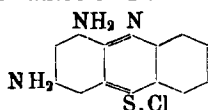


Azoxonium-Farbstoff.



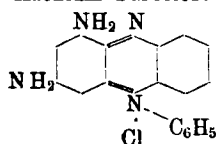
Violet und Blau sehr stark verdunkelt und fast vollständig absorbirt; ziemlich scharfe Grenze bei  $\lambda = 487$ ; dagegen sind Grün, Gelb, Orange, Roth relativ schwach und sehr gleichmässig partiell verdunkelt.

Azthionium-Farbstoff.



Violet, Blau und ein grosser Theil des Grün sehr vollständig absorbirt; recht scharfe Grenze bei  $\lambda = 513$ . Der Rest des Spectrums ist gleichmässig partiell verdunkelt und zwar etwas stärker, als beim vorhergehenden Farbstoff.

Azonium-Farbstoff.



Violet und Blau total absorbirt, scharfe Grenze bei  $\lambda = 493$ . Der Rest des Spectrums ist partiell ziemlich stark verdunkelt mit einem deutlichen Maximum in Gelb.

Wie man sieht, herrscht weitgehende Uebereinstimmung im Gesamtcharakter der Absorption. In allen Fällen ist ein Theil des Spectrums und zwar der stärker brechbare vollständig, der Rest partiell ausgelöscht. Andererseits ist die Analogie zwischen dem Sauerstoff- und dem Schwefel-Körper noch etwas weitgehender, wie zwischen diesen beiden einerseits und dem Azonium-Körper andererseits, insofern letzterer in dem theilweise verdunkelten Theil ein Ansteigen der Absorption im Gelb erkennen lässt. Die beobachteten Absorptions-Verhältnisse alkoholischer Lösungen sprechen demnach ebenso deutlich zu Gunsten der Annahme ähnlicher Constitution, wie das chemische Verhalten.

Genf, August 1899. Universitätslaboratorium.

#### 409. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. III.

(Eingegangen am 1. October.)

In den beiden ersten Abhandlungen<sup>1)</sup> über das ätherische Jasminblüthenöl habe ich gemeinsam mit Fr. Müller über die Alkohole und Ester dieses ätherischen Oeles berichtet und eine Methode beschrieben, wie der Gehalt an diesen Bestandtheilen quantitativ ermittelt werden kann. Wie damals schon angegeben wurde, sind das Benzyl- und Linalyl-Acetat, das Linalool und der Benzylalkohol, keineswegs die wichtigsten Bestandtheile des Jasminblüthenöles, wenn

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 565, 765.

diese Körper auch quantitativ die Hauptmenge des Oeles ausmachen, vielmehr wird der Geruch des Jasminblüthenöles im Wesentlichen durch andere, sehr intensiv riechende Verbindungen bedingt.

Von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> wurde in neuerer Zeit darauf hingewiesen, dass eine stickstoffhaltige Verbindung einen wichtigen Bestandtheil des Orangenblüthenöles bildet.

Nach meinen, vor einigen Jahren bereits erfolgten Untersuchungen enthält das ätherische Jasminblüthenöl ausser den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen ebenfalls stickstoffhaltige Verbindungen, welche für die Bildung des Jasmingeruches von ganz hervorragender Bedeutung sind.

### I.

Im Jasminblüthenöl sind ca.  $2\frac{1}{2}$  pCt. Indol enthalten.

Der Nachweis, dass Indol ein wesentlicher Bestandtheil von Blüthendüften<sup>2)</sup> ist, dürfte Ueberraschung hervorrufen, da man wohl das Indol häufig als intensiv riechend, aber doch niemals als Riechstoff bezeichnet hat. Und doch ist die Gegenwart des Indols im Jasminblüthenöle ein sehr wesentlicher Factor beim Hervorrufen des specifischen Jasmingeruches.

