

Lösung mit Kohlensäure ähnliche Körper, doch wurden dieselben noch nicht vollständig halogenfrei erhalten.

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu anderen aromatischen Verbindungen möchte ich einstweilen erwähnen, dass von den mehrwerthigen Phenolen Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt werden, Resorcin und Phloroglucin aber Quecksilbersubstitutionsproducte geben. In letzterem Sinne reagiren unter anderem Phenoläther, Benzoëssäure, Salicylsäure, Naphtalin und die Naphtole, Phenanthren und Anthracen. Dass sich Aminobenzole ähnlich verhalten, haben Pesci und seine Schüler¹⁾ dargethan.

106. Albert Hesse und Friedrich Müller:

Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. II.

(Eingegangen am 16. März.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir die Behauptung Verléy's³⁾, dass das riechende Princip des ätherischen Jasminblüthenöls Phenylglykoldimethylenacetal sei, als falsch bewiesen. Nachweisbare Mengen dieses Körpers sind im Jasminblüthenöl nicht enthalten. Wir haben dagegen dargelegt, dass das ätherische Jasminblüthenöl wie die meisten anderen ätherischen Oele aus einer Reihe von Verbindungen zusammengesetzt ist, welche untereinander bezüglich ihrer Constitution in keinem erkennbaren Zusammenhang stehen. Aus unseren Versuchen ergab es sich schon, dass zur Isolirung und sicheren Charakterisirung auch nur der Hauptbestandtheile des ätherischen Jasminblüthenöles kleinere Mengen desselben nicht hinreichen, geschweige denn zur Ermittlung der geringen Mengen der wesentlichen, riechenden Principien genügen.

Die Aufklärung der complicirten Zusammensetzung solcher ätherischer Oele bietet insbesondere zwei Schwierigkeiten. Einerseits sind gewisse, für die Erzeugung des specifischen Geruchs des Oeles manchmal äusserst wichtige Bestandtheile in so geringen Mengen in den Oelen enthalten, dass sie sich der Auffindung entziehen, oder doch nur bei Anwendung sehr grosser Mengen des oft kostbaren Materials entdeckt werden können. Ein Beispiel dafür bietet unter Anderm auch das Rosenöl⁴⁾.

¹⁾ In einer Reihe von Arbeiten, die in Gazz. chim. 28, 436 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 213 zusammengefasst sind. Vergl. auch Chemiker-Ztg. 1899, 58.

²⁾ Diese Berichte 32, 565.

³⁾ Compt. rend. 124, 783.

⁴⁾ Tiemann, diese Berichte 29, 924.

Andererseits ist auch bei Kenntniss sämtlicher Bestandtheile des betreffenden Oeles die quantitative Bestimmung derselben schwierig und häufig nicht ausführbar. Die Kenntniss der quantitativen Verhältnisse ist nun offenbar eine unerlässliche Vorbedingung, wenn man aus den analytisch ermittelten Bestandtheilen das Naturproduct componiren will. Denn naturgemäss wird durch eine Composition der Bestandtheile eines ätherischen Oeles in einem anderen Verhältniss, als das Naturproduct aufweist, ein vom natürlichen Geruch desselben abweichendes Parfüm erzielt. Die Untersuchung eines ätherischen Oeles, zwecks synthetischer Darstellung desselben, erfordert daher nicht nur eine sorgfältige Beachtung auch kleinerer Bestandtheile desselben, sondern muss auch möglichst eine quantitative Ermittlung sämtlicher Bestandtheile anstreben.

Bei unseren Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls haben wir uns daher bemüht, nicht nur die in geringer Menge vorkommenden, wesentlichen Principien, sondern auch die übrigen, in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile, soweit es möglich ist, quantitativ zu bestimmen.

Im Folgenden beschreiben wir unsere Versuche zur Bestimmung der im Jasminblüthenöl vorkommenden alkoholischen und esterartigen Bestandtheile.

Zur Gewinnung der Alkohole und Ester wurden 800 g Jasminblüthenöl, welches ein spec. Gewicht von 1.013 bei 15°, eine optische Drehung von + 3° 50' und einen Estergehalt von 70.3 pCt. (ber. auf Benzylacetat) zeigte, zunächst im Vacuum bei 3—4 mm Druck 4-mal fractionirt und dann die erhaltenen einzelnen Vacuumfractionen 1-mal unter Anwendung eines Dephlegmators bei gewöhnlichem Druck durchfractionirt. Als bei letzterer Destillation ein Siedepunkt von ca. 225° erreicht war, wurde der Rückstand im Vacuum weiter destillirt. Bei diesen Operationen wurden die folgenden Fractionen mit den angegebenen Eigenschaften erhalten:

(Siehe Tabelle I.)

Alle beim Fractioniren des ätherischen Jasminblüthenöles gewonnenen Fractionen enthalten also reichliche Mengen Ester. Die letzten Fractionen zeigen so hohe Verseifungszahlen, dass sie fast nur aus Estern bestehen können.

Jedesmal die Hälfte der obigen Fractionen wurde daher mit alkoholischem Kali verseift, die Verseifungslauge in Wasser gegossen und die alkalische Lösung einen Tag lang im Hagemann'schen Extractionsapparat mit Aether extrahirt. Die ätherischen Lösungen der neutralen Verseifungsproducte von Fraction 1 + 2, von 3 + 4, von 5 + 6 + 7 und von 8—11 wurden vereinigt, der Aether nach sorgfältigem Trocknen der ätherischen Lösungen mit entwässertem

Tabelle I.

