

No. 11: Galilei, Galileo: Unterredungen und mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige, die Mechanik und die Fallgesetze betreffend.

No. 12: Kant, Immanuel. Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels.

648. Nickel, Emil. Die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen. 2. Aufl. Berlin 1890.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. C. Stoehr aus Kiel.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

168. F. W. Semmler: Ueber »indisches Geraniumöl«.

[Mittheilung aus dem Chem. Pharmac. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meinen folgenden Untersuchungen wurde ich von dem Gedanken geleitet, dass es möglich sein werde, durch in der Natur vorkommende ätherische Oele, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzen und aus welchen sich durch Wasser entziehende Mittel Terpene darstellen lassen, sowohl einen Einblick in die Constitution der letzteren zu gewinnen als auch einen Weg zu eröffnen, auf welchem es möglich sein wird, eine Vorstellung zu erlangen über den chemischen Vorgang, durch welchen in der Pflanze gewisse Gruppen von Terpenen entstehen. Wenn sich wirklich solche Körper auffinden lassen, welche mit Leichtigkeit in Terpene übergeführt werden können, so ist es die nächste Aufgabe, die Constitution dieser Verbindungen von der empirischen Formel $C_{10}H_{18}O$ festzustellen.

Es war mir von vornherein klar, dass viele Körper, welche man heute zu den Benzolderivaten, speciell zu den Wasserstoffadditionsproducten desselben stellt, gar nicht in die Klasse dieser Verbindungen gehören, sondern in die Reihe der Methanderivate zu stellen sind, ja, dass sie sogar eine kettenförmige Bindung besitzen und keine ringförmige. Diese Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ scheinen mir aber, falls sie wirklich kettenförmige Bindung haben, ganz be-

sonders dazu geeignet zu sein, einmal Aufschluss darüber zu geben, wann und warum bei Terpenbildung Ringschliessung erfolgt, sodann aber auch überhaupt Licht zu verbreiten über die Ringschliessung während der chemischen Vorgänge innerhalb der Pflanze, welche ja aus kettenförmig angeordnetem Rohmaterial ringförmig gebundene Körper darzustellen weiss.

Um diese Fragen der Entscheidung näher zu führen, habe ich ausser anderen Körpern von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ das Geraniol, welches Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 157, 232) aus dem indischen Geraniumöl und Gintl (J. 1879, 941) aus dem Pelargoniumöl dargestellt und näher untersucht hat, in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich hätte nun, da die letzteren durchaus nicht abgeschlossen sind, obige Fragen an dieser Stelle noch nicht näher berührt und nicht angegeben, dass ich mir dieses specielle Gebiet vorbehalte, wenn ich nicht in Bezug auf das »indische Geraniumöl« durch eine Notiz in diesen Berichten (XXIII, Ref. S. 175) von Seiten des Hrn. Frank D. Dodge dazu gezwungen worden wäre. Letzterer bringt daselbst mehrere Angaben über Citronellaöl (*Andropogon nardus*) und giebt an, dass er sich die fernere Untersuchung der übrigen *Andropogon*-arten vorbehalte. Abgesehen von anderen Gründen können nun die von mir begonnenen Untersuchungen über »indisches Geraniumöl« und andere ganz nahe verwandte Species nicht unterbrochen werden, weil im hiesigen Laboratorium gleichzeitige Untersuchungen über Rosenöl im Gange sind, welche zweifellos nahe chemische Beziehungen zwischen Geraniol und dem flüssigen Hauptbestandtheil dieses Oels ergeben haben. Selbstverständlich stelle ich die Untersuchungen über *Andropogon*-arten, welche nicht nahe mit denjenigen, welche »indisches Geraniumöl« liefern, verwandt sind, ein, obwohl sie bereits in Angriff genommen sind.

Das an Arten sehr reiche Pflanzengenus *Andropogon* liefert in Indien das Material zur Darstellung vieler ätherischer Oele, welche im Handel die verschiedensten Namen führen und in den meisten Büchern in Bezug auf die Abstammung von den einzelnen Pflanzenspecies durcheinander geworfen werden. Da es jedoch augenblicklich hier nicht der Ort ist, auf die Klärung dieser Frage näher einzugehen, will ich nur hervorheben, dass *Andropogon Schoenanthus* L. ein Oel liefert, welches unter dem Namen »indisches Geraniumöl« im Handel erscheint.