Freilich kann ein nach den gewöhnlichen Methoden dargestelltes und gereinigtes Indol nicht den Anspruch auf den Namen »Parfüm« machen. Wird es aber in sorgfältigster Weise gereinigt (— die Reinigung muss, wie das bei künstlichen Riechstoffen häufig der Fall ist, weiter als bis zur Analysenreinheit getrieben werden —), und bringt man das sorgfältigst gereinigte Indol in passender Verdünnung in Verbindung mit anderen Riechstoffen, so findet man die überraschende Thatsache, dass das Indol Parfümmischungen einen bestimmten, frischen Blumengeruch verleiht.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols ist sehr einfach und glatt: Das rohe Jasminblüthenöl wird mit ca. 10 pCt. Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf 50–60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus welcher sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat ausscheidet, wird ein grosser Ueberschuss von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem grössten Theil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, krystallinischer,

<sup>1)</sup> Walbaum, Journ. für prakt. Chemie 59, 350 und diese Berichte 32, 1512; H. und E. Erdmann, diese Berichte 32, 1213.

<sup>2)</sup> Auch in anderen Blüthenölen kann Indol als wesentlicher Bestandtheil nachgewiesen werden. So enthält z. B. das riechende Princip der Orangenblüthe, neben Anthranilsäuremethylester, geringere Mengen Indol, welches daraus in gleicher Weise isolirt werden kann, wie aus Jasminblüthenöl.

je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger roth gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Aether extrahirt und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Man erhält dadurch das gesammte, im Jasminblüthenöl befindliche Indol in fast völlig reinem Zustande.

In der Petrolätherlösung sind die sämmtlichen übrigen Bestandtheile des Jasminblüthenöles enthalten. Bei der früher<sup>1)</sup> beschriebenen, fractionirten Destillation von ca. 800 g Jasminblüthenöl war das Oel vorher auf diesem Wege vom Indol befreit worden. Es wurden hierbei ca. 20 g reines Indol erhalten, was also einem Gehalt von  $2\frac{1}{2}$  pCt. Indol im Jasminblüthenöl entspricht.

So einfach, wie vorstehend beschrieben, gestaltete sich der Nachweis und die Bestimmung des Indols im Jasminblüthenöl nun allerdings nicht. Vielmehr war die Ermittlung des Indols mit vielen Schwierigkeiten verbunden, welche durch den geringen Gehalt des Jasminblüthenöles an Indol, die Kostbarkeit des Materials (1 g Jasminindol kommt auf ca. 150 Mark zu stehen), sowie durch den Umstand bedingt waren, dass beim Beginn dieser Untersuchungen über das Jasminparfüm im Jahre 1896 über das Vorkommen stickstoffhaltiger Verbindungen als wichtige Bestandtheile von Blüthenölen nichts bekannt war. Man war vielmehr wohl allgemein der Meinung, dass der Geruch der Blüthenöle durch unbekannte, sauerstoffhaltige Verbindungen hervorgerufen würde.

Bei meinen ersten Versuchen mit kleinen Mengen Jasminblüthenöl machte ich schon die Beobachtung, dass gewisse hochsiedende, intensiv riechende Fractionen desselben im Kältegemisch erstarrten. Beim Behandeln dieser Fractionen mit Natriumdisulfitlösung wurde eine in schönen Blättchen krystallisirende, geruchlose Verbindung erhalten, welche beim Zerlegen mit Sodalösung ein intensiv riechendes, krystallinisches Product ergab. Die auf Grund dieser Beobachtung angestellten Versuche, durch diese Disulfitverbindung hindurch grössere Mengen des krystallinischen »Aldehyds« aus Jasminblüthenöl zu gewinnen, gaben theils eine sehr geringe, theils überhaupt keine Ausbeute.

Ganz andere Resultate wurden aber erhalten, nachdem die Beobachtung gemacht worden war, dass diese hochsiedenden Fractionen und auch sogar das rohe Jasminblüthenöl mit Pikrinsäure unter Bildung eines rothen Pikrats reagirten. Unter Anwendung grösserer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 766.