No.	Gewicht g	Siedepunkt	Spec. Gew.	Optische Drehung im 100 mm-Rohr	Estergehalt berechnet auf Benzyl- acetat Mol.-Gew. 150
1	17.2	bis 203 ⁰	0.931	+ 8 ⁰ 15'	37.13 pCt.
2	45.4	203—205	0.929	+ 9 ⁰ 50'	37.13 »
3	61.6	205—207	0.938	+ 8 ⁰ 47'	51.38 »
4	79.1	207—209	0.963	+ 6 ⁰ 47'	55.25 »
5	54.1	209—211	0.981	+ 5 ⁰ 54'	63.75 »
6	88.3	211—212.5	0.999	+ 4 ⁰ 25'	72.76 »
7	136.5	212.5—214	1.032	+ 1 ⁰ 50'	86.76 »
8	88.3	214—216	1.045	+ 0 ⁰ 40'	93.38 »
9	98.3	216—219	1.051	± 0 ⁰	94.13 »
10	34.1	219—225	1.047	± 0 ⁰	91.71 »
11	19.1	80—90 ⁰ bei 3–4 mm Druck	1.033	± 0 ⁰	81.38 »
12	76	Rückstand siedet über 90 ⁰ im Vacuum bei 3—4 mm			
Sa.	800				

Natriumsulfat und Aetzkalk abdestillirt und aus dem Rückstande in einem Ladenburg'schen Kolben mit 3 Kugeln der Alkohol vollkommen entfernt. Die so als Rückstand verbleibenden neutralen Verseifungsproducte wurden gewogen, das spec. Gewicht derselben bestimmt und dann fractionirt. Die Resultate dieser Verseifungen und Destillationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II.

Ange- wandt die Hälfte der Fraction	Erhaltene neutrale Verseifungsproducte des ätherischen Jasminblüthenöles							
	Siedepunkt bei 760 mm							
	Gewicht	Spec. Gewicht	197 bis 200 ⁰	200 bis 202 ⁰	202 bis 204 ⁰	204 bis 206 ⁰	206 bis 208 ⁰	Ueber 208 ⁰
	g		g	g	g	g	g	g
1 + 2	21.5	0.923	13.8	4.1	0.9	1.0	0.2	1.5
3 + 4	53.3	0.943	24.4	22.4	3.8	1.3	0.8	0.6
5 + 6 + 7	101.0	1.004	3.0	12.0	58.7	21.7	2.0	3.6
8 — 11	80.0	—	—	—	—	64.1	9.7	6.2
Summa	255.8	—	41.2	38.5	63.4	88.1	12.7	11.9
Spec. Gew. bei 15 ⁰ :			0.925	0.949	0.989	1.025	1.034	

¹⁾ Diese Fraction hatte zu dem früher (diese Berichte 32: 571) beschriebenen Versuch gedient.

Die bei der Destillation der neutralen Verseifungsproducte der einzelnen Fractionen gewonnenen Antheile vom gleichen Siedepunkt wurden vereinigt und ergaben zusammen die in der Tabelle angegebenen Summen, welche das ebendort zugefügte spec. Gew. zeigten. Die vereinigten gleichsiedenden Fractionen wurden systematisch unter Anwendung eines Dephlegmators sehr langsam 6 Mal durchfractionirt. Die dann erhaltenen Fractionen zeigten folgende Eigenschaften:

Tabelle III.

Fraction	Siedepunkt bei 760 mm	Gewicht	Specif. Gewicht bei 15°	Optische Drehung (100 mm- Rohr)	pCt.-Gehalt an Benzyl- alkohol im Durchschnitt (s. unten)
1a	196—197°	10.5	0.916	+ 10°	45 pCt.
2a	197—197.5°	34.9	0.922	+ 10° 30'	
3a	197.5—198°	12.9	0.932	+ 9° 40'	
4a	198—199°	16.3	0.943	+ 8° 45'	
5a	199—200°	16.0	0.960	+ 7° 50'	75 pCt.
6a	200—202°	17.9	0.983	+ 5° 45'	
7a	202—203°	9.0	1.007	+ 3° 18'	
8a	203—204°	16.0	1.025	+ 2°	
9a	204—205°	66.3	1.041	+ 0° 40'	97 pCt.
10a	205—206°	39.1	1.047	+ 0° 20'	
11a	206—210°	9.8	1.038	+ 0	
12a	210—230°	3.3	—	—	
Kolben- rückstand		1.0	—	—	
Fractioni- rungsverlust		2.8	—	—	

Die in der Tabelle III angegebenen Resultate zeigen, dass bei der Destillation der verseiften Fractionen des Jasminblüthenöls Antheile von Siedepunkt und Eigenschaften der Terpene nicht gewonnen wurden. Die Gegenwart grösserer Mengen von Terpenen in dem ätherischen Jasminblüthenöle ist daher ausgeschlossen.

Die ersten vier Fractionen zeigten ausgesprochenen Geruch nach Linalool. Die mit Essigsäureanhydrid acetylirten Fractionen zeigten den Geruch von Benzylacetat und Linalylacetat. Obwohl die betreffenden Fractionen auch ziemlich constant den Siedepunkt des Linalools 197—199° zeigen, geht doch aus ihren specifischen Gewichten hervor, dass es nicht gelungen war, eine Fraction von den Eigenschaften des Linalools — specif. Gew. 0.867—0.875 — zu gewinnen. In Anbetracht des naheliegenden Siedepunktes des Benzylalkohols (206°), welcher den Hauptbestandtheil der Fractionen bildet, ist dieses Resultat auch begreiflich.

