1. Analog dem Harnstoff condensiren sich Phenylharnstoff und Methylharnstoff mit Oxalessigester, was dafür spricht, dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe in Reaction tritt, d. h. mit der Hydroxylgruppe des tautomeren Oxalessigesters als Wasser austritt.

2. Nur Uracilcarbonsäureester giebt ein Silbersalz, resp. eine Acetylverbindung; das Silber, resp. die Acetylgruppe tritt in die Imidgruppe. Phenyluracilcarbonsäureester und Methyluracilcarbonsäureester geben weder ein Silbersalz, noch eine Acetylverbindung, was dadurch erklärt ist, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch C_6H_5 , resp. CH_3 ersetzt.

3. Benzaldehyd lässt sich mit Uracilcarbonsäureester nicht condensiren, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass darin keine Methylengruppe, sondern eine Methingruppe vorhanden ist.

Dresden, Juli 1897.

Die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele;

von

J. Bertram und E. Gildemeister.

Unter obigem Titel hat H. Erdmann in Gemeinschaft mit E. Erdmann und P. Huth vor Kurzem in diesem Journal¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, welche sich im Wesentlichen mit der Darstellung und Beschreibung einiger neuer Derivate des Geraniols („Rhodinol“ Erdmann und Huth) beschäftigt.

Die dort niedergelegten Mittheilungen sind im Allgemeinen als eine dankenswerthe Erweiterung unserer Kenntniss des Geraniols zu begrüßen, in einigen Punkten aber bedürfen sie der Berichtigung.

Auf S. 4 der Abhandlung wird, allerdings ohne Angabe von Beweisen, behauptet, man könne aus der von Jacobsen entdeckten Chlorcalciumverbindung des Geraniols durch Zerlegen mit Wasser kein reines Geraniol gewinnen, weil dabei als Nebenprodukte chlorhaltige, organische Verbindungen von äusserst unangenehmem Geruch entstünden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 56, 1.

Da wir seit Jahren diese Chlorcalciumverbindung zur Abscheidung des Geraniols aus ätherischen Oelen benutzt, und dabei niemals das Auftreten derartiger Nebenprodukte beobachtet hatten, so sahen wir uns veranlasst, die Angaben Erdmann's auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Zu diesem Zwecke haben wir zunächst einige, von einer früheren Arbeit¹⁾ herrührende Präparate untersucht. Es waren dies Muster von Geraniol aus deutschem Rosenöl, aus türkischem Rosenöl (2 Präparate), aus Citronellöl, aus afrikanischem Geraniumöl (Pelargonium), aus Palmarosaöl und aus dem sog. „Licarhodol“. Keines dieser Präparate enthielt auch nur die geringste Spur von Chlor. Wir haben dann neuerdings mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung grössere Mengen (300—400 Grm.) Geraniol aus Palmarosaöl und aus Citronellöl isolirt, auch diese Präparate waren vollkommen chlorfrei, und hatten den angenehmen Geruch des reinen Geraniols.

Da wir annehmen müssen, dass der Misserfolg der Herren Erdmann einer ungeeigneten Darstellungsweise zuzuschreiben ist, so wollen wir an dieser Stelle unser Verfahren, welches wir schon einmal kurz mitgetheilt haben²⁾, nochmals ausführlicher beschreiben:

200 Grm. Palmarosaöl werden mit 200 Grm. trockenem, staubfein gepulvertem Chlorcalcium sorgfältig verrieben. Wenn das Gemisch, welches sich in Folge der eingetretenen Reaction auf 30°—40° erwärmt, zu erstarren beginnt, so stellt man es in einem Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort. Die entstandene feste Masse wird dann zerkleinert, mit wasserfreiem Aether, Benzol oder Petroläther verrieben, auf ein Filter gebracht, vor der Luftpumpe abgesaugt und durch mehrmals wiederholte Behandlung mit Aether etc. von dem nicht in Verbindung gegangenen Oel befreit.

Die so erhaltene feste, schneeweisse Substanz, ein Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und von unverändertem Chlorcalcium, wird mit Wasser zerlegt. Das ausgeschiedene Rohgeraniol giebt eine starke Chlorreaction, doch rührt dies nicht von organischen Chlorverbindungen her, sondern

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 185.