Es wurden von mir zwei verschiedene Rohöle untersucht; beide stammen aus der Fabrik für ätherische Oele von Schimmel & Co. in Leipzig, so dass über ein durchaus reines Material verfügt wurde.

Die Rohöle waren von olivengrüner Farbe und zeigten einen äusserst angenehmen Birnengeruch, nur in äusserster Verdünnung an den Geruch von Rosen erinnernd. Das specifische Gewicht des einen

Rohöls betrug bei 16° C. 0.8868, jenes des andern 0.8871 bei derselben Temperatur; ich füge hinzu, dass letzteres schon Jahre hindurch in einer gut verschlossenen Flasche gestanden hatte. Beide Rohöle erwiesen sich chemisch durchaus gleich zusammengesetzt.

0.1621 g gaben 0.4541 g Kohlensäure = 76.40 pCt. Kohlenstoff; 0.1664 g Wasser = 11.41 pCt. Wasserstoff.

Die Reaction des Oels ist eine schwach saure; optisch sehr wenig activ, lenkt es den polarisirten Lichtstrahl 20 Minuten nach links ab bei 100 mm Säulenlänge. Ich befinde mich bei dieser Angabe im Widerspruch mit Jacobsen und Gintl: beide Forscher untersuchten ein Oel, welches auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung ausübte; dagegen unterwarf Gladstone ein Oel der Untersuchung, welches ebenfalls links ablenkte, jedoch ein wenig mehr als das meinige. Es geht hieraus hervor, dass, richtige Beobachtung bei allen Untersuchungen vorausgesetzt, das »indische Geraniumöl« entweder inactiv oder schwach links ablenkend auftritt.

Um das Rohöl in seine Bestandtheile zu zerlegen, wurde es der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei derselben stellte es sich heraus, dass es im Wesentlichen aus einem einzigen Bestandtheil besteht, welcher bei 17 mm Druck constant bei 120.5—122.5° siedet, und zwar befindet sich dieser Körper zu cr. 92 pCt. im Rohöl. Bis 120.5° geht ein Theil über, welcher deutlich sauer reagirt und äusserst unangenehm riecht; im Rückstand bleibt ein dunkelbraunes Oel, welches bei 17 mm Druck bis 122.5° nicht überdestillirt. Weder das Rohöl noch eine Fraction konnte durch Abkühlung auf -20° C. zum Erstarren gebracht werden.

Fraction 120.5—122.5° (bei 17 mm) wurde näher untersucht.

Durchaus farblos, zeigt sie einen noch angenehmeren Geruch als das Rohöl. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0.8900. Bei den Verbrennungen wurden folgende Werthe erhalten:

0.1381 g gaben 0.3937 g Kohlensäure = 77.75 pCt. Kohlenstoff; 0.1436 g Wasser = 11.55 pCt. Wasserstoff.

0.1679 g gaben 0.4782 g Kohlensäure = 77.68 pCt. Kohlenstoff; 0.1747 g Wasser = 11.56 pCt. Wasserstoff.

Der Körper $C_{10}H_{18}O$ verlangt 77.92 pCt. Kohlenstoff, 11.69 pCt. Wasserstoff.

Hieraus folgt, dass in obiger Fraction 120.5—122.5° das Geraniol früherer Forscher vorliegt, womit auch die übrigen Reactionen und Derivate übereinstimmen. Die Fraction siedet, wie schon angegeben wurde, innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls constant; bei der Destillation in zwei gleiche Theile getheilt, zeigen die beiden entstehenden Fractionen vollkommen gleiches specifisches Gewicht und gleiche chemische Zusammensetzung.