Mengen Jasminblüthenöl wurden einige Gramm Pikrat gewonnen und beim Zerlegen des Pikrats mit Alkalien ergab sich das Resultat, dass der mit Pikrinsäure reagirende Bestandtheil des Jasminblüthenöles und der mittels Natriumdisulfit isolirte »Aldehyd« des Jasminblüthenöles identisch waren.

Die durch Wasserdampfdestillation gereinigten, intensiv riechenden Krystalle zeigten nach dem Trocknen den Schmp. 50—51° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1442 g Sbst.: 0.0790 g H<sub>2</sub>O, 0.4316 g CO<sub>2</sub>.

0.2184 g Sbst.: 0.1214 g H<sub>2</sub>O, 0.6564 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C 81.63, 81.96, H 6.09, 6.18.

Aus dem Destillationswasser wurden durch Abkühlen schöne Krystalle ausgeschieden, welche dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie die im Wasser nicht gelösten Krystalle hatten:

0.2410 g Sbst.: 0.1332 g H<sub>2</sub>O, 0.7268 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C 82.16, H 6.14.

Bei der Destillation im Vacuum (4½—5 mm) gingen die Krystalle constant bei 123° über und das Destillat zeigte wieder dieselbe Zusammensetzung:

0.2414 g Sbst.: 0.1358 g H<sub>2</sub>O, 0.7270 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C 82.13, H 6.25.

Diese Analysenresultate könnte man in Anbetracht der Disulfitreaction dahin deuten, dass in dem krystallinischen Bestandtheil des Jasminblüthenöles ein mit Zimmtaldehyd isomerer Aldehyd (oder ein Keton) C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O vorliege. Für diese Verbindung berechnet man: C = 81.8 und H = 6.0. Aber die Versuche, die Aldehyd- oder Keton-Natur der Verbindung nachzuweisen, fielen alle negativ aus. Weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon konnte aus diesem »Aldehyd« gewonnen werden.

Da bei diesen Reactionen nur geringe Mengen (0.2—0.3 g) der kostbaren Substanz angewandt wurden, entstand der Gedanke, dass die Reactionen vielleicht nur partiell verlaufen wären. Ein Nachweis von Stickstoff im Oximirungsproduct musste darüber Aufschluss geben, ob überhaupt Oxim gebildet worden war oder nicht. Als das Oximirungsproduct und zum Vergleich auch das Ausgangsmaterial auf Stickstoff geprüft wurden, stellte es sich heraus, dass der krystallinische Bestandtheil des Jasminblüthenöles stickstoffhaltig war. Eine Umrechnung der obigen Analysenresultate unter Annahme eines Stickstoffatoms ergab dann gleich die richtige Formel der Verbindung: C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N, für welche sich die Werthe C = 82.00 und H = 6.00 berechnen. Hiernach war es ein Leichtes, durch die verschiedenen Identitätsreactionen (physikalische Eigenschaften, Fichten-

spahnreaction, Nitrosoverbindung, Acetylderivate u. s. w.) nachzuweisen, dass der vermeintliche Aldehyd Indol war.

Ein Vergleich des Geruchs des Jasminindols mit käuflichem Indol fiel zunächst allerdings wenig positiv aus. Der Geruch des geradezu scheusslich stinkenden, käuflichen Indols, welches augenscheinlich einer natürlichen Quelle entstammte, war mit dem zwar unangenehm intensiven, aber doch blumigen Geruch des Jasminindols nicht zu vergleichen. Als aber ersteres in passender Weise gereinigt worden war, fiel auch dieser Vergleich positiv aus.

Zu den von mir im Jasminblüthenöl nachgewiesenen Bestandtheilen kommen also, wie aus vorstehender Darlegung erhellt, ca. 2½ pCt. Indol. Als eine neue, bisher nicht beobachtete Reaction des Indols ist zu verzeichnen, dass Indol mit Natriumdisulfit wie Aldehyde reagirt.

