionen (Siedepunkt bis ca. 185°) unter Atmosphärendruck,

¹⁾ Ber. 35, 2357 (1902).

die höher siedenden Antheile bei einem möglichst constant bei 25 Mm. gehaltenem Vacuum destillirt. Das nach ca. 15 maliger

Tabelle II.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Nr.	Druck	Siedepunkt	Gewicht der absolut Grm.	pro 1° geht über Grm.	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Drehung	V. Z.	% Lin- alyl- acetat
1	Atmosphärendruck 764 Mm.	— 164°	17,85	—	0,866	—24° 52'	—	—
2		164°—165,5°	74,20	49,5	0,867	—20° 00'	2,73	0,95
3		165,5°—167°	83,20	55,7	0,864	—12° 15'	—	—
4		167°—169°	79,55	39,8	0,861	+ 1° 00'	—	—
5		169°—172°	62,20	10,4	0,854	+19° 00'	—	—
6		172°—174°	58,45	23,1	0,833	+35° 45'	—	—
7		174°—176°	68,55	34,3	0,830	+47° 15'	2,47	0,80
8		176°—178°	47,80	23,9	0,836	+48° 13'	—	—
9		178°—181°	35,40	11,8	0,836	+42° 30'	—	—
10		181°—185°	12,60	3,1	0,840	+28° 17'	5,65	1,95
11		185°—190°	2,70	0,5	—	+17° 50'	—	—
12	25 Mm.	— 98°	47,0	—	0,864	— 2° 50'	—	—
13	"	98°—99°	154,1	154,1	0,867	— 5° 08'	—	—
14	"	99°—100°	278,2	278,2	0,868	— 5° 30'	5,85	2,0
15	"	100°—103°	42,1	14,0	0,871	— 5° 00'	13,1	4,6
16	"	103°—108°	19,6	3,9	0,877	— 4° 00'	—	—
17	"	108°—111°	10,1	3,4	0,900	— 1° 00'	90,7	31,7
18	"	111°—114°	7,0	2,3	0,907	+ 1° 34'	—	—
19	"	114°—115°	124,9	124,9	0,912	+ 2° 20'	200,1	70,0
20	"	115°—116°	7,2	7,2	0,914	+ 3° 36'	—	—
21	"	116°—118°	7,4	3,8	0,912	+ 3° 20'	179,1	62,7
22	"	118°—122°	15,3	3,8	0,909	+ 3° 16'	148,9	52,1
23	"	122°—127°	18,8	3,8	0,902	+ 1° 00'	94,0	32,9
24	"	127°—130°	34,0	11,3	0,901	— 1° 24'	120,6	42,2
25	"	130°—132°	28,8	14,4	0,907	— 1° 32'	169,8	59,4
26	"	132°—134°	22,3	11,15	0,913	— 0° 22'	205,8	72,0
27	"	134°—140°	13,8	2,3	0,913	+ 1° 13'	210,9	73,8
28	"	140°—150°	9,8	1,0	0,904	+ 5° 20'	—	—
29	"	150°—162°	16,0	1,3	0,889	+11° 33'	40,85	14,3
30	"	162°—164°	20,6	10,3	0,882	+13° 02'	—	—
31	"	164°—165°	85,9	85,9	0,881	+13° 17'	18,0	6,3
32	"	165°—167°	18,2	9,1	0,877	+11° 30'	—	—
33	"	167°—175°	9,8	1,9	0,883	+ 4° 17'	8,76	3,06
34	"	175°—184°	13,9	1,5	0,888	+ 4° 44'	—	—
35	"	184°—187°	31,5	10,5	0,893	+ 0° 18'	9,1	3,2

Fractionirung erhaltene Schlussresultat der Destillation ist aus der (S. 491) abgedruckten Tabelle II ersichtlich.

Wir bemerken zu den in der Columnne d angegebenen Zahlen, dass sie die wirklich am Ende der Fractionirung erhaltenen Mengen bedeuten. Abgesehen von Verharzung und den normalen Destillationsverlusten, hat ein Abgang an Material durch Ermittlung der Eigenschaften, insbesondere von Verseifungszahlen, welche zur Controlle der Wirkung der Fractionirung häufig gemacht wurden, stattgefunden. In der Columnne c ist die bei dem betreffenden Druck pro 1 Grad übergehende Menge (aus der in Columnne d angegebenen Gewichtsmenge berechnet) angegeben. Diese Zahlen geben ein deutliches Bild, in welchen Fractionen sich die Bestandtheile angereichert haben. Wir unterlassen eine eingehende Besprechung dieser Tabelle und ihrer einzelnen Daten und theilen im Folgenden die von uns in den Fractionen nachgewiesenen Bestandtheile nach Klassen geordnet mit.

1. *Kohlenwasserstoffe.*

Diese für den Geruchswerth des Oels nicht wichtigen Antheile wurden von uns bisher noch wenig untersucht. Wir wiesen

Camphen

in der Fraction 2 nach dem von Bertram und Walbaum¹⁾ angegebenen Verfahren nach. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt des bei der Hydratisirung erhaltenen und durch den Phtalsäureester gereinigten Isoborneols über 200° hinauszubringen trotz mehrfacher Umkrystallisation.²⁾

Nach der oben erwähnten Mittheilung der Firma Schimmel u. Co. sind im Neroliöl l-Pinen und Dipenten enthalten. Von Erdmann³⁾ wurde ein Paraffin C₂₇ nachgewiesen. Wir haben dieses Produkt in den Destillationsrückständen des Neroliöls gleichfalls nachweisen können. Zur Reinigung wurde es auf Thontellern mit Alkohol gewaschen und aus Essigäther um-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 1 (1894).

²⁾ Die gleiche Beobachtung wurde von Schimmel u. Co. (a. a. O.) berichtet.

³⁾ Ber. 32, 1214 (1899).

krystallisirt, woraus es in weissen, atlasglänzenden Blättchen, Schmelzp. 54° , erhalten wurde. Zweifellos ist dieses Paraffin mit dem in der Litteratur mehrfach erwähnten, beim Abkühlen des Oels oder beim Lösen in Alkohol sich ausscheidenden Nerolicampher oder Aurade, dem früher eine wesentliche Wirkung im Geruch des Neroliöls zugeschrieben wurde, welches aber geruchlos ist, identisch.

Also sind bis jetzt 4 Kohlenwasserstoffe des Neroliöls bekannt. Die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffractionen, insbesondere das niedrige spec. Gew. (vgl. Tabelle Fractionen 6—9) deuten auf die Gegenwart aliphatischer Terpene hin.

2. Terpenalkohole und deren Ester.

Die grossen Fractionen 12—14 (mindestens 30% des Gesamtöls) bestehen fast vollständig aus

l-Linalool,

zu dessen Identificirung wir 150 Grm. der Fraction 14 zur Zerstörung der geringen, darin noch enthaltenen Estermenge mit 3,5 Grm. Kali und 35 Grm. Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmten¹⁾, und aus den Verseifungslaugen nach dem Verdünnen mit Wasser ca. 147 Grm. Oel mit einem spec. Gew. 0,8665 und einer opt. Drehung $-5^{\circ} 24'$ mit Aether extrahirten und zweimal bei 25 Mm. Druck fractionirten. Es wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1. bis $97,5^{\circ}$:	15 Grm.	sp. Gew. bei 15°	0,8650,	opt. Drehung:	$-5^{\circ} 30'$
2. $97,5-98$:	23,3	„ „ „	0,8655,	„ „	$-5^{\circ} 25'$
3. $98-98,3$:	36,6	„ „ „	0,8657,	„ „	$-5^{\circ} 40'$
4. $98,3-98,5$:	42,5	„ „ „	0,8665,	„ „	$-5^{\circ} 30'$
5. $98,5-99$:	21,7	„ „ „	0,8667,	„ „	$-5^{\circ} 34'$
6. Rest:	6,0	„ „ „	0,896,	„ „	—.

10 Grm. der Fraction 3, bei gewöhnlichem Druck destillirt, gingen bei $197^{\circ}-197,7^{\circ}$ unter 738 Mm. Druck über.

