

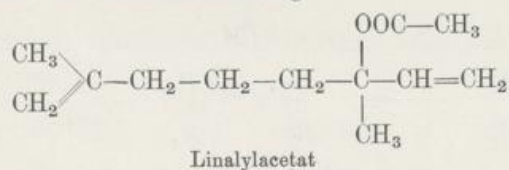
Synthetisch kann Linalool gewonnen werden aus Geraniol (s. S. 192) durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200°¹⁾, sowie durch Behandlung der Geranylphthalestersäure, C₁₀H₁₇OOC—C₆H₄—COOH, mit Wasserdampf²⁾.

Flores Lavandulae.

Lavandula spica L. (Lavandula vera D. C.) — Labiatae —
Lavanduloideae.

Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält: Linalool (s. S. 186) Linalylacetat, Linalylpropionat, Geraniol, Geranylacetat, Geranylcapronat, Pinen (s. S. 164), Limonen (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Cumarin⁴⁾ (s. b. Fab. Tonco), d-Borneol (s. b. Fol. Rosmar.), Furfurol⁵⁾, Amylalkohol⁶⁾, Aethyl-n-Amylketon.]

— Linalylacetat, C₁₂H₂₀O₂, ist eine, bei 220° (762 mm) unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche bergamottähnlichen Geruch besitzt. Es besitzt die Zusammensetzung:



Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird es unter Bildung von Essigsäure und Kohlenwasserstoffen zersetzt. Synthetisch kann Linalylacetat gewonnen werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Natriumlinaloolat in ätherischer Lösung⁷⁾.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.

²⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60 (1899) 244.

³⁾ Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1186. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 (1892) 590, Schimmel & Cie., Ber. 1894 II 34, 1898 I 32.

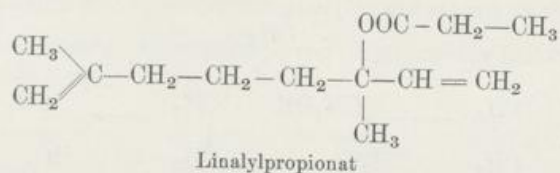
⁴⁾ Cumarin wurde im franz. Lavandelöl aufgefunden (Schimmel & Cie., Ber. 1900 II 41).

⁵⁾ Furfurol findet sich namentlich im Vorlauf (s. b. Caryophylli).

⁶⁾ Amylalkohol wurde (Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 41; 1903 II 42) nur in Spuren aufgefunden, wahrscheinlich liegt ein Gemenge des gewöhnlichen Isoamylalkohols $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}\right)$ mit einem andern Amylalkohol vor (s. b. Fol. Eucalypt.).

⁷⁾ Natriumlinaloolat wird dargestellt durch Erhitzen von Natrium und Linalool im Vakuum (Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 839).

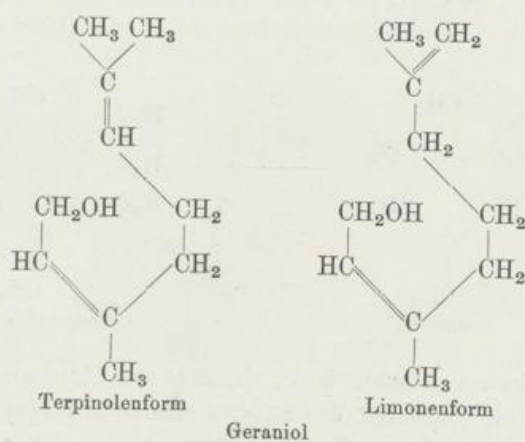
— *Linalylpropionat*, $C_{13}H_{22}O_2$, siedet unter 10—11 mm Druck bei 115°. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch wird es in ähnlicher Weise wie Linalylacetat dargestellt.

— *Geraniol*, $C_{10}H_{18}O$, (Lemonol) ist eine farblose, etwas ölige, rosenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 229—230° siedet. Es ist optisch inaktiv, besitzt das spezifische Gewicht von 0,880—0,883 (15°) und ein Brechungsvermögen von $n_{D_{20}} = 1,477$.