#### Die Natriumdisulfitverbindung (oder das Hydrosulfonsäurederivat) des Indols

wird leicht erhalten, wenn 2 g Indol in 2 g Aether gelöst werden und die Lösung mit einem Gemisch von 8 g Natriumdisulfit von 40° Bé., 2 g Wasser und 10 g 90-procentigem Alkohol einige Zeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt werden. Die nach kurzer Zeit in prächtigen, weissen, seideglänzenden Blättchen sich ausscheidende Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich gut, in heissem Wasser unter Zersetzung und Indolbildung löslich. In siedendem Methylalkohol ist sie schwer, aber doch soweit löslich, dass sie daraus umkrystallisirt werden kann, in Aether ist die Disulfitverbindung unlöslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung oder mit Ammoniak lässt sich aus der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol geruchlosen Verbindung das Indol regeneriren. Uebergiesst man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich für einige Augenblicke eine klare Lösung. Bald aber trübt sich die Lösung und neben geringen Mengen Indol wird eine geruchlose, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung ausgeschieden. Eingehender wurde diese Reaction bis jetzt nicht studirt.

Auf die Thatsache, dass Nichtaldehyde mit Natriumdisulfit unter Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten reagiren, ist neuerdings von mehreren Seiten <sup>1)</sup> hingewiesen worden. Ob über die Bildung von Disulfitverbindungen oder Hydrosulfonsäurederivaten bei der Behandlung von ungesättigten, stickstoffhaltigen Verbindungen mit Natriumdisulfitlösung etwas publicirt worden ist, ist mir nicht bekannt. Hinsberg und Rosenzweig <sup>2)</sup> berichten über ein bei Einwirkung von

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte 31, 3197. Labbé, Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 21, 756.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3253.

Monomethylanilin auf Glyoxalnatriumdisulfit entstehendes *N*-Methylindolsulfonsaures Natrium, welches beim Spalten mit Salzsäure *N*-Methyloxindol liefert.

## II.

Ausser Indol enthält das ätherische Jasminblüthenöl noch einen zweiten, stickstoffhaltigen Bestandtheil in geringerer Menge, den

Anthranilsäuremethylester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ , welcher bekanntlich ein wesentlicher Bestandtheil des Orangenblüthenöles ist (vgl. H. Walbaum und H. und E. Erdmann l. c.). Der Ester bewirkt die in verdünnten Lösungen besonders hervortretende, blaue Fluorescenz des Jasminblüthenöles. Der

Nachweis des Anthranilsäuremethylesters lässt sich in ähnlicher Weise führen, wie von genannten Autoren beschrieben worden ist. Ich kann es daher unterlassen, auf meine diesbezüglichen Versuche mit Jasminblüthenöl und Neroliöl näher einzugehen. Ich erwähne nur noch, dass der Anthranilsäuremethylester in Oelen, in welchen er in etwas grösserer Menge (1 bis 2 pCt.) vorkommt, leicht in folgender Weise nachgewiesen und aus den Oelen isolirt werden kann: Man versetzt unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure allmählich mit ca. 5—6 Volum-Theilen Aether. Setzt man zu 1 ccm dieser Mischung ca.  $\frac{1}{2}$  ccm des betreffenden Oeles, so scheidet sich bei Gegenwart von 1 pCt. Anthranilsäuremethylester sehr bald krystallinisches Anthranilsäuremethylestersulfat aus. Durch schnelles Abfiltriren<sup>1)</sup>, Waschen des Sulfats mit Alkohol und Aether und Zerlegen desselben mit Sodalösung wird der in dem Oele vorhandene Anthranilsäuremethylester in reinem Zustande mit seinen bekannten Eigenschaften erhalten. Das rohe Jasminblüthenöl scheidet beim Behandeln mit Aether-Schwefelsäure kein Anthranilsäuremethylestersulfat aus, während z. B. Neroliöl sehr glatt reagirt. Aus diesem und aus anderen Gründen, auf welche einzugehen hier nicht der Ort ist, schliesse ich, dass der Gehalt des Jasminblüthenöles höchstens  $\frac{1}{2}$  pCt. beträgt. Bei diesem geringen Gehalt des Oeles an Anthranilsäuremethylester und auch weil der Ester nicht so intensiv, wie das Indol, riecht, kommt der Anthranilsäuremethylester für die Bildung des Jasminparfüms weniger in Betracht.

