

79. Albert Hesse und Friedrich Müller: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. I.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Die meisten ätherischen Oele werden bekanntlich durch Destillation von Blüthen und Samen mit Wasserdämpfen gewonnen. Einige stark riechende Blüthen geben indessen bei Anwendung dieser Methode keine oder nur geringe Mengen eines ätherischen Oeles. Die in diesen Blüthen enthaltenen Riechstoffe müssen durch andere Verfahren (Maceration oder Enfleurage mit festen oder flüssigen Fetten, Vaselineöl oder durch Extraction der Blüthen mit Petroläther etc.) gewonnen werden und gelangen in Form parfümirter Fette (Pomaden) in den Handel. Durch Extraction mit Weinsprit werden aus diesen Pomaden die zur Bereitung von Taschentuchparfüms benutzten Extraits bereitet. Zu diesen Blüthen gehört auch die Jasminblüthe. Passy hat vor einiger Zeit¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die Jasminblüthen deshalb bei der Destillation nur geringe Mengen Oel liefern, weil sie nur wenig fertig gebildete Riechstoffe enthalten, dagegen fortwährend das Parfum, so lange die Blüthe nicht verwelkt ist, entwickeln. Ob diese sehr plausible Hypothese der Wahrheit entspricht, muss durch exacte Versuche bewiesen werden.

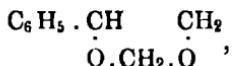
Ein ätherisches Jasminblüthenöl war demnach bisher nicht bekannt. Vor Kurzem hat Albert Verley²⁾ durch Schütteln von Jasminpomade, welche durch Enfleurage à froid gewonnen war, zunächst mit Vaselineöl, dann mit Aceton und durch Abdestillation des Acetons im Vacuum 40 g eines röhlichen Oeles erhalten, von welchem 35 g bei der Destillation im Vacuum 19 g flüchtiges Oel und 14 g harzigen Rückstand ergaben. Eine Angabe über die Eigenschaften des durch Destillation gewonnenen Gesammtproductes macht Verley nicht. Durch fractionirte Destillation im Vacuum gewann Verley aus dem rohen Oel eine Fraction, welche bei 12 mm Druck den Sdp. 100—101° zeigte. Aus der Analyse, deren Resultate nicht angegeben sind, folgerte Verley, dass diese Fraction aus einem Gemenge von 90 pCt. eines Körpers von der Formel C₉H₁₀O₂ und 10 pCt. Linalool besteht.

Diese Fraction addirte etwa 1/20 Mol. Brom; die Oxydation mit Chromsäure ergab Formaldehyd und Benzaldehyd und mit KMnO₄ Benzoësäure. Beim Erhitzen von 2 g der Fraction mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure ging das Oel in Lösung und aus dem Ver-

¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sciences 124, 783; vergl. Chem. Centralblatt 97, 1, 1028.

²⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sciences 128, 314, vom 30. Januar 1899, Belgisches Patent No. 137879.

dampfungsrückstand liessen sich Krystallblättchen vom Schmp. 63° isoliren, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte, welche Verley aber als Phenylglykol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, betrachtet. Aus diesen Versuchen schloss Verley, dass das riechende Princip der Jasminblüthe das Phenylglykolmethyleneacetal



ist.

Seine analytischen Versuche bestätigte Verley durch die Synthese dieses Körpers durch Condensation von Formaldehyd mit Phenylglykol bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, wobei das Phenylglykolmethylenacetal »mit allen Eigenschaften des natürlichen Jasmals«, wie Verley das riechende Princip der Jasminblüthe nennt, erhalten wurde.

Seit dem Sommer 1896 hat der Eine von uns im Laboratorium der Firma Heine & Co. ein der Verley'schen Methode analoges Extractionsverfahren angewandt, um aus Jasminpomade die Gesamtheit der riechenden Principien der Jasminblüthe zwecks wissenschaftlicher Erforschung derselben zu gewinnen. Nur wurde an Stelle der Reinigung des Rohproductes durch Destillation im Vacuum, wie Verley sie vornimmt, die aus mehreren Gründen vorzuziehende Methode der Rectification mit Wasserdampf benutzt, nachdem man die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass hierbei keine erheblichere Zersetzung der Riechstoffe stattfand, als bei der Vacuumdestillation, und dass die Wasserdampfdestillation eine quantitativerere Trennung des Harzes vom flüchtigen Oel ermöglichte. Auf Grund dieser Methode wurde unter Anwendung genügend grosser Mengen Pomade (jede Bestimmung erfordert 5—10 kg)