0,1553 Grm. Substanz gaben 0,4429 Grm. CO_2 u. 0,1602 Grm. H_2O .

0,1620 Grm. Substanz gaben 0,4623 Grm. CO_2 u. 0,1678 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,9

H = 11,7

Gefunden:

77,78 77,83 %

11,46 11,51 „.

¹⁾ Verseifungsversuche haben uns gezeigt, dass hierbei das Linalool nicht wesentlich angegriffen wird.

Bei der Acetylierung von 20 Grm. der Fraction 2 wurden 20,95 Grm. Ester mit einer Verseifungszahl $202,1 = 70,7\%$ Linalylacetat erhalten.

Die übrigen Fractionen wurden vereinigt und durch Behandeln mit Phtalsäureanhydrid auf die Gegenwart primärer Alkohole erfolglos untersucht. Dann wurde der bei diesen Versuchen regenerirte Alkohol in 200 Grm. Petroläther gelöst, durch Behandeln mit 18 Grm. Natriumdraht unter Evacuiren in die Natriumverbindung und diese mit Phtalsäureanhydrid in das phtalestersaure Salz übergeführt. Der aus diesem durch Ausäthern der wässrigen Lösung gereinigten Salz durch Verseifen mit alkoholischem Kali regenerirte freie Alkohol zeigte einen Siedep. 198° , ein spec. Gew. von 0,866 und eine opt. Drehung von ca. -6° .

0,1860 Grm. Subst. gaben 0,5290 Grm. CO_2 und 0,1956 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,9

H = 11,7

Gefunden:

77,57 %

11,68 „.

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat wurde Diphenylharnstoff gewonnen. Nach dem Verfahren von Tiemann¹⁾ wurde der Alkohol in Terpinhydrat übergeführt. Neben festem Terpinhydrat, Schmelzpunkt 116° – 117° , wurden dabei reichliche Mengen eines nicht krystallisirenden Oels isolirt, welches ein spec. Gew. 0,881 bei 15° und optische Drehung $+0^\circ 20'$ zeigte.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass ca. 30% des Neroliöls aus freiem l-Linalool bestehen. Das von uns isolirte Linalool hat Eigenschaften, die von den bisher für Linalool angegebenen Daten etwas abweichen.²⁾ Insbesondere ist das spec. Gew. niedriger. Wir erinnern aber daran, dass von Theulier³⁾ aus dem ätherischen Oel aus bois de rose femelle ein Linalool mit fast gleichem spec. Gewicht isolirt ist. Wir constatirten gleichfalls, dass das Linalool aus diesem ätherischen Oel, welches fast nur aus Linalool besteht, dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte, wie das von uns aus Neroliöl isolirte, abgesehen vom Drehungsvermögen, welches beim Linalool aus dem bois de rose femelle $-18^\circ 04'$ betrug.

Neuerdings ist von Barbier⁴⁾ die Behauptung aus-

¹⁾ Ber. 28, 2137 (1895).

²⁾ Stephan, dies. Journ. [2] 58, 110 (1899).

³⁾ Revue gén. de la Chimie pure et appl. 3, 262 (1900).

⁴⁾ Compt. rend. 132, 1048; Centralbl. 1901, I, 1227 und Bull. soc. chim. [3] 25, 828; Centralbl. 1901, II, 885.

gesprochen worden, dass Linalool ein mit Geraniol stereoisomerer, inactiver, primärer Alkohol sei, und dass das bisher als Linalool betrachtete Produkt ein Gemenge von Linalool mit Myrcenol, Terpeneol und einem Aether $C_{10}H_{18}O$ sei. Nach den oben beschriebenen Reinigungsversuchen glauben wir unser Linalool und auch das aus dem bois de rose femelle erhaltene identische, für einheitliche, von dem 15—20 Grad höher siedenden Alkoholen Terpeneol und Myrcenol sicher freie Verbindungen betrachten zu können. Da sich beide Alkohole auch bei den Oxydationen zu Citral identisch verhielten, das Drehungsvermögen bei den verschiedenen Reinigungsversuchen constant blieb, so können wir uns der Ansicht Barbier's nicht anschliessen, dass das eigentliche Linalool inactiv sei, sondern müssen, bis weitere Beweise vorliegen, Linalool nach wie vor für einen optisch activen Terpenalkohol ansehen, dessen Drehungsvermögen deshalb nicht constant ist, weil in den verschiedenen Oelen, in denen Linalool bisher nachgewiesen ist, wechselnde Mengen von l- und d-Linalool vorkommen. (Siehe auch weiter unten).

Ausser freiem Linalool ist im Neroliöl eine procentual weit geringere Menge

Linalylacetat

enthalten. Die Gegenwart dieses Esters ist zwar schon von Tiemann und Semmler (a. a. O.) behauptet worden. Tiemann und Semmler haben ca. 40 % dieses Esters isolirt; da sogar die Analyse der von ihnen untersuchten Fraction ziemlich gut stimmt, so muss der aus dem Oel herausfractionirte Ester sogar ziemlich hochprocentig gewesen sein. Der von ihnen angegebene Siedepunkt deutet aber gar nicht auf Linalylacetat, sondern auf Geranylacetat hin, welches reichlich im Petitgrainöl vorkommt. Das Neroliöl von Tiemann und Semmler muss aus diesen und den oben (S. 483) angegebenen Gründen sehr stark mit Petitgrainöl versetzt gewesen sein.

Zum

Nachweis des Linalylacetats

benutzten wir die einheitlich siedende Fraction 19 vom Siede-

punkt 114° — 115° bei 25 Mm. Druck. Wie die Esterbestimmungen dieser und der benachbarten Fractionen zeigen, war es gelungen, in dieser Fraction den Estergehalt bis auf 70 % anzureichern. Aber alle Mittel, denselben noch höher zu bringen, waren erfolglos. Die Erklärung dafür liegt darin, dass in dieser und den benachbarten Fractionen sich freies Terpeneol befindet, welches fast denselben Siedepunkt hat, wie Linalylacetat.

Zunächst wurden einige Gramm dieser Fraction mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Das Acetylprodukt hatte ein spec. Gew. von 0,911, opt. Drehung $+7^{\circ} 32'$ und eine Verseifungszahl 185,9 = 65 %. Durch das Acetyliren war also der Estergehalt nicht höher geworden, sondern sogar niedriger. Diese Thatsache und das gleichzeitig eintretende Höherwerden der Rechtsdrehung beweist, dass beim Acetyliren ein Theil des vorher vorhandenen Esters zersetzt worden ist, und dass ein stark rechts drehender Bestandtheil noch in dieser Fraction enthalten sein muss. Oxydationsversuche mit dieser Fraction und andere Versuche, den Estergehalt anzureichern, gaben kein klares Resultat. Es blieb daher nichts anderes übrig, als die Fraction zu verseifen und die Spaltungsprodukte zu untersuchen.

100 Grm. der Fraction 19 wurden mit 25 Grm. KOH (Theorie 20 Grm.) und 125 Grm. Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Das erhaltene neutrale Oel, 84,6 Grm., zeigte das spec. Gew. 0,889 und opt. Drehung $-2^{\circ} 22'$. Die Verseifungslauge wurde nach der Entfernung einer geringen Menge von Phenolen concentrirt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Dampf destillirt. Von dem auf 1500 Ccm. verdünnten Destillat verbrauchten 100 Ccm. 46,04 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH. 100 Ccm. wurden neutralisirt und mit Silbernitratlösung gefällt. Das gefällte Silbersalz war essigsaures Silber, wie folgende Analyse beweist.

0,3340 Grm. Substanz gaben 0,2154 Grm. Silber = 64,96 %.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: 64,67 % Ag.

Nach diesem Versuche sind also bei der Verseifung von 100 Grm. der 19. Fraction 20,72 Grm. Essigsäure entstanden. Da diese Zahl mit der theoretisch aus der Verseifungszahl berechneten (21,4 Grm.) übereinstimmt, so ist im wesentlichen nur Essigsäure vorhanden.