## III.

Befreit man die bei 4 mm über 100° oder bei Atmosphärendruck über 230° siedenden Fractionen des sorgfältig durchfractionirten Jasminblüthenöles vom Indol und Anthranilsäuremethylester, so zeigen die so behandelten Fractionen noch einen sehr starken Jasmingeruch.

<sup>1)</sup> Lässt man die Mischung länger stehen, so wirkt die Schwefelsäure auf andere Bestandtheile des Oeles ein, und es erfolgt Verharzung der ganzen Masse.

Die Isolirung des diesen Geruch bewirkenden Bestandtheiles des Jasminblüthenöles geschah in folgender Weise:

Durch Destillation von verseiftem Jasminblüthenöl im Vacuum wurde eine unter 5 mm Druck bei 105—107° siedende Fraction mit dem spec. Gewicht 0.958 bei 15° erhalten. Bei der Destillation dieser Fraction (25 g) unter Atmosphärendruck wurden folgende Fractionen aufgefangan:

1. bis 253°	1.8 g
2. 253—255°	6.8 »
3. 255—255.5°	2.0 »
4. 255.5—257°	6.3 »
5. 257—257.5°	3.5 »
6. 257.5—260°	3.6 »
7. Rückstand	1.0 »
	25.0 g

Die Prüfung der Fractionen auf Stickstoff bewies die Abwesenheit desselben. Bei der Verbrennung ergab Fraction 5 folgende Resultate:

0.1390 g Sbst.: 0.1220 g H<sub>2</sub>O, 0.4052 g CO<sub>2</sub>.

0.1930 g Sbst.: 0.1634 g H<sub>2</sub>O, 0.5628 g CO<sub>2</sub>.

Gefunden: C 79.50, 79.53. H 9.75, 9.41.

Um die Natur des Sauerstoffatoms, welches der Analyse nach in dem Product enthalten sein musste, festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

3 g der Fraction 4 wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2 Stunden lang gekocht. 1.6 g des acetylierten Productes verbrauchten beim Kochen 2.5 ccm normaler alkoholischer Kalilauge. Aehnliche Resultate ergab Fraction 2. Die Verseifungszahl (ca. 90) zeigt, dass in den Fractionen ein hydroxylhaltiger Körper vorhanden war.

Andererseits wurden aber bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid gleichfalls positive Reactionen erhalten, ein Zeichen, dass die Fractionen trotz ihres verhältnissmässig einheitlichen Siedepunktes ein Gemenge eines Ketons oder Aldehyds mit einem hydroxylirten Körper waren.

Um nun grössere Mengen des in diesen Fractionen enthaltenen Ketons zu isoliren, wurden 800 g Jasminblüthenöl auf einmal verarbeitet. Nachdem in der oben angegebenen Weise mittels Pikrinsäure das Indol entfernt worden war, wurde das im Petroläther gelöste Oel nach der Abdestillation des Petroläthers mit Wasserdämpfen rectificirt und dann das Oel mehrfach durchfractionirt. Bezüglich der Resultate dieser Fractionirung sei auf die II. Mittheilung über Jasminblüthenöl<sup>1)</sup> verwiesen. Die im Vacuum über 100° siedenden Fractionen (ca. 60 g)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 766 und folgende.

wurden mit 50 g Hydroxylaminchlorhydrat und 60 g Kalilauge in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang gekocht. Die Trennung des hierbei entstandenen Oxims von den begleitenden Nebenproducten geschah in folgender Weise:

1. Die gesammten Oximirungsproducte wurden nach der Neutralisation der überschüssigen Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt. Zuerst gingen Alkohol und ein Oel, später Krystalle über. Dann wurde die Vorlage gewechselt und das krystallinische, mit etwas Oel vermengte Oxim gesondert aufgefangen. Durch Absaugen wurden die Krystalle von dem beigemengten Oele befreit und letzteres mehrfach in gleicher Weise mit Wasserdämpfen durchfractionirt. Durch diese etwas umständliche Methode liess sich der grösste Theil des entstandenen Oxims gewinnen.