ein Verfahren zur Bestimmung des Werthes und der etwaigen Verfälschungen einer Jasminpomade

ausgearbeitet und bei der Untersuchung vielfach verwendet: Durch das oben angegebene Verfahren wird die Gesamtheit der riechenden, flüchtigen Principien der Pomade quantitativ bestimmt; die Prüfung des gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles auf seine physikalischen Eigenschaften und, nachdem man die riechenden Principien desselben kennen gelernt hatte, die quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile durch geeignete Methoden, gestatten die etwaigen Verfälschungen oder Zusätze der Pomade genau festzustellen.

In der folgenden Tabelle sind einige Daten über den Gehalt der Jasminpomaden der Ernten 1896 und 1897 an ätherischem Oele zusammengestellt, sowie die Eigenschaften des aus Jasminpomaden verschiedener Lieferanten Frankreichs gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles angegeben:

Datum der Destilla- tion	Liefe- rant:	1 Kilo Jasmin- Pomade enthielt Jasmin- blüthenöl:	Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles:			
			Spec. Gew. 15°	Optische Drehung	Estergehalt berechnet auf: Linalylacetat (Mol.-Gew. 196)	Benzylacetat (Mol.-Gew. 150)
J a s m i n e r n t e 1896:						
23. 10. 96.	A.	4.27 g	1.015	+ 2° 30'	95.4 pCt.	73.0 pCt.
14. 2. 97.	A.	4.57 »	1.018	+ 2° 30'	91.5 »	70.0 »
3. 3. 97.	A.	4.29 »	1.011	+ 2° 30'	95.0 »	72.9 »
20. 5. 97.	B.	4.73 »	1.009	+ 3° 30'	92.0 »	70.4 »
12. 7. 97.	C.	4.09 »	1.006	+ 3° 15'	90.8 »	69.1 »
28. 8. 97.	B.	3.95 »	1.007	+ 3° 10'	90.9 »	70.7 »
J a s m i n e r n t e 1897:						
5. 12. 97.	B.	5.95 g	1.014	+ 3° 20'	92.8 pCt.	71.0 pCt.
15. 12. 97.	B.	4.90 »	1.012	+ 3° 10'	94.1 »	72.0 »
1. 5. 98.	A.	5.26 »	1.009	+ 3° 30'	95.4 »	73.0 »
4. 7. 98.	B.	4.80 »	1.015	+ 3° 20'	93.3 »	71.4 »

Wie aus diesen Zahlen, welche willkürlich aus der grossen Anzahl von analogen Bestimmungen herausgenommen sind, hervorgeht, hat das in der angegebenen Weise aus Jasminpomade gewonnene, ätherische Jasminblüthenöl eine sehr constante Zusammensetzung. Man kann also die obigen Werthe als die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles bezeichnen.

Dass Verley (l. c.) mit einem Rohöl von gleicher Beschaffenheit gearbeitet haben muss, ergiebt sich aus folgenden Eigenschaften, welche ein nach Erscheinen der Verley'schen Arbeit nach dessen Angaben durch Destillation im Vacuum (bei 3—4 mm Druck) gewonnenes Oel hatte: Spec. Gew. 1.0118 bei 15°, optische Drehung (100 mm Rohr) + 4° 50', Verseifungszahl 262.08 = 70.12 pCt. Benzylacetat.