²⁾ Das. 53, 233.

von aufgelöstem Chlorcalcium, bezw. Geraniol-Chlorcalcium, denn nach 2—3 maligem Auswaschen mit lauwarmem Wasser ist das Oel völlig chlorfrei und giebt, nach dem Abdunsten des Aethers, bei der Destillation im Vacuum chemisch reines Geraniol.¹⁾

0,1768 Grm. Geraniol gaben 0,5041 Grm. CO ₂ und 0,1877 Grm. H ₂ O.		
Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O=154:		
C	77,92	77,76 %
H	11,69	11,80 „.

Der Siedepunkt des reinen Geraniols ist nach unseren mehrjährigen Erfahrungen:

110°—111°	bei 10 Mm. Druck,
121°	„ 18 „ „
230°	„ Atmosphären-Druck.

H. Erdmann und E. Erdmann geben 110,5°—111° bei 16 Mm. Druck an.

Man kann das chlorcalciumhaltige Rohgeraniol, auch ohne vorheriges Auswaschen, durch Destillation mit Wasserdampf reinigen, doch darf man es nicht über freiem Feuer destilliren, weil das Chlorcalcium bei höherer Temperatur auf das Geraniol unter Bildung übelriechender Produkte einwirkt. Wie es scheint, entstehen dabei chlorhaltige, organische Verbindungen, denn der im Kolben verbleibende Rückstand giebt nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser noch eine deutliche Chlorreaction.

Auf S. 35ff. der Abhandlung besprechen Erdmann und Huth einige geraniolhaltige Handelsprodukte, wobei namentlich das „Geraniol“ der Firma Schimmel u. Co. und das „Rhodinol“ der *Société chim. des usines du Rhône* berücksichtigt wurden. Das erstgenannte Präparat wird von den Autoren sehr abfällig beurtheilt und u. A. behauptet, es zeige keinen constanten Siedepunkt und sei durch übelriechende, chlorhaltige Verbindungen verunreinigt etc. etc. Hierzu erklären wir im Namen der Firma Schimmel u. Co. folgendes:

¹⁾ Da sich das Geraniol unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft rasch verändert, so muss man zur Gewinnung von analysenreinen Präparaten besondere Vorsichtsmassregeln anwenden. Es empfiehlt sich, bei der Vacuumdestillation durch die Capillare nicht Luft, sondern Kohlensäure eintreten zu lassen, und die Substanz unmittelbar nach der Destillation in Röhrchen einzuschmelzen.

Nach Kenntnissnahme der Erdmann'schen Publication sind die im Lager der Fabrik befindlichen Vorräthe, sowie ferner vier zufällig aufbewahrte Proben von Handelsgeraniol, welche aus den Jahren 1895, 1896 und 1897 stammten, untersucht worden, wobei sich herausstellte, dass diese Präparate sämmtlich vollkommen chlorfrei waren.

Da mithin die Angaben der beiden Interessenten (der Vertreter der *Société chim. des usin. du Rhône* und der Firma Schimmel u. Co.) in schroffem Widerspruch standen, so erschien es wünschenswerth, zur Entscheidung das Urtheil unbetheiligter Sachverständiger zu hören.

Aus diesem Grunde hat sich die Firma Schimmel u. Co. an einige Gelehrte gewandt, welche vor dem Erscheinen von Erdmann's Arbeit Geraniol erhalten hatten, und die Herren Professoren Biltz, Greifswald, F. W. Semmler, Greifswald, F. Stohmann, Leipzig und F. Tiemann, Berlin, gebeten, die etwa noch vorhandenen Reste der Verbindung auf Chlor zu untersuchen.

Die genannten Herren haben sich mit grösster Liebenswürdigkeit der Mühe unterzogen und einstimmig constatirt, dass die Präparate absolut chlorfrei sind.¹⁾

Auf Grund dieser übereinstimmenden Beobachtungen muss die Behauptung Erdmann's „das Handelsgeraniol der Firma Schimmel u. Co. sei chlorhaltig“ als falsch bezeichnet werden.

Der Irrthum der Autoren rührt vielleicht daher, dass das von ihnen untersuchte Geraniol, in Folge ungeeigneter Aufbewahrung, aus der Laboratoriumsluft Chlor, bezw. Salzsäure, aufgenommen hatte.