Das bei der Verseifung erhaltene neutrale Oel wurde dreimal im Vacuum durchfractionirt, wobei sich ergab, dass ein Gemenge eines links drehenden mit einem stark rechts drehenden Körper vorlag. Die stark rechts drehenden Fractionen erstarrten in Kältemischung, und liess sich aus den-

selben krystallisirendes

Rechts-Terpineol

ausscheiden. Der Siedepunkt desselben lag bei 115° — 116° unter 25 Mm. Druck, der Schmelzpunkt bei $34,5^{\circ}$ — 35° , das spec. Gew. war 0,940 bei 15° und die opt. Drehung: $+ 31^{\circ} 30'$.

Nach dem Ausfrieren wurde dreimal fractionirt, wobei folgende Fractionen aufgefangen wurden:

98° — 100°	= 23,0 Grm.,	sp. Gew. bei 15°	= 0,8675,	opt. Dr.	= $- 15^{\circ} 38'$
100° — 101°	= 14,5 „	„	= 0,8725,	„	= $- 13^{\circ} 42'$
101° — 103°	= 8,8 „	„	= 0,8765,	„	= $- 11^{\circ} 22'$
103° — 106°	= 6,7 „	„	= 0,8825,	„	= $- 7^{\circ} 38'$
106° — 110°	= 4,9 „	„	= 0,902,	„	= $+ 4^{\circ} 36'$
110° — 113°	= 5,9 „	„	= 0,919,	„	= $+ 18^{\circ} 00'$
113° — 118°	= 9,6 „	„	= 0,930,	„	= $+ 26^{\circ} 10'$
118° — 126°	= 2,0 „	„	= 0,929,	„	= $+ 24^{\circ} 10'$.

Die letzten Antheile erstarrten wiederum in der Kältemischung und konnten im Ganzen 6,5 Grm. krystallisiertes Terpeneol, welches nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei $34,5^{\circ}$ — 35° schmolz, ausgefroren werden. Mit dem bekannten krystallisierten Terpeneol des Handels war es, abgesehen von dem stärkeren Drehungsvermögen, identisch.

0,1697 Grm. Substanz gaben 0,4831 Grm. CO_2 u. 0,1775 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,9

H = 11,7

Gefunden:

77,64 %

11,62 „.

Das aus dem krystallisierten Terpeneol dargestellte

Terpinylphenylurethan

zeigte den Schmelzpt. 111° . Der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Verreiben mit dem Phenylurethan aus krystallisiertem Terpeneol des Handels.

Wie sich aus der oben mitgetheilten Destillationstabelle ergibt, besteht der grössere Theil des durch Verseifen der Fraction 19 gewonnenen Produktes aus l-Linalool. Die Identificirung desselben erfolgte durch die physikalischen und geruchlichen Eigenschaften, Acetylirung u. s. w. Die constant zwischen $198,2^{\circ}$ — $198,5^{\circ}$ siedende Fraction ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1313 Grm. Substanz gaben 0,3750 Grm. CO_2 und 1370 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,9

H = 11,7

Gefunden:

78,07 %

11,62 „.

Auffallend ist die bedeutend stärkere Linksdrehung des aus dem Acetat gewonnenen Linalools dem freien (siehe oben)

Linalool gegenüber. Man muss daraus schliessen, dass das freie Linalool in den Fractionen 13 und 14 ein Gemenge von überwiegend l-mit weniger d-Linalool ist.

Da der Siedepunkt der Fraction 19 mit dem des Linalylacetates übereinstimmt, die Gegenwart des weit höher siedenden Terpinylacetats ausgeschlossen ist, so besteht die Fraction 19 aus ca. 70% Linalylacetat und ca. 30% freiem Terpeneol, was auch durch die analytischen Daten, sowie durch die Drehungsvermögen der verseiften und nicht verseiften Fraction bestätigt wird.

In analoger Weise, wie die Fraction 19 wurden auch die kleinen Zwischenfractionen 14—18 untersucht, welche sich, wie schon die Eigenschaften, insbesondere die Siedepunkte, die Estergehalte, und die Mengenverhältnisse andeuten, als Gemische von freiem Linalool mit Terpeneol und Linalylacetat herausstellten. Auch aus diesen Fractionen wurden beim Verseifen rechtsdrehende, terpineolartig riechende Antheile isolirt, welche aber nicht zum Erstarren zu bringen waren.

Die nun folgenden Fractionen 20—27 des Neroliöls enthalten zunächst fallende, dann wieder steigende Mengen Ester. Wie wir im Folgenden nachweisen werden, bestehen diese Fractionen aus einem sehr schwer trennbaren Gemenge von Geraniol und Geranylacetat mit einem neuen Terpenalkohol, den wir „Nerol“ nennen, sowie dessen Essigester.

Geraniol.

Zum Nachweis des freien Geraniols wurde die Fraction 24 mit frisch geglühtem Chlorcalcium behandelt und die Chlorcalciumverbindung mit Eiswasser zersetzt.

30 Grm. der Fraction ergaben hierbei 9,65 Grm. Geraniol und 18,8 Grm. nicht in Reaction getretenes Oel, dessen Estergehalt durch die Behandlung auf 57,8 % erhöht worden war. In gleicher Weise wurden 60 Grm. der vereinigten Fractionen 25—27 mit Chlorcalcium behandelt und daraus 7,03 Grm. freies Geraniol isolirt, wodurch der Estergehalt dieser Fractionen auf 71,05 % erhöht wurde. Der Siedepunkt des isolirten Geraniols war 229°—232°, das spec. Gew. 0,885 und die opt. Drehung $-0^{\circ} 06'$. Eine Mittelfraction mit dem Siedep. 230°—230,2° wurde analysirt:

- I. 0,1986 Grm. Subst. gaben 0,5630 Grm. CO_2 u. 0,2064 Grm. H_2O .
- II. 0,1572 Grm. Subst. gaben 0,4441 Grm. CO_2 u. 0,1636 Grm. H_2O .
- III. 0,1684 Grm. Subst. gaben 0,4775 Grm. CO_2 u. 0,1756 Grm. H_2O .

Gefunden:

I.	C = 77,32	H = 11,55 %
II.	C = 77,05	H = 11,56 „
III.	C = 77,28	H = 11,59 „.

Die Analysen stimmen also unter sich gut überein, doch war die Substanz noch nicht ganz rein.

Die nach Tiemann¹⁾ vorgenommene Oxydation ergab Citral, welches durch die Bisulfitverbindung isolirt, gereinigt und durch Ueberführung in Citralidencyanessigsäure, Schmelzpunkt 122°, charakterisirt wurde.

Wenn im Neroliöl auch freier Phenyläthylalkohol vorkommen sollte, den wir im Orangenblütenwasseröl im freien Zustande nachgewiesen haben (siehe unsere erste Mittheilung und weiter unten), so musste dieser Alkohol zusammen mit dem Geraniol bei der Chlorcalciumbehandlung erhalten werden, da wir oben nachgewiesen haben, dass Phenyläthylalkohol wohl noch glatter mit CaCl_2 reagirt, als Geraniol.

Wir haben daher das Geraniol nach dem von v. Soden und Rojahn²⁾ angegebenen Verfahren auf Phenyläthylalkohol untersucht, konnten aber diesen Alkohol nicht objectiv nachweisen.

Durch Destillation der so mit CaCl_2 behandelten und dadurch von freiem Geraniol möglichst befreiten Esterfraction im Vacuum konnte eine weitere Anreicherung des Estergehaltes nicht erzielt werden. Da aber ein Acetylirungsversuch noch die Gegenwart freier Alkohole anzeigte, da ferner ein Vorversuch ergab, dass der in den Fractionen enthaltene Ester beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid beständig blieb, wurden die mit CaCl_2 behandelten Fractionen 24—27 mit Phtalsäureanhydrid von freien Alkoholen befreit.