2. Eine bessere Methode zur Abtrennung des Oxims von den öligen Beimengungen besteht darin, dass das ölige Oximirungsproduct mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Das Oxim wird durch verdünnte Säure sehr leicht gelöst und kann nach einmaligem Ausschütteln mit Aether oder Petroläther zur Entfernung der in der schwefelsauren Lösung suspendirten Oeltheilchen durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak das reine Oxim als bald erstarrendes Oel gewonnen werden. Aus 800 g Jasminblüthenöl wurden ca. 28 g reines Oxim erhalten.

Beim Erhitzen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus das reine Keton erhalten, welches bei der Analyse folgende Werthe ergab:

0.2114 g Sbst.: 0.1914 g  $H_2O$ , 0.6229 g  $CO_2$ .

0.1848 g Sbst.: 0.1654 g  $H_2O$ , 0.5450 g  $CO_2$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.49, H 9.76.

Gef. » 80.37, 80.43, » 10.05, 9.94.

Vorstehende Versuche ergeben, dass ein wichtiger Bestandtheil des Jasminblüthenöles ein neues Keton von der Formel  $C_{11}H_{16}O$  ist, welches Jasmon genannt werden soll. Das Jasmon ist ein hellgelbes, beim Aufbewahren sich dunkler färbendes Oel, welches einen äusserst intensiven und haftenden, angenehmen Jasmingeruch zeigt, wie sich insbesondere aus der Prüfung des Geruches des Jasmons in verdünnten Lösungen ergibt. Das Jasmon siedet unter 755 mm Druck bei 257—258° und hat ein spec. Gewicht von 0.945 bei 15°.

Das reine Jasmonoxim,  $C_{11}H_{17}ON$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 45°, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

0.2222 g Sbst.: 0.1930 g  $H_2O$ , 0.5986 g  $CO_2$ .

$C_{11}H_{17}ON$ . Ber. C 73.74, H 9.49.

Gef. » 73.47, » 9.65.



Das Jasmonsemicarbazon bildet sich sehr leicht nach bekannten Methoden. Dasselbe ist auch sehr geeignet zur Isolirung des Ketons. Die Entfernung von Beimengungen kann mit Vortheil durch Dampfdestillation geschehen, wobei die flüchtigen Verunreinigungen übergetrieben werden, während das nicht flüchtige Semicarbazon zurückbleibt. Setzt man nach dem Abtreiben der Beimengungen zu dem nicht flüchtigen Destillationsrückstand die theoretische Menge verdünnter Schwefelsäure und leitet Dampf ein, so gewinnt man leicht das reine Jasmon. Das rohe Jasmonsemicarbazon hat einen Schmelzpunkt von  $200 - 204^{\circ}$ , ist also wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Semicarbazone. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt  $204 - 206^{\circ}$  erhalten, während das aus den Laugen ausgeschiedene Semicarbazon bei  $199 - 201^{\circ}$  schmolz<sup>1)</sup>.