Wenn Erdmann und Huth ferner behaupten, das Handelsgeraniol enthielte Citronellol, so ist auch dies unrichtig, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Präparat nach den Angaben von Tiemann und Schmidt²⁾ mit Phosphortrichlorid behandelt.

Nach unserer Auffassung ist eine derartige Besprechung von Handelsprodukten in einer wissenschaftlichen Abhandlung

¹⁾ Herr Prof. Stohmann hat 2,1 Grm. Geraniol in der Berthelot'schen Bombe verbrannt, und konnte selbst in diesem relativ grossen Quantum keine Spur Chlor auffinden.

²⁾ Ber. 29, 921.

nicht am richtigen Platze, da man die Beurtheilung des Werthes solcher Präparate getrost dem Consumenten, in diesem Falle also den Parfümeuren überlassen kann. Da nun aber die Herren Erdmann diesen Weg eingeschlagen hatten, so sahen wir uns genöthigt, ihnen auch an dieser Stelle zu antworten.

In einer früheren Veröffentlichung ¹⁾ hatten Erdmann und Huth angegeben, die alkoholischen Antheile der Pelargoniumöle („Rhodinol“ Monnet und Barbier, „Réuniol“ Hesse) seien mit Jacobsen's Geraniol identisch, weil beide bei Einwirkung von Diphenylcarbaminchlorid das gleiche Diphenylurethan, Schmelzp. 83° — 84° , geben.

Da diese Ansicht mit unseren Beobachtungen und mit denen anderer Chemiker im Widerspruch stand, so sahen wir uns damals zu einer Entgegnung ²⁾ veranlasst, in welcher wir zeigten, dass die beiden Substanzen sich bei der Oxydation, sowie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlorcalcium verschieden verhalten, woraus wir den Schluss zogen, dass die Pelargoniumöle neben dem Geraniol, welches schon früher darin nachgewiesen worden war, noch einen anderen, bisher nicht im reinen Zustande bekannten Alkohol enthalten, den Erdmann und Huth trotz der diesbezüglichen Mittheilungen verschiedener Chemiker ³⁾ übersehen hatten.

Die Richtigkeit unserer Annahme wurde bald darauf von anderer Seite bestätigt. Barbier und Bouveault ⁴⁾, Naschold ⁵⁾ und Tiemann und Schmidt ⁶⁾ wiesen übereinstimmend nach, dass in den Pelargoniumölen ausser Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, erhebliche Mengen eines Alkohols, $C_{10}H_{20}O$, vorkommen.

Der letztere wurde von Barbier und Bouveault „Rhodinol“, von Naschold „Réuniol“ genannt. Tiemann und Schmidt zeigten, dass er mit dem von Dodge ⁷⁾ durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 42 ff.

²⁾ Das. S. 225 ff.

³⁾ Hesse, dies. Journ. [2] 50, 474 und Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 118, 1154 u. 119, 281 u. 334.

⁴⁾ Compt. rend. 122, 529.

⁵⁾ Inaug.-Dissert. Göttingen 1896.

⁶⁾ Ber. 29, 903 ff.

⁷⁾ Americ. chem. Journ. 1890, 456.

Reduction des Citronellols erhaltenen Alkohol identisch ist, und bezeichneten ihn deshalb als „Citronellol“.

Auch Erdmann und Huth haben sich inzwischen (S. 38 der Abhandl.) davon überzeugt, dass das von ihnen früher als einheitlich angesehen „Rhodinol“ (Monnet und Barbier) ein Gemenge von Geraniol („Rhodinol“ Erdmann und Huth) und Citronellol ist.

Da die Streitfrage damit endgültig zu Gunsten unserer Auffassung gelöst schien, so waren wir sehr überrascht, in Erdmann's letzter Publication auf S. 45 eine Anmerkung zu finden, in welcher uns gerade in dieser Beziehung Ansichten untergeschoben werden, welche wir nicht nur niemals ausgesprochen, sondern stets entschieden bekämpft haben.

Es heisst dort wörtlich:

„Wenn sich Bertram und Gildemeister noch immer zu Vertheidigern der gänzlich haltlosen Behauptungen von Hesse über „*Réuniol*“ aufwerfen, so erklärt sich ihr Irrthum theilweise durch diese eigenthümlichen Eigenschaften einer solchen Mischung von Geraniol („Rhodinol“, Erdmann) mit Citronellol“.