Diese Fractionen zeigten aber noch eine deutliche Fluorescenz, sie wurden daher vor der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid nochmals mit Aether-Schwefelsäure behandelt, um geringe, bei der Vorbehandlung (siehe oben) etwa nicht in Reaction getretene Mengen Anthranilsäuremethylester zu entfernen. Es wurde nicht die geringste Spur Anthranilsäuremethylestersulfat ausgefällt, auch verschwand die Fluorescenz nicht. Aus der wässrigen, schwefelsauren Ausschüttelung konnten Spuren der schon erwähnten³⁾ pyridinartig riechenden Base gewonnen werden.

¹⁾ Ber. 31, 3311 (1898).

²⁾ Das. 33, 1721 (1900).

³⁾ A. Hesse, Ber. 34, 295 (1901).

58 Grm. Oel mit einem Estergehalt von ca. 71 % wurden bei dieser Vorbehandlung zurückerhalten und darauf mit 25 Grm. Phtalsäureanhydrid und 25 Grm. Benzol 1 Stunde lang erhitzt. Nach Entfernung des Phtalesters wurde das nicht in Reaction getretene Oel gleich noch ein zweites Mal mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Aus dem Phtalester wurden ca. 5 Grm. freie Alkohole gewonnen, 52 Grm. Oel waren nicht in Reaction getreten. Letzteres zeigte nun einen Estergehalt von ca. 80 %, der durch einmaliges Fractioniren auf 82° erhöht werden konnte.

30 Grm. dieses 82 procent. Esters wurden nun mit alkoholischem Kali verseift und die alkalische Verseifungslauge in der oben (S. 496) angegebenen Weise aufgearbeitet. Die Ermittlung der Säure ergab auch hier wiederum die Gegenwart von Essigsäure.

Analyse des gefällten Silbersalzes:

0,3910 Grm. Substanz gaben 0,2530 Grm. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 64,67	64,7 %.

Die in gleicher Weise, wie oben, vorgenommene quantitative Bestimmung ergab die theoretisch berechnete Menge von 7,5 Grm. Essigsäure. Eine geringe Spur von Phenylessigsäure konnte in den Verseifungslaugen nachgewiesen werden. Im wesentlichen ist aber, wie die quantitative Bestimmung zeigt, nur Essigsäure bei der Verseifung entstanden.

Das bei dem Verseifen der 30 Grm. erhaltene neutrale Oel (fast 25 Grm.) wurde mit 30 Grm. CaCl_2 behandelt. Hierdurch wurden 8,05 Grm., und durch eine nochmalige Behandlung mit CaCl_2 noch 1,85 Grm. Geraniol gewonnen. Identificirung: durch Eigenschaften und Oxydation zu Citral. Schmelzpunkt der Citralidencyanessigsäure: 122°.

Analysen des mit Chlorcalcium aus dem verseiften Oel isolirten Geraniols:

1. 0,1765 Grm. Subst. gaben 0,5030 Grm. CO_2 u. 0,1848 Grm. H_2O .
2. 0,1903 Grm. Subst. gaben 0,5418 Grm. CO_2 u. 0,1990 Grm. H_2O .
3. 0,1821 Grm. Subst. gaben 0,5183 Grm. CO_2 u. 0,1910 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:	Gefunden:
C = 77,9	77,73 77,65 77,63 %
H = 11,7	11,63 11,62 11,65 „.

Das mit Chlorcalcium nicht reagirende Oel, 14,85 Grm., wurde in der mehrfach beschriebenen Weise in den Phtalester übergeführt und dieser von nichtalkoholischen Bestandtheilen durch Ausäthern seiner alkalischen Lösung befreit. Der beim Verseifen des Esters gewonnene Alkohol ging bei der Destillation im Vacuum bei 25 Mm. zwischen 125° und 127° über.

1. 0,1721 Grm. Subst. gaben 0,4915 Grm. CO_2 u. 0,1804 Grm. H_2O .
2. 0,2025 Grm. Subst. gaben 0,5779 Grm. CO_2 u. 0,2126 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,9

H = 11,7

Gefunden:

77,89 77,83 %

11,65 11,67 „.

Die ausgeätherten nichtalkoholischen und nichtesterartigen Bestandtheile der Fractionen 25—27 (ca. 4 Grm.) hatten ein spec. Gew. 0,907 und die starke Linksdrehung: $-11^\circ 30'$.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, dass die in den Fractionen 25—27 nachgewiesenen Estermengen zum grossen Teil aus

Geranylacetat

bestehen. Daneben ist aber noch ein zweites Acetat eines Alkohols, der mit Geraniol isomer ist, aber nicht mit CaCl_2 reagirt, vorhanden.

Wir haben uns bemüht, diesen neuen Alkohol soweit zu reinigen, wie es die geringe Menge gestattete.

Zunächst wurde er nochmals durch den Phtalsäureester gereinigt. Mit dem aus dem Ester regenerirten Alkohol wurde ein Acetylivungsversuch gemacht, welcher zeigte, dass er sich ziemlich quantitativ (95,55 %) esterificiren liess. Zur Zerstörung des etwa noch beigemengten Geraniols wurde noch folgender Versuch gemacht:

10 Grm. wurden mit 10 Grm. Phtalsäureanhydrid 12 Stunden lang auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel erhitzt und der entstandene Phtalester in bekannter Weise gereinigt. Durch Verseifung des Phtalesters wurden 4,8 Grm. Alkohol gewonnen, der zuerst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt, in der Hauptmenge zwischen 225° und 227° bei 765 Mm. Druck unzersetzt überging.¹⁾ Die Analyse der Mittelfraction vom spec. Gew. 0,886 ergab folgendes Resultat:

0,1135 Grm. Subst. gaben 0,3247 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm. H_2O .Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 77,89

H = 11,71

Gefunden:

78,02 %

11,63 „.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich also, dass in den Esterfractionen 25—27 neben reichlichen Mengen Geranyl-

¹⁾ Wir bemerken, dass reines Geraniol durch diese Behandlung nur etwa zur Hälfte zersetzt wurde. Auch ist noch nicht bewiesen, ob nicht der neue Alkohol dabei partiell zerstört wird.

acetat auch der Ester eines vom Geraniol verschiedenen Alkohols vorkommt, den wir

Nerol

nennen.¹⁾ Von dem isomeren Geraniol, von dem der neue Alkohol in der oben beschriebenen Weise getrennt werden kann, unterscheidet sich das Nerol durch seinen ausserordentlich feinen, frischen Rosengeruch, durch seine physikalischen Eigenschaften und durch sein Verhalten gegen Chlorcalcium, mit welchem es nicht, wie Geraniol, eine Verbindung bildet, sowie durch den Schmelzpunkt des Diphenylurethans. Vom Citronellol ist das Nerol durch seine Formel, durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine Unbeständigkeit beim Formyliren verschieden.

Das Neryldiphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.COO.C_{10}H_{17}$ stellten wir nach den Angaben von Erdmann und Huth²⁾ aus 2 Grm. Nerol, 2,7 Grm. Pyridin und 3 Grm. Diphenylharnstoffchlorid und Destillation der flüchtigen Bestandtheile mit Dampf dar. Zur Entfernung des überschüssigen Diphenylamins wurde die trockene Aetherlösung mit Aetherschwefelsäure gefällt. Die Aetherlösung ergab, nachdem sie mit Natriumdicarbonat abgeschüttelt worden war, beim Verdunsten des Aethers das krystallisirte Diphenylurethan. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther wurde das Diphenylurethan in anscheinend einheitlichen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 73° — 75° erhalten.³⁾

Aus den verschiedenen quantitativen Bestimmungen lässt sich berechnen⁴⁾, dass ungefähr

4% Geraniol + Nerol und

4% Geranylacetat + Nerylacetat

¹⁾ Die Firma Heine u. Co. hat die Verwendung dieses neuen Alkohols zur Patentirung angemeldet.

²⁾ Dies. Journ. [2] 53, 45 (1896) und 56, 8 (1897).

³⁾ Das Nerol wird im Laboratorium von Heine u. Co. weiter untersucht, und behält sich die Firma das Recht der Weiterbearbeitung und Ergänzung unserer Untersuchung vor.