Da eine weitere mechanische Abtrennung des Linalools aussichtslos erschien und eine Isolirung und ein directer Nachweis des Lina-

lools in den Fractionen nach den bisherigen Erfahrungen über Linalool nicht möglich ist, so blieb uns nichts anderes übrig, als den Versuch zu machen, die durch die Eigenschaften der 4 ersten Fractionen wahrscheinlich gemachte Gegenwart des Linalools in denselben indirect nachzuweisen und es indirect zu bestimmen. Da die Fractionen rechtsdrehend sind, also wahrscheinlich Rechts-Linalool vorhanden ist, so wurde versucht, dieses durch Umwandlung in Links-Terpineol nach der von K. Stephan¹⁾ angegebenen Methode nachzuweisen. 25 g der Fraction 2a (Sdp. 197—197.5°) wurden mit 25 g concentrirter Ameisensäure allmählich versetzt. Infolge der Gegenwart des Benzylalkohols, welcher von kalter Ameisensäure nur sehr langsam esterificirt wird, verlief die Einwirkung der Ameisensäure sehr viel weniger heftig, als bei Anwendung von reinem Linalool. Die Temperatur des Gemisches stieg nur langsam von 19° auf 25°, sodass eine Kühlung nicht nothwendig war. Nach dreistündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, das abgehobene Oel mit einer wässrigen Lösung von Bicarbonat bis zur alkalischen Reaction und dann mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Das neutrale Reactionsproduct (25 g) zeigte ein specif. Gew. von 0.975 bei 15°, eine optische Drehung von 0° 50' und die Verseifungszahl 242.2. Das gesammte Oel wurde mit einem Ueberschuss an alkoholischem Kali verseift und die alkalische Lösung mit Wasser gefällt. Der Benzylalkohol bleibt hierbei wegen seiner leichten Löslichkeit grösstentheils in dem alkoholhaltigen Wasser gelöst. Das abgehobene Oel (ca. 16 g) wurde nach dem Trocknen bei gewöhnlichem Druck destillirt und in folgende Fractionen zerlegt:

	Gewicht	Spec. Gew. bei 15°	Drehung (100 mm)
1. bis 211°	1.6 g (wesentlich Alkohol u. Wasser)		
2. 211—217°	3.0 »	0.918	— 0° 40' (mit 50 mm-Rohr bestimmt)
3. 217—225°	4.2 »	0.920	— 2° 20' (» 50 » »)
4. 225—310°	2.9 »	0.912	— 3° 50' (» 50 » »)
Rückstand	4.3 »	—	+ 1.30' (» 20 » »)

Bei der Reaction waren anscheinend grosse Mengen des Materials polymerisirt, denn der grössere Theil des destillirten Productes soll sehr hoch und es verblieb ein dickflüssiger Rückstand. Ob die Bildung der linksdrehenden, etwas nach Terpeneol riechenden Fractionen als Beweis für die Gegenwart von Rechts-Linalool anzusehen ist) muss in Anbetracht der geringen Mengen und des wenig glatten Resultates dahin gestellt bleiben. Jedenfalls spricht der Versuch nicht dagegen.

38 g der ersten 4 Fractionen wurden mit 20 g Chromsäure, 38 g concentrirter Schwefelsäure und 800 g Wasser geschüttelt²⁾ und dann

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 58, 119.

²⁾ Vergl. Tiemann, diese Berichte 31, 3311.

auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 20 g eines gelben Oeles erhalten, welches bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck folgende Fractionen ergab:

		Gewicht	Specif. Gew.	Drehung
1.	179—185°	7.8 g	0.945	+ 1° 35'
2.	185—195°	6.4 »	0.950	+ 1° 30'
3.	195—210°	6.1 »	0.948	+ 1° 40'
4.	210—230°	2.3 »	—	—
	Rückstand	3.4 »		
		26.0 »		

Die Fraction 4 zeigte deutlichen Citralgeruch, die ersten Fractionen enthielten viel Benzaldehyd. In Anbetracht des grossen Gehaltes der zur Oxydation verwandten Fractionen an Benzylalkohol und der geringen Ausbeute an Citral bei der Oxydation von Linalool¹⁾ ist es erklärlich, dass ein glattes Resultat auch hier nicht erreicht werden konnte: ein Beweis, wie schwierig der positive Nachweis des Linalools ist, dessen Gegenwart unzweifelhaft durch den Geruch der Fractionen (vergl. auch Verley, l. c.) sowie der Acetylderivate derselben bewiesen wird.

Ausser Linalool liessen sich in den neutralen Verseifungsproducten nur noch reichliche Mengen Benzylalkohol in der früher²⁾ beschriebenen Weise leicht nachweisen. Wie aus den Eigenschaften der obigen Fractionen und einer eingehenden Untersuchung derselben hervorging, sind andere alkoholische Bestandtheile (Geraniol, Terpeneol) in nachweisbarer Menge in den obigen Fractionen nicht vorhanden.