Der wahre Sachverhalt ist folgender: Hesse hatte sein „*Réuniol*“ im Vertrauen auf die Reinheit der Substanz, als einen neuen Terpenalkohol bezeichnet, Erdmann und Huth behaupteten, es sei identisch mit dem Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.

Wir haben dagegen das *Réuniol* Hesse's von vornherein als ein Gemenge von Geraniol mit einem anderen noch unbekannten Alkohol angesprochen.¹⁾ Dieser Alkohol, das Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, ist inzwischen isolirt worden, nach Tiemann und Schmidt besteht das „*Réuniol*“ Hesse's aus etwa 50% Geraniol und 50% Citronellol.

Daraus geht hervor, dass Erdmann und Huth in Bezug auf das „*Réuniol*“ mindestens ebenso weit von der Wahrheit entfernt waren, wie Hesse. Erdmann's absprechende Kritik der Arbeit Hesse's könnte daher mit gleicher Berechtigung auf seine eigne erste Publication angewendet werden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 230—233.

Nach unserem Dafürhalten hat Hesse durch seine Mittheilungen die Frage aufs Neue angeregt und dadurch wesentlich zu ihrer Lösung beigetragen.

Erdmann macht uns einen Vorwurf daraus, dass wir in den Litteraturnachweisen mehrfach die Berichte der Firma Schimmel u. Co. citirt haben. Dies ist deshalb geschehen, weil die dort niedergelegten Notizen, zu deren Autorschaft wir uns an dieser Stelle ausdrücklich bekennen, bisher noch nicht anderweitig veröffentlicht waren.¹⁾

Erdmann's Bemerkungen zu unserer Mittheilung über Bildung von Dipenten aus reinem Geraniol lassen wir unberücksichtigt, da aus der Fassung unserer Notiz²⁾ deutlich hervorgeht, dass sie nichts mit der eigentlichen Streitfrage zu thun hat.

Dagegen verwahren wir uns entschieden gegen die Unterstellung Erdmann's am Schlusse seiner Anmerkung; dort heisst es nämlich:

„Wie aber Bertram und Gildemeister immer wieder mit der Behauptung kommen können, das Rhodinol aus echten

¹⁾ Erdmann hält es für nothwendig „auf die Gefahr hinzuweisen, welche mit der Herausgabe solcher wissenschaftlicher Arbeiten durch chemische Fabriken verbunden ist. Ein derartiger Handelsbericht ist seiner Natur nach nichts anderes als ein Commentar zur Preisliste der betreffenden Firma“.

Wir haben hierzu folgendes zu bemerken: Die Berichte der Firma Schimmel u. Co. zerfallen, wie jedem Leser derselben bekannt ist, in einen commerciellen und in einen wissenschaftlichen Theil. Den ersteren kann man allenfalls als „Commentar zur Preisliste“ ansehen, der letztere hat selbstverständlich nicht das geringste damit zu thun. In diesem wissenschaftlichen Theil wird regelmässig über die neueren Publicationen auf dem Gebiet der Terpene und der ätherischen Oele berichtet, auch werden hier die Arbeiten des eigenen Laboratoriums mitgetheilt. Dabei handelt es sich oft um Einzelbeobachtungen, welche in den Journalen der Fabrik vergraben bleiben würden, weil sie sich nicht zur Publication in wissenschaftlichen Zeitschriften eignen.

Wie daraus eine „Gefahr für die Wissenschaft“ entstehen soll, ist uns unklar, wir glauben vielmehr, dass ein solches Vorgehen nur nützlich sein kann. Dies hat z. B. auch E. Erdmann (dies. Journ. [2] 56, 155) erst vor Kurzem an sich selbst erfahren.

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die „Berichte“ jedem Gelehrten auf Wunsch von der Firma Schimmel u. Co. gern zugänglich gemacht werden.

²⁾ Dies. Journ. [2] 53, 236.