Die Arbeit von Verley erregte unser höchstes Erstaunen. Bei der eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung war von dem Einen von uns vor einigen Jahren gefunden worden, dass der hohe Estergehalt des ätherischen Jasminblüthenöles der Gegenwart grosser Mengen von Benzylacetat, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, zuzuschreiben ist, eines Körpers, über dessen Vorkommen in ätherischen Oelen unseres Wissens bis jetzt nichts bekannt geworden ist¹⁾. Die Veröffentlichung dieses Ergebnisses musste damals aus verschiedenen Gründen unterbleiben. Bei der grossen Menge von ätherischem Jasminblüthenöl, (ca. 1500 g = 300 bis 400 kg Jasminpomade), welche eingehend

¹⁾ Die Verwendung derselben zur Darstellung eines künstlichen Jasminblüthenöls wurde von der Firma Heine & Co. zur Patentirung angemeldet.

untersucht worden ist, war es wohl von vornherein undenkbar, dass ein Körper von den charakteristischen Eigenschaften des Phenylglykolmethylenacetals der Untersuchung entgangen sein sollte. Wir sahen uns durch die Verley'sche Arbeit aber veranlasst, diesen Theil der damaligen Untersuchung unter Berücksichtigung der Angaben von Verley wieder aufzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde, wie oben angegeben, zur Rectification des rohen Jasminblüthenöles die Vacuumdestillation angewandt, weil Verley angegeben hatte, dass das Methylenacetal des Phenylglykols durch verdünnte, organische Säuren, welche natürlich bei der Wasserdampf-Destillation eines so esterreichen Oels entstehen können, leicht zersetzt wird.

Absichtlich beschreiben wir in Folgendem nicht die frühere eingehende Untersuchung der grossen Menge des ätherischen Jasminblüthenöles, sondern im Wesentlichen die mit weit geringeren Mengen nach Erscheinen der Verley'schen Arbeit zur Controlle derselben unternommenen Versuche, um die Nachprüfung unserer Untersuchung auch mit geringeren Mengen dieses kostbaren Materials zu ermöglichen.

Nachdem wir den Verley'schen Arbeiten entsprechend das Phenylglykolmethylenacetal durch Condensation von Phenylglykol mit Formaldehyd dargestellt hatten, wobei wir die Angaben Verley's völlig bestätigen konnten, machten wir folgende Versuche mit diesem Acetal. Zunächst stellten wir fest, dass das Acetal mit Wasserdämpfen sehr leicht unzersetzt zu destilliren ist. 10 g Phenylglykolmethylenacetal brauchten zur Destillation 210 g Wasser, 9 g Oel liessen sich vom Destillationswasser abheben, 1 g war in demselben gelöst und liess sich durch Chlornatrium aussalzen. Das Verhalten des Acetals gegen saure und alkalische, verseifende Agentien ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

a) Verhalten des Acetals gegen Alkali.

Versuch 1. 2,0 g Phenylglykolmethylenacetal wurden mit 10.15 ccm alkoholischer, normaler Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und mit normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Alkali war nicht verbraucht und das Acetal konnte unverändert wiedergewonnen werden.

Versuch 2. Es wurde ein Gemenge von 95 pCt. Benzylacetat und 5 pCt. Phenylglykolmethylenacetal hergestellt und von diesem Gemenge wurden 2,0 g mit alkoholischer Normal-Kalilauge verseift. Durch Zurücktitriren mit Normal-Schwefelsäure konnte ein Gehalt von 94.8 pCt. Ester (berechnet auf Benzylacetat) constatirt werden. Das Acetal war nicht durch das Alkali verändert. Es konnte in der Verseifungslauge durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden.

b) Verhalten des Acetals gegen Oxalsäure.

Versuch 3. 2 g Phenylglykolmethylenacetal wurden mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach einigen Stunden war eine fast klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde mit Alkali neutralisiert, zur Trockne gedampft und der Verdampfungsrückstand mit warmem Aether ausgezogen. Auf diese Weise konnte ca. 1 g Phenylglykol, das nach dem Reinigen durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther den richtigen Schmelzpunkt 67—68° zeigte, gewonnen werden. Bei einem Parallelversuch mit der gleichen Menge Phenylglykol wurde heiß mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtrirt, zur Trockne gedampft und mit heißem Benzol extrahiert. Bei diesem Versuche konnten leicht 0.9 g reines Phenylglykol gewonnen werden.