Die drei Verbindungen Indol, Anthranilsäuremethylester und Jasmon bilden zusammen mit den früher<sup>2)</sup> isolirten Producten die wesentlichen Bestandtheile des Jasminriechstoffes. Die Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöles lässt sich daher auf Grund meiner Untersuchung folgendermaassen formuliren:

3.0 pCt.	Jasmon, $C_{11}H_{16}O$ .
2.5 pCt.	Indol, $C_8H_7N$ .
0.5 pCt.	Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$ .
65.0 pCt.	Benzylacetat, $C_9H_{10}O_2$ .
7.5 pCt.	Linalylacetat, $C_{12}H_{20}O_2$ .
6.0 pCt.	Benzylalkohol, $C_7H_8O$ .
15.5 pCt.	Linalool, $C_{10}H_{18}O$ .
100.0 pCt.	

Die Composition obiger Verbindungen in den angegebenen Verhältnissen giebt in Spiritus gelöst in der That den Geruch des Jasmins täuschend ähnlich wieder. Zum Schutz der Darstellung eines künstlichen Jasminblüthenöles auf Grund vorstehender Untersuchung desselben wurde von der Firma Heine & Co. eine Reihe von Patenten im Inland und Ausland nachgesucht.

Die Zusammensetzung des Jasminblüthenöles bietet ein schönes Beispiel dafür, dass in den ätherischen Oelen nicht immer die Terpen-derivate mit 10 Kohlenstoffatomen die wichtigsten Bestandtheile sind, sondern dass vielfach Verbindungen mit einer anderen Anzahl Kohlenstoffatomen den Werth und den Charakter eines ätherischen Oeles bedingen.

<sup>1)</sup> Der Nachweis des Jasmons im Jasminblüthenöle erfolgte bereits vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 565, 765.

Für das Studium der Bildung der natürlichen Riechstoffe sowie des Zusammenhanges von Farbstoff und Riechstoff der Blüten dürfte das Nebeneinander-Vorkommen von Indol und Anthranilsäureester (— beide bekannte Spaltungsproducte des Indigos —) nicht ohne Interesse sein.

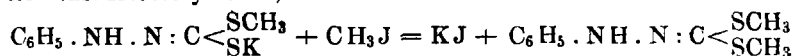
Leipzig, 21. Sept. 1899. Chem. Labor. von Heine & Co.

#### 410. M. Busch und E. Lingenbrink: Ueber Hydrazone von Dithiokohlensäureestern.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 7. October.)

Die Untersuchung der Dithiocarbazinsäuren,  $R.NH.NH.CS.SH$ , hat gelehrt <sup>1)</sup>, dass diese Verbindungen gleich ihren Estern fast ausschliesslich in der tautomeren Form  $R.NH.N:C(SH)_2$  in Reaction treten. In Uebereinstimmung mit der Formel  $R.NH.N:C<\overset{SR'}{SH}$  besitzen die Dithiocarbazinsäureester noch ausgeprägt saure Eigenschaften im Gegensatz zu den Carbazinsäureestern,  $R.NH.NH.COOR'$ , die nur in alkoholischem Alkali noch zur Salzbildung befähigt sind.

Ferner zeigt sich, dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Alkalisalze der Dithiocarbazinsäureester das Metall durch Alkyl ersetzt wird, wobei Verbindungen resultiren, die ihrer Zusammensetzung nach als Hydrazone von Dithiokohlensäureestern anzusprechen und durch ihr Verhalten auch als solche charakterisirt sind. So erhielten wir aus dem Kaliumsalz des Phenylthiocarbazinsäuremethylesters und Jodmethyl das Phenylhydrazone des Dithiokohlensäuremethylesters,



Wie E. Fromm und M. Bloch in dem soeben erschienenen Heft 13 dieser Zeitschrift <sup>2)</sup> berichten, gehen die Ester der Dithiocarbazinsäuren,  $R.NH.CS.SR'$ , durch einen analogen Vorgang in Imide der Dithiokohlensäureester,  $R.N:C(SR')_2$ , über.

Die Hydrazone der Dithiokohlensäureester besitzen im Gegensatz zu den Dithiocarbazinsäureestern basische Natur. Die bisher dargestellten Phenylderivate bilden dickflüssige Oele, die bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnten; unter dem Einfluss von

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 60, 25.

<sup>2)</sup> S. 2212.