Geraniumölen sei keineswegs identisch mit dem Rhodinol aus Rosenöl, ist uns unverständlich.“

Eine solche Behauptung haben wir niemals ausgesprochen, denn der betreffende Passus unserer Entgegnung lautet wörtlich:

„Das Rhodinol des Rosenöls (Eckart, Barbier und Bouveault) ist keineswegs identisch mit dem „Rhodinol de Pelargonium“ Barbier und Bouveault.“

Durch Hinweglassung der Autornamen und der Anführungszeichen hat Erdmann den Sinn unserer Bemerkung vollkommen verändert. Derselbe ist einfach folgender:

Die von Barbier und Bouveault mit dem Namen „Rhodinol de Pelargonium“ bezeichnete Verbindung ist verschieden von dem Rhodinol, welches Eckart, und später Barbier und Bouveault, aus dem Rosenöl dargestellt haben. Letzteres ist in der Hauptsache Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, das erstere aber besteht, wie aus Barbier und Bouveault's Mittheilungen¹⁾ klar hervorgeht, im Wesentlichen aus Citronellol, $C_{10}H_{20}O$.

Wie haltlos Erdmann's Vorwurf uns gegenüber ist, er giebt sich am deutlichsten daraus, dass wir bereits im Jahre 1894²⁾ sowohl aus Rosenöl, als auch aus Pelargoniumöl mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung reines Geraniol („Rhodinol“, Erdmann und Huth) isolirt und die Identität der Präparate aus beiden Oelen nachgewiesen haben, ein Befund, welcher zwei Jahre später von Erdmann und Huth durch Darstellung des Geranioldiphenylurethans, Schmelzp. $82,2^{\circ}$, aus diesen Oelen lediglich bestätigt worden ist.

Am Schlusse seiner Abhandlung macht Erdmann wiederum den Vorschlag, den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ in Zukunft nicht mehr Geraniol, sondern Rhodinol zu nennen.

Wir haben uns hierüber schon früher geäußert³⁾ und sind auch heute noch der Ansicht, dass eine derartige Namensänderung nicht nur unnöthig und unberechtigt, sondern geradezu schädlich sein würde, weil sie unbedingt Verwirrung hervorrufen müsste, denn über den Begriff „Rhodinol“ herrscht

¹⁾ Compt. rend. 118, 1154; 119, 281 u. 334; 122, 529.

²⁾ Dies. Journ. [2] 49, 193.

³⁾ Das. 53, 235.

zwischen verschiedenen Autoren noch heute keine Uebereinstimmung.

Rhodinol Eckart¹⁾ ist ein Gemenge von 20%—25% Citronellol und 75%—80% Geraniol; Rhodinol Barbier und Bouveault²⁾ ist identisch mit Citronellol $C_{10}H_{20}O$; Rhodinol Erdmann und Huth ist identisch mit Geraniol $C_{10}H_{18}O$; Rhodinol Tiemann und Schmidt entspricht dem l-Citronellol.

Wenn Erdmann glaubt, durch die vorgeschlagene Namensänderung eine Pflicht der Pietät gegen Eckart und Poleck zu erfüllen, so beruht diese Meinung auf einer falschen Voraussetzung.

Die trefflichen, grundlegenden Arbeiten Semmler's über Geraniol³⁾ sind nämlich fast gleichzeitig mit Eckart's Untersuchung des Rosenöls im Laboratorium des Herrn Prof. Poleck ausgeführt worden. Daher war das Geraniol sowohl Eckart, als auch Poleck wohlbekannt, und sie haben den Alkohol des Rosenöls nur deshalb mit dem neuen Namen „Rhodinol“ bezeichnet, weil sie annahmen, es sei vom Geraniol verschieden. Dies wird übrigens auch ausdrücklich von Eckart in seiner Publication ausgesprochen.⁴⁾

Die Bezeichnungen Geraniol für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und Citronellol für den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ rühren von den Entdeckern dieser Verbindungen (Jacobsen und Dodge) her, entsprechen also den gebräuchlichen Prioritätsregeln. Diese Benennungen verdienen, unseres Erachtens, vor allen anderen den Vorzug, weil sie nicht allein zu keiner Verwechslung Anlass geben können, sondern auch die Zusammengehörigkeit der Alkohole mit den längst bekannten Verbindungen Geranial, Geraniumsäure, — Citronellal, Citronellsäure zum Ausdruck bringen.

Leipzig, Laboratorium von Schimmel u. Co., im December 1897.

¹⁾ Archiv Pharm. **229**, 374 ff.

²⁾ Compt. rend. **122**, 529.

³⁾ Ber. **23**, 1098.

⁴⁾ Vergl. Eckart, Archiv Phar. **229**, 388.