⁴⁾ Die Untersuchung der Zwischenfractionen 20—23 erfolgte in gleicher Weise, wie beschrieben. Die Resultate sind bei der Berechnung in Betracht gezogen worden.

im Neroliöl enthalten sind. Die Gegenwart dieser vier Verbindungen ist für den Geruch des Oels von wesentlicher Bedeutung.

3. Sesquiterpenverbindungen.

Die nach den stark esterhaltigen Fractionen 25—27 zunächst folgenden Fractionen 28—30 sind sehr klein. Sie enthalten neben ganz geringen Mengen Ester, welche aus den vorhergehenden Fractionen stammen, in der Hauptsache einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der sich insbesondere in Fraction 31 vom Siedep. 164° — 165° anreichert hat. Die Isolirung und Reinigung dieses neuen Sesquiterpenalkohols, der sich mit keinem der bisher in ätherischen Oelen aufgefundenen Sesquiterpenalkoholen identificiren liess, geschah in folgender Weise.

80 Grm. der Fraction 31 wurden mit etwas mehr alkoholischem Kali als der theoretisch berechneten Menge entsprach, $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhitzt und das verseifte Oel im Vacuum mehrmals durchfractionirt. Hierbei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1.	— 163°	= 8,0 Grm.	Sp. Gew. bei 15°	= 0,8835	opt. Dr.	= + $12^{\circ} 30'$
2.	163° — $163,5^{\circ}$	= 15,4 „	„	= 0,880	„	= + $13^{\circ} 06'$
3.	$163,5^{\circ}$ — 164°	= 19,3 „	„	= 0,880	„	= + $13^{\circ} 20'$
4.	164° — 165°	= 30,3 „	„	= 0,880	„	= + $13^{\circ} 32'$
5.	165° — 168°	= 4,2 „	„	= 0,8825	„	= + $13^{\circ} 15'$

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Fraction 31 sehr einheitlich zusammengesetzt ist. Analyse der Mittelfraction 4:

0,1360 Grm. Substanz gaben 0,4086 Grm. CO_2 u. 0,1426 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:

C = 81,10

H = 11,70

Gefunden:

80,94 %

11,65 „.

4 Grm. der Fraction 3 wurden acetylirt. Erhalten 4,2 Grm. eines gelben Oels mit dem spec. Gew. 0,887, opt. Drehung ± 0 , Verseifungszahl: 114,8 = 54,1 % Acetat.

Die mitgetheilten Daten ergeben also, dass die Fraction 31 aus einem rechtsdrehenden Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ besteht, den wir

Nerolidol

nennen. Von den bisher bekannten Sesquiterpenalkoholen unterscheidet sich der neue besonders durch ein abnorm niedriges spec. Gewicht von 0,880, welches vermuthen lässt, dass ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol vorliegt. Der

Siedepunkt liegt unter 6 Mm. Druck bei 128°—129°, unter 25 Mm. bei 164°—165°. Bei gewöhnlichem Druck siedet der neue Sesquiterpenalkohol unzersetzt bei 276°—277°. Das optische Drehungsvermögen ist +13° 32'. Der Alkohol lässt sich nicht quantitativ acetyliren. Sein Geruch ist schwach und trägt zur Geruchswirkung des Neroliöls nicht erheblich bei, wohl aber übt er wegen seines lange haftenden Geruches eine fixirende Wirkung aus.

4. Stickstoffhaltige Bestandtheile.

Ausser dem Anthranilsäuremethylester enthält das Neroliöl

Indol.

Der positive Nachweis des Indols im Neroliöl¹⁾, welcher der Firma Schimmel & Co. nicht gelang (l. c.), wurde von uns in folgender Weise geführt: Eine bei der Durchfractionirung des Neroliöls im Vacuum (siehe oben) erhaltene von Anthranilsäuremethylester freie Fraction von 42 Grm., welche zwischen 100°—120° unter 5 Mm. Druck übergegangen war, zeigte starke Stickstoffreaction. Sie wurde daher mit 4 Grm. Pikrinsäure auf dem Wasserbade erwärmt und das nach den früheren Angaben aus dem Pikrat gewonnene Rohindol²⁾ durch Sublimation zwischen Uhrgläsern gereinigt. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther hatte das Indol (0,5 Grm.) den richtigen Schmelzp. 52° und konnte es durch seine bekannten Reactionen indentificirt werden.

Auch in den der obigen Fraction benachbarten Fractionen konnte in gleicher Weise Indol in geringen Mengen nachgewiesen werden (vgl. weiter unten den Nachweis des Indols und anderer stickstoffhaltiger Verbindungen im Orangenblüthenwasseröl und Orangenblüthenextractöl).

Pyrrol oder Pyrrolerivate haben H. und E. Erdmann³⁾ in den Vorläufen eines Neroliöls nachgewiesen. Wir

¹⁾ Nach der Auffindung des Indols in der Jasminpomade (vergl. A. Hesse, Ber. 32, 2612) ist im Laboratorium von Heine u. Co. durch Herrn Dr. Paul Engels bereits am 6. Mai 1899 Indol in der Orangenpomade unzweideutig nachgewiesen worden.

²⁾ Die Zerlegung des Pikrats muss sehr vorsichtig (nicht zu lange erwärmen!) erfolgen, da sonst leicht das Indol verharzt.

³⁾ Ber. 32, 1217 (1899).

konnten in den Vorläufen unserer echten Oele diese Verbindungen nicht auffinden. Da auch Schimmel & Co gleichfalls diese Verbindungen im Neroliöl nicht, wohl aber in den Vorläufen des Petitgrainöls nachgewiesen haben¹⁾, da ferner H. und E. Erdmann angeben, dass nicht alle von ihnen untersuchten Neroliöle diese Reaction gaben, so liegt die Annahme nahe, dass das eine von H. und E. Erdmann untersuchte Oel vielleicht mit Petitgrainöl verfälscht war. Wenn dieser Unterschied der beiden Oele sich allgemein bestätigt, so würde man in dem Auftreten von Pyrrolreactionen in den Vorläufen von Neroliöl einen glatten und leichten Nachweis von Verfälschungen des Neroliöls mit Petitgrainöl besitzen. Diese Reaction wird daher weiter verfolgt werden.

Wenn man, so genau dieses unter den obwaltenden complicirten Verhältnissen möglich ist, die

Zusammensetzung des Neroliöls

berechnet, so erhält man das in Tabelle III zusammengestellte Ergebniss.

Tabelle III.

Bestandtheile		Ungefähre Menge in %
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen	35 %
	2. Camphen	
	3. Dipenten	
	4. Paraffin C ₂₇	
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool	30 %
	6. l-Linalylacetat	7 %
	7. d-Terpineol	2 %
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4 %
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4 %
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol	6 %
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester .	0,6 %
	14. Indol	unter 0,1 %
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandtheile und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenyllessigsäure und Benzoëssäure(?)	11,2 %

¹⁾ Octoberbericht 1902, S. 65.

II. Orangenblüthenwasseröl.

a) Eigenschaften.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung dargelegt, dass bei der Destillation der Orangenblüthen die geruchlich werthvollsten Anteile des Orangenblüthen-Riechstoffs in das Destillationswasser übergehen. Das damals untersuchte Orangenblüthenwasseröl war aus dem im Handel befindlichen Orangenblüthenwasser gewonnen worden. Wir sind heute in der Lage, über Orangenblüthenwasseröl zu berichten, welches bei den oben angegebenen (S. 485) eigenen Destillationen gewonnen worden ist. Bei der erschöpfenden Extraction der bei der Destillation der Orangenblüthen erhaltenen 30361 Kilo Orangenblüthenwasser wurden ca. 10 Kilo Orangenblüthenwasseröl erhalten, nachdem das Rohöl durch Destillation mit Dampf von harzigen Verunreinigungen befreit worden war. Dieses Oel zeigte folgende Eigenschaften:

Spec. Gew. 0,945 bei 15°, optische Drehung: + 2° 30', Verseifungszahl 49 entsprechend 13,3% Anthranilsäuremethylester bzw. 17,15% Linalylacetat. Die Bestimmung des Gehalts an Anthranilsäuremethylester ergab 11,6%, die Acetylierung des anthranilsäurefreien Oels einen Gehalt von 50%—51% an freien Alkoholen im Orangenblüthenwasseröl.