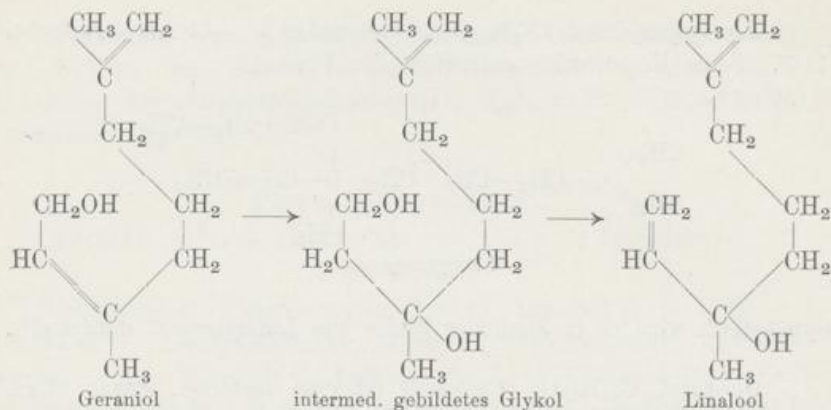
Geraniol ist ein primärer, olefinischer Terpenalkohol, der wahrscheinlich in den, leicht ineinander übergehenden Terpinolen- und Limonenmodifikationen vorkommt (s. S. 187). Die Struktur der beiden Formen entspricht den Formeln¹⁾:



Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 200° lagert es sich um in Linalool²⁾, wobei Wasseranlagerung und Wasserabspaltung erfolgt:

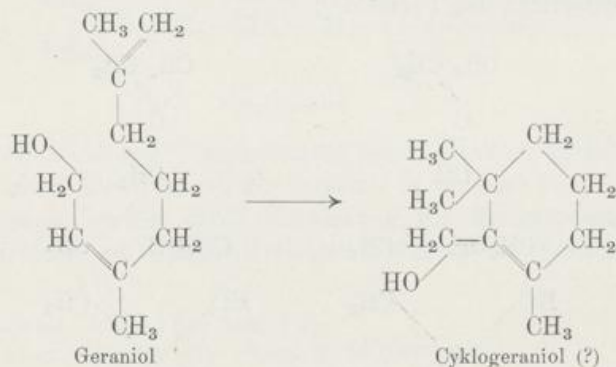
¹⁾ Vgl. Semmler, Die ätherischen Öle I 491.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.



Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, geht Geraniol in Terpinhydrat über¹⁾. Wahrscheinlich wird dabei das Geraniol zuerst in Linalool umgelagert (vgl. S. 188).

Konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure bewirkt die Umlagerung von Geraniol und dessen Ester in Cyklogeraniol²⁾:



Als primärer Alkohol bildet Geraniol mit Chlorkalium oder mit Chlormagnesium (auch mit den entsprechenden Nitraten) kristallisierte Doppelverbindungen³⁾ (z. B. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}(\text{CaCl}_2)$), die sich zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen eignen. Durch Wasser kann die Doppelverbindung zerlegt werden. Zur Isolierung und zur Charakterisierung

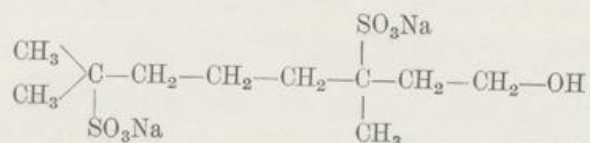
¹⁾ Tiemann und Schmidt, *B.* **28** (1895) 2137.

²⁾ Haarmann und Reimer, *Chem. Centralbl.* **1903** I 266.

³⁾ Jacobsen, *A.* **157** (1871) 232; Bertram und Gildemeister, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] **53** (1896) 233; **56** (1897) 507. Schimmel & Cie., *Ber.* **1895** I 39.

des Geraniols eignet sich ferner das Geranyldiphenylurethan $[(C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}]$, Schmelzpunkt $82,20^{\circ}$ ¹⁾, welches durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Geraniol bei Gegenwart von Pyridin entsteht.