Von grossem Interesse wäre eine directe quantitative Bestimmung der beiden Alkohole. Da aber, wie oben dargelegt, dieselbe beim Linalool nicht möglich ist, so mussten wir uns mit einer Bestimmung des Benzylalkohols in den Fractionen begnügen. Wie wir weiter unten darlegen werden, ergiebt sich die quantitative Bestimmung des Benzylalkohols neben Linalool aus dem verschiedenen Verhalten der beiden Alkohole gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung. Zur Vereinfachung wurde die Bestimmung mit je vier Fractionen zusammen ausgeführt. Bei der Oxydation von je 10 pCt. der Fractionen 1a bis 12a wurden folgende Resultate erhalten:

Fractionen	Angewandte Mengen der 4 Fractionen	Verbrauch an KMnO ₄		Erhaltene Mengen Benzoësäure
		ab-solut	pro g Subst.	
1a bis 4a	1.0 + 3.5 + 1.3 + 1.6 g	17 g	2.3 g	3.4 g
5a bis 8a	1.6 + 1.8 + 0.9 + 1.6 »	13.45 »	2.28 »	4.9 »
9a bis 12a	6.6 + 3.9 + 1.0 + 0.3 »	19.0 »	1.61 »	13.0 »

¹⁾ Tiemann, loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 32, 573.

Aus diesen Daten berechnet sich der in Tabelle III angegebene Durchschnittsgehalt der Fractionen an Benzylalkohol. Betrachtet man den Rest der Fractionen als im Wesentlichen aus Linalool bestehend, so ergibt sich, dass die neutralen Verseifungsproducte der Jasminblüthenölfractionen aus ca. 80 pCt. Benzylalkohol und ca. 20 pCt. Linalool und anderen, durch Permanganat leicht zerstörbaren Substanzen bestanden.

Die Untersuchung der beim Verseifen gewonnenen sauren Bestandtheile des Jasminblüthenöles, wurde in der Weise unternommen, dass die durch Extraction mit Aether gereinigten alkalischen Laugen eingedampft, die trocknen Salze in Wasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und die mit Kohlensäure gesättigte Lösung mit Aether extrahirt wurde. Durch Abdestillation des Aethers wurden Phenole erhalten, über deren eingehendere Untersuchung wir später berichten werden.

Dass in der von den Phenolen befreiten Lösung dem Gehalt des Jasminblüthenöls an Estern entsprechende Mengen Kaliumacetat enthalten sind, haben wir bereits früher¹⁾ nachgewiesen. Ob neben Essigsäure noch andere Säuren nachweisbar sind, wird die eingehende Untersuchung der vorhandenen grösseren Mengen der Salze zeigen.

Aus den vorstehenden Versuchen lässt sich direct nur schliessen, dass im Jasminblüthenöl reichliche Mengen Benzylacetat enthalten sein müssen. Ob aber ausserdem noch Linalylacetat darin vorkommt, oder ob das in den verseiften Fractionen enthaltene Linalool vorher bereits im freien Zustande vorhanden gewesen ist, oder ob Linalylacetat, Linalool und ferner auch freier Benzylalkohol neben dem Benzylacetat im Jasminblüthenöl enthalten sind, besagen diese Versuche nicht.

Die Aufklärung dieser Fragen ist aber für die Erkenntniss der Zusammensetzung des Jasminblüthenöls von grösster Wichtigkeit. Da bis jetzt nur Linalool und Benzylalkohol, andererseits Essigsäure in obigen Fractionen nachgewiesen wurden, so handelte es sich zur Lösung dieser Frage darum, eine Methode zur quantitativen Bestimmung von

Linalool, Benzylalkohol, Linalylacetat und Benzylacetat nebeneinander auszuarbeiten.

Die Ausführung dieser Bestimmung wird durch das verschiedene Verhalten obiger vier Körper gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung ermöglicht:

Verhalten des Benzylalkohols gegen Permanganat.

Der zur Oxydation benutzte Benzylalkohol wurde durch Bestimmung seines spec. Gewichtes und durch Veresterung auf seine Rein-

¹⁾ Diese Berichte 32, 573.

heit untersucht. Da das spec. Gew. bei 15° : 1.0475 betrug und eine mit Essigsäureanhydrid acetylierte Probe 98.8 pCt. Benzylacetat enthielt, wie durch eine quantitative Verseifung festgestellt wurde, und da ferner das Präparat den richtigen Siedepunkt von 206° besaß, so wurde es für die folgenden Untersuchungen als genügend rein betrachtet.

Um festzustellen, ob sich Benzylalkohol quantitativ in Benzoesäure überführen und so quantitativ bestimmen lässt, wurden 6.5 g Benzylalkohol in etwa 100 ccm Wasser suspendiert, die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (12.7 g) in 3-procentiger Lösung langsam eingetragen und geschüttelt. Die Oxydation war nach einiger Zeit beendet, die Oxydationsflüssigkeit wurde filtriert, der Braunstein gut gewaschen und die alkalischen Lösungen stark eingeeengt. Durch Ansäuern und filtrieren wurden 6.9 g Benzoesäure vom Schmp. 121.5° erhalten, während die Theorie 7.3 g verlangt. Da die erhaltene Menge Benzoesäure 94.5 pCt. der Theorie entspricht, so ist die eben beschriebene Methode zu einer ziemlich genauen Bestimmung von Benzylalkohol brauchbar.

Verhalten des Linalools gegen Permanganat.