Gehalt des Wasseröls an primären (und secundären?) Alkoholen.

16 Grm. anthranilsäuremethylesterfreies Oel wurden mit 12 Grm. Benzol und 17 Grm. Phtalsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Verbraucht: 5 Grm. Anhydrid. Der Phtalester ergab beim Verseifen 2,5 Grm. Alkohol, woraus man einen Gehalt von 12% an primären (und secundären?) Alkoholen (Geraniol, Phenyläthylalkohol und Nerol, siehe unten) berechnen kann. Das mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaction getretene Oel wurde nach dem Verseifen nochmals mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Wir konnten keinen Phtalester isoliren, woraus sich ergibt, dass die im anthranilsäuremethylesterfreien Oel noch vorhandenen 4%—5% Ester nicht Ester primärer Alkohole sind.

b) Die Zusammensetzung des Orangenblüthenwasseröls.

Die genauere Untersuchung des selbst destillirten Orangenblüthenwasseröls ist noch nicht vollendet. Wir theilen in Folgendem die Resultate mit, welche bei der Fortsetzung unserer früheren¹⁾ Untersuchung des Orangenblüthenwasseröls sich ergeben haben.

Wie die dort auf S. 259 angegebene Tabelle zeigt, enthielten insbesondere die höheren Fractionen des Wasseröls reichliche Mengen Anthranilsäuremethylester, welche, da sie die Untersuchung sehr hinderten, zunächst entfernt wurden. Das so erhaltene Oel wurde mit den anthranilsäuremethylesterfreien Wasserölen, über welche wir auf S. 250 unserer ersten Arbeit berichteten, vereinigt und in der folgenden Weise untersucht:

150 Grm. Oel, welches ein spec. Gew. von 0,915, optische Drehung $+2^{\circ} 50'$ und einen Estergehalt von 6% (ber. auf Linalylacetat) hatte, wurde, da die Isolirung der geringen Menge des Esters sich als unmöglich erwies, mit alkoholischem Kali verseift. Bei dieser Verseifung wurde die Abspaltung einer nicht unbeträchtlichen Menge Ammoniak beobachtet, woraus sich ergibt, dass noch andere stickstoffhaltige Substanzen im Orangenblüthenwasseröl vorkommen, als Anthranilester und Indol. Die Bestimmung des in titrirter Schwefelsäure aufgefangenen Ammoniaks ergab Werthe, welche etwa der Spaltung von 1,35 Grm. Phenylacetonitril entsprechen würden. Näheres über diese, hierdurch angedeuteten, stickstoffhaltigen Verbindungen können wir noch nicht mittheilen. Wir bemerken noch, dass wir beim Extrahiren der beim Verdampfen der Verseifungslauge gewonnenen Kalisalze mit absolutem Alkohol neben den Kaliumsalzen der Säuren noch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz neben den Kalisalzen erhielten, welche den Schmelzpunkt 159° zeigte. Der Körper scheidet sich beim Einengen der alkoholischen Extracte in weissen Blättchen aus, die in Aether sehr schwer,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 258.

leichter in siedendem Alkohol und heissem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen der stickstoffhaltigen Verbindung mit Natrium entsteht Ammoniak und Anilin. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

0,14075 Grm. Subst. gaben 0,3646 Grm. CO_2 u. 0,0874 Grm. H_2O .

Gefunden: C = 70,67 %, H = 6,9 %.

Durch Ansäuern der wässerigen Lösung der beim Verseifen des Wasseröls erhaltenen Alkalisalze und Ausäthern wurde neben Essigsäure

Phenylelessigsäure

gewonnen, welche durch ihren Schmelzp. 76° und durch die Analyse identificirt wurde:

0,1500 Grm. Subst. gaben 0,3870 Grm. CO_2 und 0,0800 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$:

C = 70,58

H = 5,88

Gefunden:

70,36 %

5,93 „.

Nach mehrfacher Fractionirung des beim Verseifen gewonnenen Neutralöls unter einem Druck von 10 Mm. wurden folgende Fractionen erhalten:

1.	78° — 80°	= 13,03 Grm.	sp. Gew. bei 20°	0,882	opt. Dr.	— $3^\circ 30'$
2.	80° — 82°	= 34,18 „	„	0,8815	„	— $3^\circ 10'$
3.	82° — 85°	= 15,50 „	„	0,8855	„	— $1^\circ 20'$
4.	85° — 90°	= 14,82 „	„	0,8945	„	+ $1^\circ 30'$
5.	90° — 95°	= 14,93 „	„	0,913	„	+ $7^\circ 05'$
6.	95° — 100°	= 15,64 „	„	0,936	„	+ $15^\circ 35'$
7.	100° — 107°	= 8,55 „	„	0,929	„	+ $11^\circ 40'$
8.	107° — 112°	= 7,25 „	„	0,911	„	+ $6^\circ 45'$
9.	112° — 140°	= 3,28 „	„			
10.	140° — 160°	= 4,52 „	„			
		131,7 Grm.				

Aus den ersten 3 Fractionen konnten primäre Alkohole mittels Phtalsäureanhydrid nicht isolirt werden, dagegen ergaben die 69 Grm. der Fractionen 4—10, in der oben beschriebenen Weise mit Phtalsäureanhydrid behandelt, 14 Grm. eines rosenartig riechenden Oels, welches bei 10 Mm. Druck von 100° — 115° überging, und dessen Untersuchung die Gegen-

wart von

Phenyläthylalkohol

ergab.

Dieser wurde nach dem Verfahren von v. Soden und Rojahn¹⁾ isolirt. Die aus den 14 Grm. primärer (und secundärer?) Alkohole gewonnenen 4,3 Grm. rohen Phenyläthylalkohols wurden in das Acetat übergeführt und dieses durch Aboxydation nach dem früher²⁾ beschriebenen Verfahren von den Acetaten ungesättigter Alkohole befreit. Das gereinigte Phenyläthylacetat wurde durch Bestimmung seiner Eigenschaften (spec. Gew. 1,041 bei 15°, Siedep. 233°—234°) und durch Verbrennung identificirt.

- I. 0,1487 Grm. Subst. gaben 0,3948 Grm. CO₂ u. 0,0965 Grm. H₂O.
 II. 0,1884 Grm. Subst. gaben 0,5006 Grm. CO₂ u. 0,1253 Grm. H₂O.
 III. 0,1838 Grm. Subst. gaben 0,4876 Grm. CO₂ u. 0,1209 Grm. H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₂O₂:

Gefunden:

C = 73,17	72,41	72,47	72,35 %
H = 7,32	7,21	7,39	7,31 „.

Nach diesen Analysen-Resultaten war die Entfernung der ungesättigten Alkohole fast vollständig gelungen.

Aus dem Acetat wurde der Phenyläthylalkohol durch Verseifen regenerirt und durch Oxydation zu Phenylacetaldehyd, bezw. Phenylessigsäurephenyläthylester (a. a. O.) und durch Ueberführung in das Phenylurethan, Schmelzp. 79°, identificirt.

Die nach der Abscheidung des Phenyläthylalkohols zurückbleibenden primären Alkohole erwiesen sich als ein Gemenge von

Geraniol und Nerol,

die in der S. 500 beschriebenen Weise von einander getrennt und analysirt wurden.

Analyse des mit Chlorcalcium isolirten Geraniols.

0,1632 Grm. Subst. gaben 0,4643 Grm. CO₂ und 0,1720 Grm. H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₆O:

Gefunden:

C = 77,9	77,6 %
H = 11,7	11,7 „.

Analyse des Nerols, welches durch mehrmaliges Rectificiren mit Dampf von den letzten Spuren Phenyläthylalkohol befreit worden war:

0,1311 Grm. Substanz gaben 0,3734 Grm. CO₂ u. 0,1360 Grm. H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₆O:

Gefunden:

C = 77,9	77,68 %
H = 11,7	11,53 „.

¹⁾ Ber. 33, 1721 (1900).

²⁾ Hesse, Ber. 32, 775 (1899).