Versuch 4. Von einem 85.7 pCt. Benzylacetat, 9.5 pCt. Phenylglykolmethylenacetal und 4.8 pCt. Linalool enthaltenden Gemenge wurden 5 g mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht, heiß mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtrirt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit heißem Benzol extrahiert. Auch bei diesem Versuche entstand in Folge der Verseifung des Benzylacetats und Bildung des in Wasser leicht löslichen Benzylalkohols eine fast klare Lösung, und wurde durch entsprechende Behandlung wie in dem Versuche 3 leicht 0.1 g reines Phenylglykol erhalten, während das zur Reaction angewandte Gemenge fast 0.5 g Phenylglykolmethylenacetal enthielt. Also auch bei einer so geringen Menge Acetal glückte der Nachweis desselben durch das Phenylglykol vollkommen. Das dabei entstehende Phenylglykol ist durch seine charakteristische, strahlige Krystallform unverkennbar und durch Bildung des charakteristisch riechenden Phenylacetaldehyds beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure leicht nachweisbar.

Diese Versuche ergeben sehr klar, dass das Phenylglykolmethylenacetal, wenn es auch nur in geringen Mengen im ätherischen Jasminblüthenöle vorkommen sollte, bei der Untersuchung hätte nicht entgehen können, da es beim Verseifen mit alkoholischen Alkalien beständig bleibt, während das im Jasminblüthenöl in so reichlichen Mengen vorkommende Benzylacetat, welches dieselbe Bruttoformel $C_9H_{10}O_2$ und ungefähr denselben Siedepunkt¹⁾ wie das Phenylglykolmethylenacetal (Sdp. 218°) hat, durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt wird. Andererseits lässt sich das Phenylglykolmethylenacetal auch in geringen Mengen sehr leicht durch seine Zersetzung in Phenylglykol beim Kochen mit Oxalsäure nachweisen.

¹⁾ Benzylacetat siedet nicht bei 206° (vgl. Beilstein, 3. Aufl., Band 2, Seite 1051), sondern bei 216°.

Wir schritten daher zur Untersuchung des Jasminblüthenöls auf Gegenwart von Phenylglykolmethylenacetal in folgender Weise:

60 g des durch Destillation im Vacuum mit seinen oben angegebenen Eigenschaften gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles wurden durch einmalige Fractionirung im Vacuum in folgende Fractionen zerlegt:

No.	Gewicht g	Siede- punkt bei 12-13 mm Druck	Spec. Gewicht bei 15°	Opt. Dreh. im 100 mm Rohr	Ver- seifungs- zahl	Estergehalt berechnet auf	
						(Mol.-Gew. 196)	Benzyl- acetat (Mol.-Gew. 150)
1	11.1	bis 91°	0.971	+7°30'	207.2	72.5 pCt.	55.5 pCt.
2	23.7	96—99.5°	1.0005	+4°10'	257.6	88.7 »	69.4 »
3	16.5	99.5—101°	1.0414	+2°	330.4	115.4 »	88.3 »
4	3.5	101—112°	1.0530	±0°	324.6	113.6 »	87.0 »
5	2.7	112—160°	1.0502	—	263.2	91.2 »	69.8 »
Rest	3.0	—	—	—	44.8	15.0 »	11.5 »

Die beiden Fractionen 2 und 3 entsprechen zusammen wohl im Wesentlichen der von Verley (vergl. l. c.) untersuchten Hauptfraction vom Sdp. 100—101° bei 12 mm. Die Differenzen in den Siedepunkten röhren wohl davon her, dass Verley nur 19 g, also ca. $\frac{1}{3}$ unseres Materials destillirte, wobei natürlich leicht eine Ueberhitzung der Dämpfe stattfindet. Bei einigen Versuchen wurden diese beiden Fractionen gemeinsam, bei anderen getrennt verarbeitet.

Wie wir oben erwähnt haben, riecht man schon, wenn Gemische von Benzylacetat mit 5—10 pCt. Phenylglykolmethylenacetal verseift werden, bei den neutralen Verseifungsproducten das Methylenacetal heraus.

Mit obigen Fractionen 2 und 3 wurden daher folgende Spaltungsversuche unternommen.

1. Einwirkung von alkoholischem Kali.

Versuch a. Als 12 g der Fraction 2 mit 80 ccm normalalkoholischer Kalilauge gekocht und die Verseifungsproducte in alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt wurden, gewannen wir ca. 4 g eines ölichen, nach Linalool, aber durchaus nicht nach Phenylglykolmethylenacetal riechenden Destillates. Der Rest des neutralen Verseifungsproductes ist wegen der grossen Löslichkeit des bei der Verseifung entstandenen Benzylalkohols in dem Destillationswasser enthalten.