Constitution des Geraniols. Jacobsen hat verschiedene Derivate des Geraniols dargestellt und vor allen Dingen seine Alkoholnatur

festgestellt. Jedoch findet sich weder bei ihm noch in der sonstigen Literatur eine weitere Angabe über die Constitution: man hat das Geraniol als mit dem Borneol isomer in die ringförmig gebundenen Körper eingereiht. Mir kam es nun vor allen Dingen darauf an, nachzuweisen, ob eine ringförmige oder kettenförmige Bindung im Geraniol vorliegt. Abgesehen von dem bedeutend höheren Siedepunkt, welchen das Geraniol zeigt, und durch welchen es sich vom Borneol und ähnlich constituirten Körpern $C_{10}H_{18}O$ wesentlich unterscheidet, abgesehen ferner von dem wesentlich niedrigeren specifischen Gewicht, suchte ich einen directen Beweis für die kettenförmige Bindung zu erlangen. Derselbe bot sich nun ausser dem ganzen chemischen Verhalten besonders in der Bestimmung des Molecularbrechungsvermögens des Geraniols.

Alle angegebenen Brechungen beziehen sich auf eine Temperatur von $20^{\circ}C$.

Linie n

Li = 1.4741

Na = 1.4766. Durch Interpolation berechnete sich

$n_D = 1.4745$.

Das specifische Gewicht des Geraniols beträgt bei $20^{\circ}C. = 0.8894$.

Es berechnet sich hiernach der Refractionswerth, die Formel $\frac{(n^2-1).P}{(n^2+2)d}$ zu Grunde gelegt, zu 48.71. Die Dispersion des Geraniols ist, wie sich schon aus den Brechungen für Lithium- und Natriumlicht ergibt, eine geringe; um so mehr sind wir berechtigt, aus den optischen Grössen Schlüsse zu ziehen für die Constitution.

Da wir es ferner im vorliegenden Falle mit einem chemisch reinen Körper zu thun haben, folgt aus obigem Refractionswerth, dass eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ vorliegt, in welcher sich 2 Aethylenbindungen vorfinden. Denn legen wir die von Brühl aus vielen Körpern berechneten Grössen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu Grunde, Grössen, welche inzwischen zahlreiche Bestätigung gefunden haben, so ergibt sich für die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ der Refractionswerth 45.10.

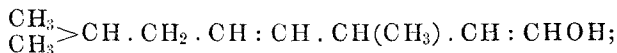
Rechnen wir das von Brühl angegebene Increment von 1.78 für eine Aethylenbindung zwei Mal hinzu, so erhalten wir 48.66. Wir müssen hiernach unzweifelhaft für das Geraniol 2 Aethylenbindungen annehmen; die erhaltenen und berechneten Refractionswerthe decken sich innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen sehr gut.

Es fragt sich nun, wie stimmt das chemische Verhalten des Geraniols hiermit überein? Auch dieses erfordert 2 Aethylenbindungen; Jod und Brom werden in dem Maasse aufgenommen, dass sich für die Molekel Geraniol ca. 4 Atome Brom resp. Jod berechnen lassen; namentlich hat die jodometrische Methode gute Resultate ergeben. Brom wirkt sehr schnell substituierend und dann Wasser entziehend.

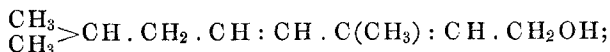
Ein Körper nun, welcher die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt und unzweifelhaft 2 Aethylenbindungen aufweist, kann unmöglich ringförmige Bindung besitzen, sondern er gehört in die Fettreihe mit kettenförmiger Bindung. Es ist demnach das Geraniol dem Borneol, Cineol, Terpeneol u. s. w. »sättigungsisomer«; da ferner Geraniol zweifellos ein Alkohol ist, gehört er zu den doppelt ungesättigten Alkoholen der Fettreihe $C_nH_{2n-2}O$. Bekannt ist diese Reihe der Alkohole sehr wenig; in der Natur ist kein hierher gehöriger constatiert worden. Fast einzig sind es die Untersuchungen von Saytzeff und seinen Schülern, welche mehrere Alkohole dieser Reihe nach der Methode Saytzeff und Wagner für ungesättigte Alkohole aus Allyljodid, Zink und Aethylestern der Essigsäurereihe darstellten. Jedoch erkannte dieser Forscher (Ann. Chem. Pharm. 185, 130) schon, wie wichtig gerade das Studium dieser Alkoholreihe für gewisse Naturproducte werden könnte, wenn es gelänge, durch Wasserentziehung aus den Alkoholen $C_nH_{2n-2}OH$ zu Verbindungen von derselben Zusammensetzung wie die Terpene zu gelangen, wenn er selbst auch in ganz anderem Sinne diese Worte meinte und auch nicht ahnen konnte, dass diese Alkohole in der Natur vorkommen, und dass diese Alkohole zur Aufklärung über die Ringschliessung zu Terpenen dienen könnten. Erst die vielfachen Untersuchungen der letzten Jahre sind es gewesen, welche oben ausgesprochene Fragen entstehen lassen und ihrer Beantwortung näher zu führen versprechen konnten.