In ganz analoger Weise haben wir ferner aus dem ätherischen Oele, welches aus

Orangenpomade

gewonnen war¹⁾, die erwähnten primären Alkohole und die beim Verseifen entstehenden Säuren isolirt. Wir unterlassen es, nähere Einzelheiten anzugeben, da ganz analog, wie unter Wasseröl beschrieben, verfahren wurde. Wir bemerken nur noch, dass wir in den Verseifungslaugen des ätherischen Oels aus der Orangenpomade neben Phenylessigsäure auch Salicylsäure durch den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion nachgewiesen haben.

Die Fractionirung der nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaction getretenen Antheile ergab die in Tabelle IV zusammengestellten Resultate.

Tabelle IV.

755,5 Mm. Druck 10 Mm. Druck	1.	—197° = 12,6	Grm.	sp. Gew. bei 15° = 0,878	Opt. Dr. = — 6° 20'
	2.	197°—198° = 11,6	„	= 0,877	„ = — 7° 40'
	3.	198°—199° = 75,5	„	= 0,875	„ = — 8° 05'
	4.	199°—200° = 28,3	„	= 0,877	„ = — 7° 30'
	5.	200°—202° = 20,6	„	= 0,880	„ = — 5° 45'
	6.	202°—205° = 8,6	„	= 0,886	„ = — 3° 00'
	7.	82°— 86° = 2,48	„	= 0,890	„ = — 0° 40'
	8.	86°— 91° = 18,03	„	= 0,901	„ = + 2° 15'
	9.	91°— 96° = 10,47	„	= 0,920	„ = + 10° 30'
	10.	96°—101° = 8,40	„	= 0,934	„ = + 17° 40'
	11.	101°—112° = 6,30	„	= 0,940	„ = + 17° 15'
	12.	112°—130° = 4,55	„	= 0,925	„ = + 10° 00'
	13.	130°—140° = 9,10	„	= 0,895	„ = + 10° 00'
	14.	140°—155° = 9,60	„	= 0,884	„ = + 11° 30'
		Rückstand = 1,20	„.		

Die über 100° bei 25 Mm. siedenden Fractionen wurden auf die Gegenwart von

Indol

untersucht. Dabei ergaben die von 100°—110° siedenden Antheile schwache, die von 110°—140° siedenden Fractionen starke Indolreaction mit Pikrinsäure. Das Indol wurde durch das Pikrat isolirt, das erhaltene Rohindol durch Sublimation und Krystallisation gereinigt und hierauf durch den Schmelzpunkt 52° und die bekannten Reactionen identifizirt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 248.

In den unter 200° bei Atmosphärendruck siedenden Fractionen konnte links-Linalool, in den stark rechts drehenden Fractionen durch den Schmelzpunkt 35° und den Schmelzpunkt seines Phenylurethans (111°) krystallisirendes rechts-Terpineol in der oben beschriebenen Weise nachgewiesen werden.

Die vorstehende Untersuchung des Orangenblüthenwasseröls zeigt also, dass, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole im Wasseröl, dieselben Verbindungen wie im Neroliöl, aber in einem anderen quantitativen Verhältniss vorkommen. Die leichter löslichen Antheile, die Alkohole, sind in grösserem Procentsatz im Wasseröl (50% — 51%) enthalten, als im Neroliöl (35% — 38%). Von den Estern löst sich im Wasser procentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl: $0,6\%$, im Wasseröl: 12% — 16%), als Terpenalkoholester (im Neroliöl: 15% — 16% , im Wasseröl: 3% — 5%).

Dieses Resultat lehrt, dass bei Untersuchungen über die Entwicklung der ätherischen Oele, insbesondere bei dem Studium der Bildung der Ester aus den freien Alkoholen bei der Weiterentwicklung der Pflanze das Wasseröl eine sorgsame Berücksichtigung finden muss. Anderenfalls können, besonders wenn die zu vergleichenden Pflanzentheile nicht unter ganz gleichen Bedingungen destillirt werden, und wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen, durchaus falsche Resultate erhalten werden. Die interessanten Studien Charabot's¹⁾ über die Bildung der Ester aus den Alkoholen sind daher nicht völlig beweiskräftig, da das Destillationswasser bzw. das darin enthaltene Oel von Charabot leider nicht beachtet worden ist.

¹⁾ Ann. Chim. [7] 21, 207; Chem. Centralbl. 1900, II, 1024.

B) Extraction.

Das Verfahren der Extraction der Orangenblüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln gewinnt in den letzten Jahren stetig grössere Bedeutung. Denn der durch eine sachgemässe Extraction gewonnene Riechstoff ist qualitativ unstreitig der beste, er giebt den Geruch der Orangenblüthe in voller Naturwahrheit wieder. Wie wir in unseren ersten Mittheilungen dargelegt haben, sind auch die Ausbeuten bei der Extraction grösser, als bei der Maceration. Bei der Orangenblüthe wird daher die Extraction das alte Pomadenverfahren mehr und mehr verdrängen.

Zur Extraction der Orangenblüthen wird meistens Petroläther benutzt, welcher trotz gewisser Nachtheile¹⁾ für diesen Zweck immer noch das brauchbarste Mittel ist. Der Petroläther löst aber nicht nur das in den Blüthen enthaltene ätherische Oel, sondern auch Farbstoffe, Harze und die den Ueberzug der Blüthenblätter bildenden Wachse, sodass das primäre Extractionsprodukt wie auch das im Handel befindliche Extractöl (*Essence concrète de fleurs d'orangers*) krystallinisch erstarrt sind. Diese Handelsprodukte haben aus diesem Grunde trotz ihres feinen Geruchs bei den Parfümeuren manchen Widerstand gefunden, weil sie durch das in Alkohol unlösliche Pflanzenwachs unbequem in der praktischen Verwendung sind.

Nach den Vorschriften, welche in den Listen der verschiedenen Firmen zur Anwendung dieser Riechstoffe angegeben sind (wiederholtes Verreiben der concreten Oele mit absolutem Alkohol) kann man die in Alkohol löslichen Antheile vom unlöslichen, geruchlosen Wachs trennen. Die so erhaltenen Extracte geben nach dem Ausfrieren und Abdestilliren des Alkohols im Vacuum die in der *Essence concrète* enthaltenen Riechstoffe, vereint mit Harzen und anderen in Alkohol löslichen Extractivstoffen. Die mit dem Alkohol im Vacuum etwa in geringer Menge übergehenden Riechstoffe werden durch nochmalige Rectification gewonnen. Durch Destillation mit Wasserdampf, sorgsames Ausäthern der Destillate und Entfernen des Aethers im Vacuum wird aus diesem Extractöl das eigentliche ätherische Orangen-

¹⁾ Auf einen derselben wurde auch von E. Erdmann (Ber. 34, 2282) hingewiesen.

blüthenextractöl erhalten, während die nichtflüchtigen Extractivstoffe zurückbleiben.¹⁾

Das Resultat der Extraction von Orangenblüthen mit Petroläther und Gewinnung des

ätherischen Orangenblüthenextractöls

in der beschriebenen Weise war, dass 1000 Kilogr. Orangenblüthen 806 Grm. ätherisches Oel ergaben, welches folgende Eigenschaften zeigte: Spec. Gew. 0,913, opt. Drehung: -2° . Verseifungszahl: $117,2 = 41\%$ Ester (ber. auf Linalylacetat); Gehalt an Anthranilsäuremethylester $6,5\%$. Der mit Dampf nicht flüchtige Destillationsrückstand hatte ein spec. Gew. von 0,970 und die Verseifungszahl 92,4.

Das durch Destillation der extrahirten Blüthen mit directem Dampf erhaltene, vom Wasser abgehobene Oel hatte ein spec. Gew. von 0,894, die opt. Drehung $+0^{\circ}52'$ und einen Estergehalt von $42,35\%$. Das zugehörige Wasseröl ist noch nicht untersucht.