Versuch b. In ganz analoger Weise wurden 8.2 g der Fraction 3 verseift und mit Wasserdampf destillirt. Das trübe Destillationswasser scheidet beim Stehen kein Öl ab und riecht auch durchaus nicht nach Phenylglykolmethylenacetal. Es wurde zusammen mit dem Destillationswasser der

Fraction 2 sechsmal mit Aether extrahirt. Man gewinnt hierdurch, da der Benzylalkohol wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser schwer zu extrahiren ist, noch nicht das gesammte, neutrale Verseifungsproduct. (vgl. Versuche unten).

2. Spaltung mit verdünnter Oxalsäure.

Versuch c. 10 g der Fraction 2 wurden mit 500 g Wasser und 5 g Oxalsäure 6 Stunden lang gekocht, die heiße Lösung mit CaCO_3 neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Es wurden circa 2 g eines hygroskopischen Rückstandes erhalten, welcher im Wesentlichen aus kohlensaurem, wenig oxalsaurem und viel essigsaurer Kalk bestand. Durch zweimalige Extraction des Rückstandes mit Aether und Benzol wurden unwägbare Spuren eines braunen, harzigen Productes erhalten, dessen Schmelzpunkt wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte.

Versuch d. 4 g der Fraction 3 wurden mit 200 g Wasser und 2 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht und in der gleichen Weise, wie bei Versuch c beschrieben, auf etwa vorhandenes Phenylglykol verarbeitet. Nach dem Verdampfen des Aethers und Benzols wurden kaum sichtbare Spuren eines bräunlichen Harzes gewonnen. Der Schmelzpunkt war hier natürlich noch weniger bestimmbar, als bei Versuch c.

Versuch e. Die bei Versuch a und b durch Extraction der Wasserdampfdestillate und des alkalischen Destillationsrückstandes gewonnenen neutralen Verseifungsproducte wurden vereinigt und zusammen unter gewöhnlichem Druck destilliert. Da das Phenylglykolmethylenacetal gegen Alkali beständig ist (vgl. oben Versuch 1) und bei 218° siedet, so mussten bei der fractionirten Destillation dieser Verseifungsproducte, welche im Wesentlichen aus wenig Linalool (Sdp. 198°), sehr viel Benzylalkohol (Sdp. $205 - 206^\circ$) und geringen Mengen anderer Producte bestehen, etwa vorhandenes Phenylglykolmethylenacetal sich in den letzten Fractionen ansammeln. Bei der Destillation von 14 g der neutralen Verseifungsproducte wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1. — 202° 1.8 g
 2. $202 - 203^\circ$ 8.9 » spec. Gewicht. 0.994 bei 15°
 3. über 203° 3.3 »
- 14.0 g

Die Fraction 3 wurde mit 170 g Wasser und 1.7 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht und das nach dem Neutralisiren etc. gewonnene Filtrat auf Phenylglykol verarbeitet. Es wurden wieder kaum sichtbare Spuren eines braunen Harzes, aber keine Spur Phenylglykol gewonnen.

Versuch f. Um unsere Untersuchung des ätherischen Jasminblüthenöles auf die Gegenwart des Phenylglykolmethylenacetals noch genauer zu gestalten, wurde folgender Versuch angestellt: Von der vor Jahren unternommenen, eingehenden Untersuchung des Jasminblüthenöles stand noch eine Fraction von ca. 100 g zu unserer Verfügung, welche durch viermalige, fractionirte Destillation von ca. 800 g nicht verseiften Oeles bei $3 - 4$ mm Druck und dann durch fractionirte Destillation der Vacuumfractionen bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung eines Dephlegmators gewonnen worden war. Diese Fraction hatte folgende Eigenschaften.

Siedepunkt: 216—219°. Spec. Gewicht 1.051 bei 15°.

Optische Drehung (100-mm-Rohr) ± 00 .

Verseifungszahl: 352.8 = 94.13 pCt. Benzylacetat.

0.1642 g Sbst. gaben 0.4391 g CO₂, 0.1132 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00; H 6.66.

Gef. » 72.93, » 7.66.