Für die weitere Constitution des Geraniols gebe ich vorläufig nur an, dass bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat, wenn sie vorsichtig geleitet wird, fast quantitativ 1 Molekül Isovaleriansäure aus 1 Molekül Geraniol entsteht. Ferner ist für die Constitution entscheidend das Verhalten des Geraniols Phosphorsäureanhydrid gegenüber.

Lässt man unter guter Kühlung Geraniol zu überschüssigem Phosphorsäureanhydrid fließen, so tritt sofort Wasserentziehung ein. Destillirt man im Vacuum ab, so destillirt bei 17 mm von 60—220° ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen ab, und zwar ein Terpen von 60—65° und ein Polyterpen von 205—215°; letzteres zeigt prachtvollen Dichroismus. Die Feststellung dieser Terpene, wohin sie gehören, ist noch nicht beendet; soviel geht jedoch aus diesen Versuchen hervor, dass bei der Wasserentziehung Ringschliessung stattgefunden haben muss. Es liegen demnach für die Constitution des Geraniols nur zwei Möglichkeiten vor: bei optischer Activität



bei optischer Inactivität



im letzteren Falle würde ein primärer Alkohol vorliegen; die chemischen Reactionen, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher sich der Aether $(C_{10}H_{17})_2O$, das Sulfid $(C_{10}H_{17})_2S$ u. s. w. bilden, sprechen für letzteren Fall, ohne dass ich damit die Frage auch nur im Entferntesten lösen möchte; weitere Untersuchungen werden entscheiden. — Ich unterlasse ferner absichtlich, schon jetzt Folgerungen für obige Fragen aus den bisherigen Resultaten zu ziehen; ich habe einen Theil der letzteren nur veröffentlicht, um zu zeigen, dass ich mich schon längere Zeit damit beschäftigt habe und mich weiter beschäftigen werde.

Breslau, Ende März 1890. Chem. Pharm. Institut der Universität.

169. L. Balbiano: Synthese des Pyrazols.

(Eingegangen am 14. April.)

In meiner ersten Abhandlung¹⁾ über N-substituirte Pyrazole habe ich angedeutet, dass man das Pyrazol, die Grundsubstanz einer täglich wachsenden Körperklasse, vielleicht selber wird darstellen können; zu dieser Aeusserung veranlasste mich die Lectüre der kurzen Notiz über das Diamin von Curtius²⁾, welche einige Monate zuvor erschienen war. Man sollte nämlich, wenn Epichlorhydrin auf jene Verbindung in ähnlicher Weise einwirkte, wie es nach meinen Versuchen mit monosubstituirten aromatischen Hydrazinen sich umsetzt, zum Pyrazol selber gelangen. Im Januar vorigen Jahres hat nun Curtius³⁾ seine schönen Untersuchungen über das Hydrazin ausführlich mitgetheilt, und ich wollte mich nunmehr mit der Untersuchung der Einwirkung auf Epichlorhydrin beschäftigen, aber eine andere Reihe von eigenen Arbeiten in der Pyrazolgruppe zwang mich, die Untersuchung auf das gegenwärtige Studienjahr zu verschieben. Inzwischen hat Buchner⁴⁾ auf Veranlassung von Curtius das Verhalten des Diazoessigesters auf ungesättigte Fettsäureester und die Einwirkung des diazoessigsäuren Methyls auf Acetylendicarbonsäuremethylester, $CO_2CH_3 \cdot C:C \cdot CO_2CH_3$, geprüft und den Methylester der Acetylendicarbondiazoessigsäure, $C_3HN_2(COOCH_3)_3$, erhalten. Letztere zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Kohlensäure und eine

¹⁾ Rend. Acc. Lincei 1888 und Gazz. chem. Ital. 18, 356.

²⁾ Diese Berichte XX, 1632.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. 1889, 27.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2637 und XXII, 842.