Die zur gleichen Zeit, dem Höhepunkte der Ernte, angestellten Destillationsversuche mit Orangenblüthen (siehe oben Tab. I S. 485) ergaben ca. $1,1\%$ Neroliöl und $0,3\%$ Wasseröl, also im Ganzen ca. 1400 Grm. ätherisches Oel aus 1000 Kgrm. Blüthen mit den oben angegebenen Eigenschaften. Die Extraction liefert demnach ein ganz anderes ätherisches Oel, welches sich von dem durch Destillation erhältlichen Produkt ganz besonders durch seinen hohen Estergehalt unterscheidet. Diese grosse Differenz im Estergehalt der Oele kann, wenn man nicht zu ganz unwahrscheinlichen Annahmen seine Zuflucht nehmen will, wohl nur dadurch erklärt werden, dass bei der Destillation der Orangenblüthen in der gewöhnlichen Weise eine ganz beträchtliche Esterspaltung stattfinden muss.

Wir haben in unserer ersten Arbeit bereits angegeben, dass von Jeancard und Satie²⁾ der Versuch gemacht worden

¹⁾ Destillirt man die wachshaltige Essence concrète mit Dampf, um das darin enthaltene ätherische Oel zu gewinnen, so wird das mit Wasserdampf etwas flüchtige Wachs mit überdestillirt, und man erhält verunreinigte, meistens durch die Gegenwart dieser Wachse erstarrende, in Alkohol nicht klar lösliche, ätherische Oele.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 23, 605 (1900); vgl. Chem. Centralbl. 1900, II, 377.

ist, aus der Säurezahl des Orangenblüthenwassers und aus den Eigenschaften eines nicht rectificirten Orangenblüthenextracts die bei der Destillation der Orangenblüthen wahrscheinlich eintretende Esterspaltung zu beweisen. Wir haben auch dargelegt, weshalb auf dem von Jeancard und Satie eingeschlagenen Wege dieser Beweis nicht erbracht werden konnte. Wir haben ferner über unsere damaligen Versuche berichtet, welche wir anstellten, um Anhaltspunkte darüber zu erlangen, in wie weit dieser Factor bei der Beurtheilung der Destillation in Rechnung zu setzen sei. Wir haben damals schon (a. a. O. S. 258) auf den hohen Estergehalt des Pomadenöles hingewiesen, und wir müssen aus allen bisher vorliegenden That-sachen schliessen, dass die bei der Destillation von Orangenblüthen stattfindende Esterspaltung beträchtlich grösser ist, als wir bisher annahmen.

Die von uns früher untersuchte Erscheinung, dass bei der Destillation sehr wesentliche Antheile des Orangerblüthenriechstoffs in das Destillationswasser übergehen einerseits und die Esterspaltung andererseits, sind also die bis jetzt ermittelten Erklärungen für den grossen Unterschied des Geruches des Neroliöls von dem der Extractions- und Macerationsprodukte.

Naturgemäss ist diese Erkenntnis für die Industrie der ätherischen Oele, welche bisher vorzugsweise das Destillationsverfahren ausübt, von grosser Bedeutung, und werden diese Untersuchungen, aus denen sich vielleicht auch noch weitere Unterschiede der beiden Verfahren ergeben werden, eingehend weiter verfolgt werden.

Aber nicht nur für die Technik, sondern auch für die wissenschaftliche Erforschung der ätherischen Oele und für die Klärung der Frage, was denn unter einem ätherischen Oele im wissenschaftlichen Sinne zu verstehen ist und wie man die ätherischen Oele am besten ohne Beimischungen gewinnt, sind die beschriebenen Erscheinungen gleichfalls wichtig. Auf analoge Erscheinungen hat der eine von uns ¹⁾ a. a. O. bereits hingewiesen. Es erscheint hiernach, als ob die Extractionsmethode nicht nur für die Riechstoffindustrie qualitativ hervorragende Produkte zu schaffen im Stande sei, sondern auch die für die wissenschaft-

¹⁾ A. Hesse, Ber. **34**, 2932 (1901).

liche Erforschung der ätherischen Oele am besten geeigneten Materialien schafft. Dieser Vorzug der Extractionsmethode ist auch begreiflich. Denn die in der Kälte erfolgende Extraction, die bei sehr niedriger Temperatur stattfindende Entfernung des Lösungsmittels vermeidet am besten die Zersetzung der in der Blüthe enthaltenen Riechstoffe.

In dem nicht mit Dampf rectificirten Extract ist das ätherische Oel, gemischt mit Harzen, Wachs, Farbstoffen u. s. w. sicher im Wesentlichen so enthalten, wie in der Blüthe. Dass speciell bei der Orangenblüthe die für den Geruch derselben wichtigen Bestandtheile, Anthranilsäuremethylester und Indol, fertig gebildet in der Blüthe enthalten sind und nicht, wie bei der Jasminblüthe¹⁾, secundär beim Weiterleben der Blüthe während der Enfleurage oder bei der Destillation entstehen, ergiebt sich aus folgenden Versuchen, welche mit dem nicht mit Wasserdampf behandelten Extractöl angestellt wurden:

1. 10 Grm. Oel wurden in trockenem Aether gelöst und mit Aetherschwefelsäure gefällt. Zur Titration des ausgefallten Niederschlags wurden 7,5 Ccm., zur Verseifung 4,1 Ccm. halbnormaler, alkoholischer Kalilauge gebraucht. Hieraus berechnet man, dass das in dem Extractöl, neben Wachs, Harzen, Farbstoffen u. s. w. enthaltene ätherische Oel 6,25 % Anthranilsäuremethylester enthält, also fast dieselbe Menge, wie nach der Destillation (s. oben).

2. 6 Grm. Oel wurden mit 0,2 Grm. Pikrinsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Petroläther ausgefällte Pikrat ergab beim Erwärmen mit Sodalösung, Extrahiren des Rohindols mit Aether und Rectification mit Wasserdampf: 0,02 Grm. Indol.

In ihrem letzten Octoberheft bespricht die Firma Schimmel & Co. bei dem Artikel Neroliöl auch die Erscheinung, dass das bisherige Destillationsverfahren bei der Orangenblüthe nicht zu einem „normalen Oele“ führt. Genannte Firma macht den Vorschlag, behufs Gewinnung eines Normalöls zu dem alten Verfahren der Cohobation zurückzukehren und das Orangenblüthenwasser so lange zu cohobiren, bis es geruchlos geworden ist.

¹⁾ A. Hesse, Ber. 34, 2930.

Wir können diesen Vorschlag nicht befürworten. Denn ganz gewiss wird man bei den Orangenblüthen auf diesem Wege nicht zu einem Normalöl gelangen. Dagegen sprechen die in unserer ersten Mitteilung angegebenen Verseifungsversuche von Linalylacetat mit Wasser¹⁾, die vorstehenden Untersuchungen und auch die Cohobationsversuche der Firma Schimmel & Co. mit Orangenblüthen, welche sie in ihrem Geschäftsbericht vom October 1891 S. 26 und October 1894 S. 40 mitgetheilt hat und welche auch in das Handbuch „Die ätherischen Oele“ von Gildemeister und Hoffmann S. 628 aufgenommen worden sind. Das von Schimmel & Co. durch Cohobation gewonnene und als normales Oel bezeichnete Oel Nr. 3 hat ein spec. Gew. von 0,876 und die Verseifungszahl 21; es hat also nur einen Estergehalt von 7,35% (ber. auf Linalylacetat), d. h. nur etwa halb so viel Ester wie Neroliöl (s. oben) und ganz erheblich weniger als das durch Extraction gewonnene Oel.

Wenn man das ätherische Oel der Orangenblüthe durch Destillation gewinnen will, so bleibt nichts anderes übrig, als das Destillationswasser erschöpfend zu extrahiren und das extrahirte Oel mit dem abgehobenen Oel zu mischen. Wie durch unsere früheren und vorstehenden Untersuchungen bewiesen wird, erhält man alsdann ein Oel, welches zwar mit dem durch Extraction gewonnenen Normalöl noch nicht identisch ist, demselben aber in seinen Eigenschaften ganz bedeutend näher kommt, als Neroliöl und das durch Cohobation erhaltene Oel.

Leipzig, im October 1902, Laboratorium von Heine & Co.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 256.