Das für die Oxydation benutzte Linalool war durch Fractioniren aus einer grösseren Menge verseiften Linaloöles sorgfältig herausgearbeitet. Es zeigte den Sdp. $198-198.5^{\circ}$, ein spec. Gew. von 0.867 bei 15.5° und eine opt. Drehung von : $10^{\circ} 40'$ (10 mm-Rohr). Zur Oxydation wurden 9.2 g dieses Linalools in wenig Wasser suspendiert und unter Schütteln und unter anfänglichem Kühlen mit Eis die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (12.7 g) in 3-procentiger Lösung langsam zugesetzt. Nach Verbrauch des Permanganats konnten 2.2 g unverändertes Linalool abgeblasen werden. Aus der filtrierten und eingedampften Oxydationslauge wurden beim Ansäuern Kohlensäure, Essigsäure und geringe Mengen einer öligen, wasserlöslichen Säure erhalten, dagegen keine festen Säuren, die geeignet gewesen wären, den quantitativen Nachweis von Benzylalkohol bei Oxydation eines Gemenges von Benzylalkohol und Linalool zu vereiteln. Um das Verhalten des Linalools gegen einen Ueberschuss von Permanganat zu studiren, der sich bei Oxydationen unbekannter Gemenge nicht vermeiden lässt, wurden 15 g Linalool solange mit Permanganat, zunächst in 3-procentiger Lösung, später unter Zusatz des gepulverten Oxydationsmittels, geschüttelt, bis die Farbe des Permanganats einige Zeit beständig blieb. Verbraucht wurden hierzu 93 g desselben. Linalool war nicht mehr vorhanden und in der Oxydationslauge waren fast ausschliesslich Kohlensäure und Essigsäure, dagegen keine festen Säuren nachweisbar.

Verhalten des Linalylacetats gegen Permanganat.

Das Linalylacetat ist bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten worden. Da aber das Product, welches man beim Kochen von Linalool mit Essigsäureanhydrid bekommt, neben Linalylacetat freies Linalool und ausserdem Geraniol und Terpeneol bezw. deren Ester enthält¹⁾, auf deren Vorhandensein bei den weiter unten beschriebenen Untersuchungen gleichfalls Rücksicht zu nehmen war, so erschien uns dieses Product für unsern Zweck durchaus geeignet. Bei seiner Darstellung wurde wie folgt verfahren: 50 g reines Linalool wurden mit 120 g Essigsäureanhydrid und ca. 25 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids das abgeschiedene Oel mit Wasser, Bicarbonat und nochmals mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Product hatte eine Verseifungszahl von 168.5 und enthielt somit 59 pCt. Linalylacetat und isomere Ester. Mit diesem Präparat wurde folgender Oxydationsversuch angestellt: 15 g wurden mit 3-procentiger Permanganatlösung und späterem Zusatz von gepulvertem Permanganat unter anfänglicher Kühlung solange geschüttelt, als noch Permanganat verbraucht wurde, wozu ca. 113 g erforderlich waren. Unveränderte Antheile des zu oxydirenden Gemenges waren nicht mehr vorhanden; in den filtrirten Oxydationslaugen waren viel Kohlensäure, Essigsäure und etwa 0.2 g einer öligen, wasserlöslichen, nicht erstarrenden Säure enthalten. Das Linalylacetat bezw. ein Gemenge desselben mit Linalool, Geranylacetat und Terpinylacetat verhält sich also gegen Permanganat ganz analog dem freien Linalool.

Verhalten des Benzylacetats gegen Permanganat.

Im Gegensatz zu Linalylacetat, dessen Isomeren, Linalool und Benzylalkohol, ist das Benzylacetat gegen Permanganat in der Kälte beständig, namentlich bei Abwesenheit von Aetzalkalien, welche leicht verseifend wirken und das so in Benzylalkohol und Essigsäure gespaltene Benzylacetat natürlich dann indirect einer Oxydation zugänglich machen. Schüttelt man Benzylacetat mit Permanganatlösung, so werden auch bei halbtägiger Einwirkung nur Spuren der letzteren verbraucht, und wenn man von vornherein in möglichst schwach saurer Lösung arbeitet, so findet überhaupt keine Einwirkung statt.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, wie verschieden sich Benzylalkohol und Linalool sowie ihre Ester gegen Permanganat verhalten. Das Linalool (ebenso seine Isomeren) und Linalylacetat werden durch Permanganat zu niederen Säuren verbrannt. Benzylalkohol giebt als einziges Oxydationsproduct fast quantitativ Benzoösäure, die

¹⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. 58, 109.

sich leicht annähernd quantitativ bestimmen lässt, und Benzylacetat bleibt völlig unverändert. Es liegt also sehr nahe, auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung der genannten 4 Körper zu gründen. Man hat nur nöthig, ein Gemenge der 4 Körper mit Permanganatlösung zu behandeln, bis keine Reaction mehr stattfindet: Das Gewicht des nicht angegriffenen Antheils in Verbindung mit einer Esterbestimmung desselben giebt die Menge des vorhandenen Benzylacetats an. Aus der Menge der entstehenden Benzoëssäure lässt sich auf die des vorhanden gewesenen Benzylalkohols schliessen.

Das Linalylacetat lässt sich ermitteln, indem man vor der Behandlung mit Permanganat den Estergehalt des Gemenges (berechnet auf Benzylacetat) bestimmt und davon die durch die Oxydation direct festgestellte Menge Benzylacetat abzieht. Die Differenz multiplicirt mit dem Quotienten der Molekulargewichte von Linalylacetat und Benzylacetat:

$$\frac{196}{150} = 1.307,$$

ergiebt direct die Menge des Linalylacetats. Linalool, sowie die übrigen sich gegen Permanganat wie Linalool verhaltenden Bestandtheile des Gemenges berechnet man aus der Differenz.