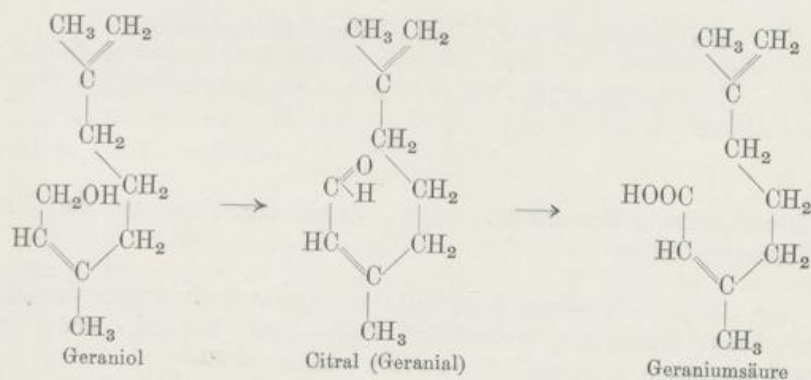
Durch längere Einwirkung von Natriumbisulfitlösung²⁾ wird Geraniol in das Salz



übergeführt. Die Verbindung bildet ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erzeugen mit Geraniol keine einheitlichen Produkte. Die Chloride, welche durch Einwirkung von Salzsäure entstehen, liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zum Teil Linalool, zum Teil wird Geraniol zurückgebildet³⁾.

Oxydation mit Chromsäure führt zu Citral (Geranial), das durch ammoniakalisches Silberoxyd zu Geraniumsäure weiter oxydiert werden kann⁴⁾:



¹⁾ Erdmann und Huth, Journ. f. prakt. Chemie [2] 53 (1896) 42; 56 (1897) 28. Tiemann, B. 31 (1898) 830.

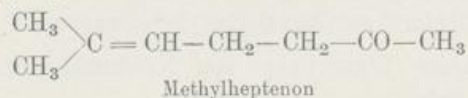
²⁾ Labbé, Bull. soc. chim. III 21 (1898) 1079.

³⁾ Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 832.

⁴⁾ Semmler, B. 23 (1890) 2965; 24 (1891) 201.

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

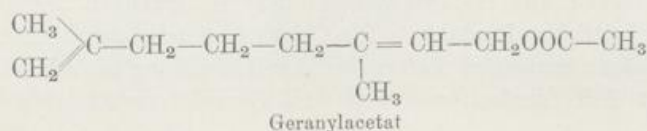
Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung in der Kälte¹⁾ entsteht Methylheptenon:



Wird die Oxydation mit Permanganat begonnen und mit Chromsäuremischung weiter geführt, so wird Lävulinsäure und Aceton gebildet²⁾ (vgl. S. 189).

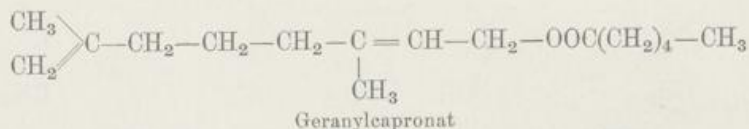
Synthetisch kann Geraniol dargestellt werden durch Isomerisation des Linalools oder durch Reduktion des Citrals (s. S. 214).

— Geranylacetat³⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, siedet unter 14,5 mm Druck bei 129–130,5°, das spezifische Gewicht beträgt (15°) 0,9174. Die Konstitution wird durch die Formel



ausgedrückt. Synthetisch wird der Ester gewonnen durch Kochen von Geraniol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

— Geranylecapronat³⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, entspricht der Formel



Der Nachweis des Esters erfolgt durch Identifizierung der Verseifungsprodukte.

— Aethyl-n-Amylketon⁴⁾, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine intensiv fruchtätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 169,5–170° (754 mm) siedet und das spezifische Gewicht 0,8254 (15°) besitzt.

¹⁾ Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2718.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2130.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 40.

⁴⁾ Ponzio und de Gaspari, Gazz. chimic. ital. 28 II 273. Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 42, II 42.