

Untersuchungen über die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele;

von

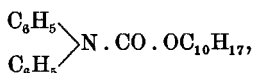
H. Erdmann.

I. Ueber Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$;

von

H. Erdmann und E. Erdmann.

Vor $1\frac{1}{2}$ Jahren haben H. Erdmann und P. Huth¹⁾ in ihrer Abhandlung „Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols“ die erste wohl charakterisirte, gut krystallisirende Verbindung des Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$, nämlich das bei 82° schmelzende Rhodinoldiphenylurethan:



aus Rosenöl, echtem Geraniumöl (von Pelargonium odoratissimum oder Pelargonium roseum), Palmarosaöl und Citronellöl in reinem Zustande isolirt und durch diese leicht und schnell bereits mit 1 Ccm. der natürlichen Oele ausführbare Reaction allen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 42. Die dort über den Schmelzpunkt des Rhodinoldiphenylurethans gemachte Angabe (83° — 84°) hat sich bei der Nachprüfung mit einem Normalthermometer als etwas zu hoch erwiesen. Auch Tiemann und Schmidt, Ber. 29, 920, (1896), welche auf Grund unserer vorläufigen Mittheilung das Urethan darstellten und ebenfalls den Schmelzp. 83° — 84° beobachteten, müssen sich eines etwas zu hoch anzeigenden Thermometers bedient haben. Die ganz reine Verbindung schmilzt bei $82,2^{\circ}$.

Zweifeln ein Ende gemacht, welche über die Identität der aus den genannten Oelen von verschiedenen Forschern in mehr oder weniger reinem Zustande gewonnenen Produkte der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$ in der That noch bestanden.

Da die Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans in grösserem Maassstabe, wie unten gezeigt werden wird, nicht die mindesten Schwierigkeiten darbietet, und das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen dieser schönen Verbindung es gestattet, dieselbe leicht in absoluter Reinheit zu gewinnen, so schien die Spaltung dieses Urethans den einfachsten Weg darzubieten, um zu chemisch reinem Rhodinol zu gelangen, welches bisher noch nicht bekannt war.

Wir haben daher grössere Mengen reinen krystallisirten Rhodinoldiphenylurethans mit alkoholischem Kali verseift, wobei das Urethan unter Kohlensäureabspaltung in Rhodinol und Diphenylamin zerfällt. In der That erhielten wir so ein absolut citronellolfreies Rhodinol von angenehmem Geruche, indessen erwies es sich als schwierig, das so erhaltene Rhodinol völlig von Diphenylamin zu befreien, da das Diphenylamin in Rhodinol leicht löslich ist, trotz seines höheren Siedepunktes bei der fractionirten Destillation sich in Folge seiner Flüchtigkeit mit Rhodinoldämpfen der richtig siedenden Fraction beigesellt und bei der Destillation mit Wasserdampf ebenfalls gleichzeitig mit dem Rhodinol übergeht.

50 Grm. reines Rhodinoldiphenylurethan (Schmelzp. 82°) wurden mit 60 Ccm. Alkohol und 16 Grm. Aetzkali in einem eisernen Röhrenautoklaven¹⁾ 10 Stunden lang auf 135° — 145° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde mit ziemlich viel Wasser gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt. Das so gewonnene Rhodinol zeigte ein spec. Gew. von 0,890 und war offenbar noch mit viel Diphenylamin beschwert. Der Versuch, dieses Diphenylamin mit Mineralsäuren in Form seiner schwer löslichen Salze auszufällen oder bei der Wasserdampfdestillation durch Zusatz überschüssiger Säuren zurückzuhalten, führte auch nicht zu einem absolut reinen Rhodinol, weil diese Operationen sich nicht ausführen liessen, ohne dass das Rhodinol durch die starken Säuren angegriffen wurde. Es äusserte sich

¹⁾ Vergl. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, der chem. Präparatenkunde 2. Thl., S. 18 (Enke, Stuttgart 1894).

dies darin, dass das so erhaltene Rhodinol beim Aufbewahren seine wasserhelle Farbe verlor und eine bräunliche Färbung annahm.

In Folge dieses Umstandes schlugen wir einen anderen Weg ein, um zu chemisch reinem Rhodinol zu gelangen. Wir gingen von dem unten beschriebenen, gut krystallisirenden rhodinolphthalsäuren Silber aus und setzten das durch Umkrystallisation gereinigte Salz mit Kochsalzlösung um, wobei sich sofort Chlorsilber bildet und eine stark schäumende, farblose Lösung von rhodinolphthalsäurem Natrium entsteht. Diese Lösung wurde mit Alkali gespalten und das zurückgebildete Rhodinol mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene wohlriechende Oel siedete bei 16 Mm. Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen $110,5^{\circ}$ und $111,0^{\circ}$ (Normalthermometer ganz in Dampf) und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, nicht aber auf $C_{10}H_{20}O$ stimmen.¹⁾

0,1935 Grm. gaben 0,5500 Grm. CO_2 und 0,2060 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O = 153,1$	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{20}O = 155,1$:
C	77,85	77,57	76,86 %
H	11,76	11,91	12,89 „

Auf die Bestimmung des Wasserstoffes, welche im offenen Verbrennungsrohr mit grosser Genauigkeit ausführbar ist, wurde eine besondere Sorgfalt verwandt und die verschiedenen Analysen stimmten gut überein. Bekanntlich fallen diese Zahlen immer um etwa $0,10\%$ zu hoch aus. Niemals wurden aber mehr als $11,9\%$ Wasserstoff gefunden, wie folgende weitere Wasserstoffbestimmungen beweisen.