Wie die nachstehenden Versuche mit Gemengen von bekannter Zusammensetzung zeigen, giebt diese Bestimmungsmethode sehr gute Resultate.

Quantitative Bestimmung von Benzylalkohol und Benzylacetat.

Das zu den folgenden Versuchen verwandte Benzylacetat besass den richtigen Sdp. von 215—216°. Das spec. Gew. bei 15° betrug 1.060. Eine Esterbestimmung ergab fast 99 pCt. Benzylacetat. Diese kleine Differenz erklärte sich später durch einen geringen Wassergehalt.

6.5 g Benzylalkohol und 9 g Benzylacetat wurden zusammen in wenig Wasser suspendirt und zunächst 12.7 g Permanganat (2 Atome Sauerstoff, berechnet auf Benzylalkohol allein) in 3-proc. Lösung langsam unter Schütteln zugesetzt, nachdem durch Zusatz der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure für möglichst neutrale Reaction gesorgt war. Diese Menge Permanganat war nach kaum 2 Stunden verbraucht. Da eine neue Menge desselben nach mehrstündigem Schütteln nicht mehr reducirt war, so wurde das Reactionsproduct in der unten beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Menge der entstandenen Benzoëssäure betrug 7.1 g = 97.3 pCt. der Theorie, die des zurückgewonnenen Benzylacetates 8.4 g = 94.4 pCt. der Theorie. Dass fast absolut reines Benzylacetat vorlag, beweist eine Esterbestimmung, die mit diesem Product ausgeführt wurde; sie ergab 98.3 pCt. Benzylacetat. Das spec. Gewicht betrug 1.061 bei 15° statt 1.060.

Quantitative Bestimmung eines Gemenges von Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool und Linalylacetat.

Um die Brauchbarkeit der Methode bei der Untersuchung des uns besonders interessirenden Gemenges nachzuweisen, wurde ein solches aus 30 pCt. Benzylalkohol, 50 pCt. Benzylacetat, 10 pCt. Linalool und 10 pCt. des oben beschriebenen rohen Linalylacetats mit 59 pCt. Estergehalt hergestellt. Das Gemisch ergab bei einer quantitativen Verseifung die Verseifungszahl 201, während sie sich aus den Verseifungszahlen und dem Procentgehalt zu 200.2 berechnet.

Bevor wir über die Ergebnisse der Oxydation berichten, wollen wir erst die Methode der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches hier etwas ausführlicher beschreiben, da diese im Folgenden, wie auch bei dem eben beschriebenen Versuch, immer die gleiche war.

Das Oxydationsgemisch wurde durch verdünnte Schwefelsäure aus dem oben genannten Grunde stets möglichst neutral gehalten und namentlich anfangs die Temperatur durch Zusatz von Eis constant auf $+15-20^{\circ}$ erhalten. Das Permanganat wurde anfangs als 3-proc. Lösung, später in gepulverter Form in kleinen Portionen zugesetzt und solange geschüttelt, bis die Farbe des Permanganats etwa eine Stunde lang bestehen blieb.

Der Ueberschuss von Permanganat wurde durch Bisulfit entfernt und die Oxydationsflüssigkeit vor dem Filtriren 3 bis 4 Mal ausgeäthert. Ein weiterer, nicht zu grosser Zusatz von Bisulfit erleichtert das Ausäthern bedeutend. Den ätherischen Ausschüttelungen wurden durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge die sauren Oxydationsproducte entzogen, sodass der Aether jetzt nur noch die neutralen Körper enthalten musste. Diese ätherische Lösung, die gut mit Wasser gewaschen und mit gepulvertem Chlorcalcium sorgfältig getrocknet war, lieferte beim vorsichtigen Abdestilliren des Aethers aus einem genau tarirten Fractionirkölbchen einen Rückstand, der bis zur vollkommenen Gewichtsconstanz bei 40° im Vacuum gehalten wurde. Der Rückstand enthält die Gesamtmenge des Benzylacetates. Die alkalischen Ausschüttelungen des ätherischen Auszuges wurden zu der ausgeätherten Oxydationsflüssigkeit zurückgegeben, diese schwach alkalisch gemacht, filtrirt und im stark eingedampften Filtrat, welches durch Zusatz von viel Alkohol oder durch Auskochen der trocknen Salze mit Alkohol von anorganischen Salzen möglichst befreit war, die Benzoësäure durch Ansäuern und Filtriren bestimmt.

Bei der Behandlung von 20 g des obigen Gemenges nach dieser Methode wurden 9.8 g Benzylacetat = 98 pCt. der Theorie, mit einem Estergehalt von 99.4 pCt. gewonnen. Die Menge der Benzoësäure betrug 6.6 g = 97.5 pCt. der Theorie.

Wie diese Ergebnisse darlegen, giebt die Methode den Gehalt an Benzylacetat und Benzylalkohol fast genau, mit einem Fehler von 2—4 pCt., direct an.

Anwendung der quantitativen Bestimmungsmethode auf die Fractionen des ätherischen Jasminblüthenöls.