Wenn im Jasminblüthenöl nur Spuren des Phenylglykolmethylenacetals, Sdp. 218°, vorhanden sind, so müsste es in dieser Fraction vom Sdp. 216—219° bedeutend angereichert sein.

20 g dieser Fraction wurden mit 1 Kilo Wasser und 10 g Oxalsäure 7—8 Stunden gekocht. Das erst schwer lösliche Öl wurde nach und nach verseift und proportional der Bildung von freiem, im Wasser leicht löslichen Benzylalkohol allmählich bis auf einen kleinen Rest aufgelöst. Die mit CaCO₃ neutralisierte, vom Calciumoxalat abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, nachdem zwei Drittel des Wassers verdampft waren, vom wieder ausgeschiedenen Calcium-Acetat und -Oxalat abfiltrirt und dann die klare Lösung zur Trockne verdampft. Hierdurch wurden 6.7 g eines vollkommen trocknen, reichlichen Mengen Calciumacetat enthaltenden, sehr hygroskopischen Salzes erhalten, welches zweimal mit warmem Aether und noch zweimal mit siedendem Benzol extrahirt wurde. Durch Aether wurden Spuren eines weissen Körpers ausgezogen, dessen Menge zur Schmelzpunktbestimmung nicht ausreichte. Durch siedendes Benzol wurden noch weiter Spuren eines gelblichen, undeutlich kristallinischen Körpers gewonnen. Wägbar waren die erhaltenen Mengen nicht, sie bildeten zusammen genommen einen dünnen Anflug auf einem Uhrglase. Dass in diesen geringen Mengen kein Phenylglykol vorliegt, erhellt, abgesehen von den äusseren Eigenschaften des Productes daraus, dass es in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden kann, während Phenylglykol in Alkohol und in Wasser außerordentlich leicht löslich ist.

Bei diesem letzten Versuch haben wir also bei Anwendung von mehr als 40-mal so viel Material, als Verley anwandte, auch nicht die geringsten Spuren Phenylglykol erhalten können. In Anbetracht des leichten Nachweises von Phenylglykol auch bei Anwendung von geringen Mengen Phenylglykolmethylenacetal ergibt sich also aus vorstehenden Versuchen die Schlussfolgerung:

Das ätherische Jasminblüthenöl enthält keine nachweisbaren Mengen Phenylglykolmethylenacetal, welches von Verley als das riechende Princip des Jasmns bezeichnet wird.

Es bleibt nun noch übrig, die vor Jahren bereits bewiesene That-sache, dass der Estergehalt des Jasminblüthenöles zum wesentlichen Theile der Gegenwart von Benzylacetat zuzuschreiben ist, nochmals, soweit es bei Anwendung geringer Mengen Jasminblüthenöles möglich ist, darzulegen.

Die beim Versuche e) erhaltene Fraction 2 vom Sdp. 202—205° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1418 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.1162 g H₂O.
 C_7H_8O . Ber. C 77.77, H 7.40.
 Gef. > 77.59, > 9.10.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass bei der Verseifung der Fractionen 2 und 3 nicht ein reiner Benzylalkohol entstanden ist, was in Anbetracht des unscharfen Siedepunktes der verseiften und unverseiften Fractionen von vornherein nicht zu erwarten war. Es sind im Jasminblüthenöl auch, worauf schon Verley hinweist, nennenswerthe Mengen Linalool, bezw. dessen Ester enthalten.

Eine genaue Trennung des Benzylacetates von den übrigen Bestandtheilen des Jasminblüthenöls ist mit obigen Mengen nicht ausführbar. Wir werden demnächst auf unsere diesbezüglichen Versuche mit grösseren Mengen noch zurückkommen. Dass aber in der Fraction vom Sdp. 202—205° zum grössten Theil Benzylalkohol vorliegt, welcher in reinem Zustande bei 205—206° siedet, ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

1. Ein Gramm der Fraction wurde mit 4-prozentiger Permanganatlösung in der Kälte so lange geschüttelt, als noch Permanganat verbraucht wurde, das Filtrat eingedampft und die concentrirte Lösung mit HCl versetzt. Hierbei wurden 0.6 g Benzoësäure vom Schmp. 121.5° erhalten.