1. 0,3925 Grm. gaben 0,4170 Grm. H_2O .

2. 0,1990 Grm. gaben 0,2105 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O = 153,1$:	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{20}O = 155,1$:
		1. 2.	
H	11,76	11,89 11,82	12,89 %

Das zu diesen beiden Analysen verwendete Rhodinol stammte von einem rhodinolphthalsäuren Silber, welches aus dem citronellohaltigen Handelsgeraniol bereitet worden war.

¹⁾ In diesen und den folgenden Arbeiten bedienen wir uns der von Clarke (Amer. Chem. Soc. Journ. 18, 1, 1896) neuberechneten Atomgewichte (H = 1, O = 15,879).

4 H. Erdmann: Unters. üb. d. Bestandtheile des Rosenöls etc.

Reines Rhodinol ist eine sehr angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, welche sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Einbusse an ihrem köstlichen Wohlgeruch destilliren lässt. Das spec. Gew. beträgt bei 16° 0,8812, bezogen auf Wasser von 4°. Unter vermindertem Druck siedet reines Rhodinol stets ganz constant; indessen empfiehlt es sich, diesen so überaus leicht veränderlichen Körper bei möglichst hohem Vacuum zu destilliren, um jede Spur von Zersetzung, welche sich zwar nicht in analytischen Daten ausdrücken lässt, sich aber bald durch den Geruch kund giebt, zu vermeiden.

Das Rhodinol löst in der Wärme leicht wasserfreies Chlorlithium sowie wasserfreies Chlorkalcium. Es bildet mit den genannten Salzen Verbindungen, in denen das Rhodinol die Rolle des Krystallwassers bei diesen hygroskopischen Chloriden zu übernehmen scheint. Von den in der Kälte dickflüssigen Lösungen beider Chloride in Rhodinol zeichnet sich diejenige des Chlorkalciums dadurch aus, dass sie beim Stehen leicht krystallisirt.

Diese Chlorkalciumverbindung hat Jakobsen¹⁾ zuerst dargestellt und analysirt; in Ermangelung einer besseren Methode konnte die Verbindung zur Abscheidung des Rhodinols aus rhodinolreichen Fractionen ätherischer Oele und zur Identificirung dieses Alkohols von einem gewissen Nutzen sein, obwohl ihre Krystallisation durch Beimengungen sehr erschwert und verzögert wird.

Jakobsen hat auch bereits beobachtet, dass die Chlorkalciumverbindung des Rhodinols sich durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegen lässt. Die Spaltung des Rhodinolchlorkalciums vollzieht sich aber nicht ganz glatt: als Nebenprodukt entstehen organische Chlorverbindungen, welche dem regenerirten Rhodinol, selbst wenn sie nur in sehr kleiner Menge diesem Alkohol beigemengt sind, einen äusserst unangenehmen faden Nebengeruch ertheilen.

Die Entstehung dieser organischen Chlorverbindungen bei der Zersetzung des Rhodinolchlorkalciums findet ihre Erklärung in der ungesättigten Natur des Rhodinols, welches ungemein leicht Salzsäure addirt. In ätherischer, durch Kältemischung

¹⁾ Ann. Chem. 1871, 157, 234.

gekühlter Lösung absorbiert das Rhodinol grosse Massen von Salzsäuregas, wobei sich die Lösung erst gelb, dann langsam intensiv roth färbt. Die dabei entstehenden Produkte sind schwer in reinem Zustande zu erhalten und wir haben daher auf eine eingehendere Untersuchung dieser Substanzen verzichtet.¹⁾

Die intensive Färbung, welche das Rhodinol mit Mineralsäuren zeigt, lässt sich mit Vorteil zur Erkennung des Rhodinols in ätherischen Oelen, sowie in künstlichen Parfüms verwenden. Man kann in folgender Weise verfahren: Ein Tropfen des zu untersuchenden Oeles wird in einer kleinen Porzellanschale mit 5 ccm Alkohol verdünnt; 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure werden, ohne zu rühren, zugetropft. Die Schwefelsäure fällt zu Boden und färbt sich intensiv orange-gelb: bei sanftem Bewegen des Schälchens verwandelt sich diese Färbung an der Grenzzone von Schwefelsäure und Alkohol in Rothviolett, während sie bei völliger Mischung verschwindet. Durch weitere vorsichtige Zugabe von Schwefelsäure lässt sich dies ziemlich charakteristische Farbenspiel wiederholen.

Linalool zeigt eine ähnliche Farbenreaction, dieselbe ist aber unbeständiger und geht schnell in Braun über. Citronellol reagirt viel schwächer und die Nüance der entstandenen Grenzzone geht mehr ins Blaue.

Ist die Schwefelsäurereaction somit auch keine specifische Rhodinolreaction (von anderen Hydroxyl enthaltenden Substanzen gibt z. B. auch Eugenol mit Alkohol und Schwefelsäure eine ähnliche Rothfärbung), so kann sie doch für die qualitative Auffindung des Rhodinols zuweilen von Nutzen sein. Die mit minimalen Substanzmengen ausführbare Farbenreaction ist natürlich nur als ein Versuch zur vorläufigen Orientirung zu betrachten. Ergibt dieser Versuch ein positives Resultat, so ist der Nachweis, dass man es wirklich mit Rhodinol zu thun hat, durch Darstellung des charakteristischen Rhodinoldiphenylurethans vom Schmelzp. 82° zu erbringen.

¹⁾ Vergl. Reyehler, Bull. Soc. Chim. [3], 15, 364.