Die quantitative Untersuchung der in der Tabelle I angegebenen Fractionen hatte gezeigt, dass dieselben in der Hauptsache aus Linalool, Linalylacetat, Benzylacetat und Benzylalkohol bestehen. Die ausserdem im Jasminblüthenöl noch vorkommenden Substanzen werden, wie durch Versuche festgestellt wurde und wie sich auch aus untenstehendem Versuche mit nichtfractionirtem Jasminblüthenöl ergibt, durch Oxydation mit Permanganat vollständig zu leichtlöslichen Säuren oxydirt. Das Vorkommen dieser Producte, sowie anderer Terpenalkohole als Linalool und deren Ester verursacht daher bei der quantitativen Untersuchung der Fractionen keine Fehlerquellen.

In der Tabelle IV sind die bei Anwendung der Oxydationsmethode auf die Jasminblüthenölfractionen der Tabelle I gewonnenen Resultate zusammengestellt. In dieser Tabelle bietet besonderes Interesse die Thatsache, dass bei den einzelnen Fractionen der Verbrauch an Permanganat dem Estergehalt umgekehrt proportional ist. Schon hieraus geht hervor, dass das Linalylacetat nur einen geringen Procentsatz der Ester ausmachen kann, weil sonst das Umgekehrte der Fall wäre. Noch augenfälliger ergibt sich dies aus Columnne 6, denn die in ihr enthaltenen Werthe für Benzylacetat bleiben nur um wenige Procente hinter dem Gesamtterpengerhalt zurück, wie dies in Tabelle V noch deutlicher hervortritt.

Tabelle IV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Fraction	Zur Oxydation wurden angewandt g	Verbrauch an Perman- ganat		Bei der Oxydation erhaltenes Benzylacetat						Erhalt. Mengen Benzoesäure g
				Quantität		Eigenschaften				
		absolut g	pro g Sub- stanz	absolut g	pCt. der Sub- stanz	Spec. Gew. bei 15°	Ver- seif.- Zahl	Ester- gehalt pCt.		
1 + 2	6.8+18.0	98	4	8.3	32.3	1.055	355.6	95.3	1.3	
3 + 4	12.3+15.8	85	3	13.5	48.0	1.061	366.8	98.3	1.2	
5, 6 + 7	5.4+8.8+13.6	49	1.7	18.4	66.2	1.062	371.0	99.4	2.4	
8 + 9	8.8+9.8	8ca	0.4	16.2	87.1	1.062	371.4	99.5	0.2	
10+11	6.8+3.8	15	1.4	8.2	77.4	1.063	374.0	100.1	0.2	

Die aus den analysirten Fractionen herausgearbeiteten, als Benzylacetat angesprochenen Producte enthalten thatsächlich diesen Körper in reinem Zustande. Es ergibt sich das, ausser aus ihren, in vorstehender Tabelle angegebenen Eigenschaften, aus Folgendem. Diese Producte wurden, nachdem ihre physikalischen Eigenschaften und der Estergehalt bestimmt waren, vereinigt und die gesammte, noch vorhandene Menge, 51 g, aus einem Ladenburg'schen Kolben bei gewöhnlichem Druck destillirt. Hierbei ging nach einem

sehr kleinen Vorlauf die Gesamtmenge constant bei 215.5 — 216ⁿ über. Das Destillat wurde analysirt und ergab auf Benzylacetat stimmende Werthe:

0.2140 g Subst. : 0.5610 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. 71.50, » 6.77.

Hiermit ist der exacte Beweis geführt, dass nach der Oxydationsmethode aus den Jasminölfractionen reines Benzylacetat isolirt ist.

In Tabelle IV, Columnne 5, ist angegeben, wieviel reines Benzylacetat aus einem bestimmten Bruchtheil (0.1—0.4 der Gesamtmenge) der Fractionsgemenge isolirt wurde. Es ist also leicht, das absolute Gewicht des in jeder Gesamtfraction vorhandenen Benzylacetats und daraus seinen Procentgehalt in den Fractionen zu berechnen. Zweckmässig wird hierbei die schon oben erwähnte Correctur von 4 pCt. angebracht. Die so erhaltenen Zahlen finden sich in Tabelle V, Columnne 2 und 4 übersichtlich zusammengestellt. Auf ganz ähnliche Weise lässt sich aus Tabelle IV, Columnne 10, das absolute Gewicht des in der Gesamtfraction vorhandenen Benzylalkohols und die procentuelle Menge desselben, auf die Gesamtfraction bezogen, berechnen (Tab. V, Col. 3 u. 6). In der oben angegebenen Weise berechnet man ferner aus der Differenz des Estergehalts der Fractionen und der analytisch gefundenen Menge Benzylacetat den Gehalt an Linalylacetat (Tab. V, Col. 5). Der nach Abzug der für Benzylacetat, Linalylacetat und Benzylalkohol gefundenen Procentzahlen von 100 verbleibende Rest giebt dann den Gehalt an Linalool an, zuzüglich anderer Terpenalkohole und der beiden, schon oben erwähnten Körper, die gleichfalls durch Permanganat verbrannt werden. Als wirkliche Zusammensetzung der Jasminblüthenölfractionen der Tabelle I ergeben sich also folgende Werthe:

Tabelle V.

1	2	3	4	5	6	7
Fraction	Wirklicher Gehalt der Fractionen an:		Procentuale Zusammensetzung der Fractionen			
	Benzylacetat	Benzylalkohol	Benzylacetat	Linalylacetat	Benzylalkohol	Linalool und andere Substanzen, Differenz
	g	g	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
1 + 2	20.0	3.01	32.0	6.7	4.8	56.5
3 + 4	68.8	5.40	48.9	6.2	3.8	41.1
5 + 6 + 7	191.0	21.70	68.8	11.8	7.8	11.6
8 + 9	168.0	2.13	90.6	4.1	1.1	4.2
10 + 11	42.5	1.06	80.5	9.7	2.0	7.8
Summa	490.3	33.30				

Directe Analyse des rohen Jasminblüthenöls.