2. Die Oxydation der Fraction mit Chromsäure ergab reichlich Benzaldehyd.

3. Beim Erhitzen von 3 g der Fraction mit 3 g Eisessig und 0.6 g H₂SO₄ auf dem Wasserbad entstand, neben Zersetzungspredicuten des Linalools, reichlich Benzylacetat, welches an seinem charakteristischen Fruchtgeruch erkannt wurde.

Dass andererseits beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 (Versuche a und b) dem Gehalt der Fractionen an Estern entsprechende Mengen Essigsäure entstehen, ergiebt sich aus folgendem Versuche:

Die beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 gewonnenen alkalischen Laugen wurden unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und die Salze mit überschüssiger Phosphorsäure im Dampfstrom solange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. (Hierbei trat ein kleiner Verlust ein.) Das Destillat wurde auf 1000 ccm aufgefüllt.

100 ccm des Destillates verbrauchten zur Neutralisation 8.9 ccm normalalkoholischer Kalilauge. Eine Controllbestimmung ergab das gleiche Resultat. Hieraus folgt, dass das Destillat 5.34 g freie Säure, berechnet auf Essigsäure, enthält.

250 ccm des Destillates wurden bis fast zur Neutralität mit normaler Kalilauge versetzt, eingedampft und die concentrirte Lösung in Wasser mit Silbernitrat gefällt. Das in Nadeln krystallisirende Silbersalz ergab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

0.2962 g Sbst.: 0.1900 g Ag.
 $C_2H_3O_2$ Ag. Ber. Ag. 64.67. Gef. Ag. 64.15.

Beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 entstehen also als Hauptprodukte: Benzylalkohol [daneben wenig Linalool] und Essigsäure. Es folgt daraus, dass diese Fractionen in der Hauptsache (vgl. den Estergehalt derselben in obiger Tabelle) aus Benzylacetat und wenig Linanylacetat bestehen. Bei seinen Oxydationen musste Verley die von ihm beschriebenen Resultate (Bildung von Benzaldehyd, Formaldehyd und Benzoësäure) erhalten, einerlei ob Benzylacetat oder Phenylglykolmethylenacetal seinen Versuchen zu Grunde lag. Anders verhält es sich aber mit seinen Spaltungsversuchen mit Oxalsäure. Wir haben, wie oben beschrieben, bei Anwendung der 40-fachen Menge Material auch nicht die geringsten Spuren Phenylglykol nachweisen können, obwohl dessen Nachweis so außerordentlich leicht ist. Welcher Natur das von Verley gewonnene Spaltungsproduct vom Schnip. 63^o ist, können wir nicht errathen, da wir auch nicht so viel davon erhielten, um einen Schnelzpunkt zu nehmen. Die Beweisführung Verley's über die Gegenwart des Phenylglykolmethylenacetals im Jasminblüthenöl ist uns daher unverständlich. Unsere Absicht aber, die Unrichtigkeit der Verley'schen Behauptung nachzuweisen und den Uebergang derselben in die Literatur zu verhindern, ist hiermit erfüllt.

Was nun aber die Frage nach den riechenden Principien des ätherischen Jasminblüthenöles anbetrifft, so ist zwar die Gegenwart so grosser Mengen von Benzylacetat und Terpenalkoholester für die Geruchswirkung des Jasminblüthenöles von grösster Wichtigkeit, aber diejenigen Principien, welche den Werth und die eigentlich spec. Wirkung des Jasminblüthenöles hervorrufen, sind zwei Körper, welche zusammen ca. 5 g des Gesammtöles ausmachen und deren Constitution weder zu dem Methylenacetal des Phenylglykols noch zu dem Benzylacetat in Beziehung steht.

In Anbetracht des geringen Gehalts der Jasminblüthen an diesen beiden Körpern — 1000 kg Jasminblüthen enthalten nach unserer Ermittelung ca. 25 g eines jeden derselben — und in Anbetracht des durchdringenden Geruchs einer einzelnen Jasminblüthe ergibt es sich schon, mit welchem außerordentlich intensiven Geruch diese beiden Körper, über welche bei späterer Gelegenheit Mittheilung gemacht werden soll, ausgestattet sind.

Leipzig, den 15. Februar 1899. Chemisches Laboratorium der Firma Heine & Co.