Die bei der Untersuchung der einzelnen Fractionen des Jasminblüthenöls mit so gutem Erfolge angewandte Methode erwies sich auch als brauchbar, um geringe Mengen des natürlichen, nicht fractionirten Oeles zu analysiren. Denn wie schon erwähnt, werden alle Componenten des Jasminblüthenöls, ausser Benzylacetat, von Permanganat verbrannt bzw. verändert. Als Ausgangsmaterial diente ein rohes, nicht fractionirtes Jasminblüthenöl mit den oben (S. 766) angegebenen Eigenschaften. 13.4 g dieses Productes wurden nach der oben ausgeführten Methode mit Permanganatlösung behandelt und die Reactionsproducte entsprechend aufgearbeitet. Gewonnen wurden 8.4 g Benzylacetat. Sein spec. Gewicht betrug 1.060 bei 15°, eine Esterbestimmung ergab 99 pCt. Benzylacetat. An Benzoësäure wurden gewonnen 0.5 g. Der Siedepunkt des Benzylacetats lag wieder bei 215.5—216°. Eine Analyse des destillirten Productes ergab folgendes Resultat:

0.1454 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.82, » 6.77.

Wie vorstehender Versuch zeigt, gestattet die Oxydationsmethode sogar aus sehr kleinen Mengen ätherischen Jasminblüthenöls das Benzylacetat quantitativ in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, dabei ferner den Gehalt an freiem Benzylalkohol direct, und den Gehalt an Terpenalkoholestern indirect zu ermitteln. Dieser Versuch ist wohl der beste Beweis für die Brauchbarkeit der Methode.

Aus den bei diesen Versuchen erhaltenen Daten ergibt sich für das analysirte rohe Jasminblüthenöl ein Gehalt von 64.6 pCt. Benzylacetat, 7.4 pCt. Linalylacetat und 5—6 pCt. Benzylalkohol, ein Resultat, welches mit den Untersuchungsergebnissen der Fractionen (vgl. Tabelle I und V) gut übereinstimmt. Da in den neutralen Verseifungsproducten ca. 20 pCt. Linalool enthalten waren, von welchem ca. 6 pCt. aus dem Linalylacetat stammen müssen, so ergibt sich folgende Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls in etwas abgerundeten Zahlen:

65 pCt. Benzylacetat,

7.5 » Linalylacetat (darunter ev. andere Terpenalkoholester),

6 » Benzylalkohol,

5.5 » andere Riechstoffe.

16 » Linalool (darunter ev. noch andere Bestandtheile).

Der Werth für Linalool ist zweifellos etwas zu hoch. Bis zum Nachweis anderer Terpenalkohole oder anderer neutraler Producte, sowie bis zur Aufklärung der Thatsache, ob die beim Verseifen gewonnenen Phenole (siehe oben) in freiem Zustande im Jasminblüthenöle vorkommen, bleibt der Gehalt an Linalool nicht genau

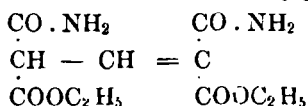
bestimmbar. Der direct ermittelte Gehalt an Benzylacetat, Benzylalkohol und der wesentlichen riechenden Principien, sowie der indirect festgestellte Linalylacetatgehalt ist dagegen als im Wesentlichen der Wirklichkeit entsprechend zu betrachten.

Leipzig, 15. März 1899. Chem. Laboratorium von Heine & Co.

107. M. Guthzeit: Ueber das Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydinicotinsäureesters.

(Eingegangen am 14. März.)

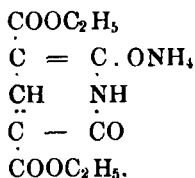
Gelegentlich einer Abhandlung über Pyridinderivate aus Cyanessigester beschreibt G. Errera¹⁾ eine Verbindung, welche beim Kochen der weingeistigen Lösung von α, γ -Dicyanglutaconsäureester entstand und als symmetrisches Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters:



aufgefasst wurde.

Diese Mittheilung interessirte mich in hohem Grade insofern, als hier die Isolirung eines Glutaconsäurederivates gelungen wäre, die nach bisherigen Beobachtungen nicht durchführbar erschien, weil überall da, wo man die Bildung derartiger Amide erwarten sollte, an ihrer Stelle Pyridinabkömmlinge²⁾ oder Producte³⁾ der gespaltenen Propenketten gewonnen wurden.

Ein in Folge dessen aufsteigender Zweifel an der Zulässigkeit der aufgestellten Constitutionsformel hat sich denn auch als berechtigt erwiesen, und es ist auf Grund der nachstehend beschriebenen Versuche das fragliche Product als Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydinicotinsäure- bzw. des α -Oxy- α' -Ketodihydropyridin- $\Delta^{3,5}$ -dicarbonsäure-Esters zu betrachten:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1241.

²⁾ Ruhemann und Morrell. J. of the Chem. Soc. 1891, 743 und 1893, 874; Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 262, 104; Guthzeit, diese Berichte 26, 2795; Guthzeit und Laska, Journ. prakt. Chem. 58, 419.

³⁾ Ruhemann und Morrell, loc. cit. 1891. 1893 u. 1892, 791. Guthzeit und Haussmann, Ann. d. Chem. 285, 61 und 97.