

masse in 14 g kochendem Essigester gelöst, filtrirt und auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten 0.3 g rein weisses Tetramethylpyuron vom Schmp. 169—170° aus, welches weder Eisen-chloridreaction gab, noch Kaliumpermanganat direct entfärbte. Eisen-chloridreaction war auch bei dem in Essigester gelöst bleibenden Theil nicht zu erkennen. Die Substanz war somit jedenfalls zum weitaus grössten Theil unverändert geblieben.

Auch bei dieser Arbeit hat mich in der Hauptsache Hr. Dr. Otto Schwab, bei ergänzenden Versuchen Hr. Dr. Kurt Boerner unterstützt, wofür ich beiden meinen besten Dank sage.

48. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. V. (Eingegangen am 1. Februar).

In der vierten Abhandlung über das ätherische Jasminblüthenöl¹⁾ theilte ich mit, dass die Studien über die Bildung und Veränderung des Riechstoffes der Jasminblüthe bei der Jasminernte des Jahres 1900 mit grösseren Mengen authentischen Materials fortgesetzt werden sollten. Die erschöpfende Untersuchung des bei dieser Ernte gewonnenen umfangreichen Materials²⁾ wird noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Indem ich einen abschliessenden Bericht bis nach rubiger Erledigung der Untersuchung verschiebe, theile ich von den bisher erhaltenen Resultaten diejenigen mit, welche eine Antwort auf einige bisher nicht ganz erledigte Fragen schon jetzt geben, und welche die von anderer Seite geäusserten Zweifel an der Echtheit des von mir untersuchten Materials zu widerlegen gestatten.

Vor einiger Zeit³⁾ haben Jeancard und Satie »analytische Studien über einige Jasminöle« veröffentlicht. In dieser Arbeit wollen die genannten Autoren beweisen, dass »nach ihrer Ansicht die mit Jasminpomaden vorgenommenen Untersuchungen falsch sein müssen«, weil nach ihrer Ermittelung in 1 kg Jasminpomade 0.05 g Benzoë, 0.250 g Orangenblüthenöl und 3.00 g Jasminöl vorhanden seien. Von anderen Forschern sei also ein Jasminöl untersucht worden, welches 11 pCt. Verunreinigungen (»de corps étrangers au Jasmin«) enthalten habe. Die genannten Chemiker haben »zur Vermeidung dieses Nachtheils«

¹⁾ Diese Berichte 33, 1585 [1900].

²⁾ Auch an dieser Stelle möge der Firma Pilar frères in Grasse und Cannes für die sorgsame Berücksichtigung aller Wünsche bei der Beschaffung des kostbaren Materials der Dank ausgesprochen werden.

³⁾ Bulletin de la société chimique [3] 23, 555; Chem. Centralblatt 1900 II, 262.

eine Enfleurage von Jasminblüthen mit Vaseline vorgenommen, welches weder mit Benzoë noch mit ätherischen Oelen behandelt worden war. Dabei haben sie ein Jasminöl gewonnen, welches ein spec. Gewicht von 0.9099 bzw. 0.9201, eine optische Drehung von + $0^{\circ}30'$ bis + $0^{\circ}32'$ ($l=20\text{ mm}$) und einen Estergehalt von 27.7 pCt. bzw. 33.75 pCt. (berechnet auf Benzylacetat) hatte.

Die Darlegungen von Jeancard und Satie würden, wenn sie richtig wären, berechtigte Zweifel an der Echtheit des von mir untersuchten Jasminblüthenöls erwecken können. Denn die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften weichen bedeutend von den früher¹⁾ mitgetheilten Eigenschaften des Jasminblütenöles ab. Ich habe aber bereits früher²⁾ dargelegt, dass die zur Vorbehandlung des »corps« benutzte Menge Orangenblüthen so klein war ($\frac{1}{30}$ der angewandten Menge Jasminblüthen), dass offenbar dadurch eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles nicht bewirkt sein konnte. Welchen Einfluss aber der Zusatz von 0.05 g Benzoëharz zu 1 kg Pomadenfett auf die Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls ausüben soll, ist mir unerfindlich. Beim Extrahiren der Pomaden mit Alkohol, Aceton u. s. w. geht zwar dieses Benzoëharz natürlich in die Extracte über, es bleibt aber doch bei der Rectification des Extractes mit Dampf³⁾ im Destillationsrückstand⁴⁾.

Dass Jeancard und Satie bei der Enfleurage mit Vaseline so abweichende Resultate erhielten, erklärt sich dadurch, dass sie einerseits ihr Jasminöl nicht durch Rectification mit Dampf gereinigt haben, (wenigstens findet sich darüber in ihrer Arbeit keine Angabe), und dass andererseits bei der Extraction des Vaselins reichliche Mengen Vaseline in Lösung gehen. Hierdurch müssen natürlich das spec. Gew. und der Estergehalt des erhaltenen Jasminöls bedeutend erniedrigt werden. Wenn Jeancard und Satie ihr Jasminöl von nicht flüchtigen Verunreinigungen und vom Vaselinegehalt befreien, so werden sie ein Jasminblüthenöl erhalten, welches dieselben Eigenschaften besitzt, wie das von mir untersuchte Jasminblüthenöl. Freilich ist die vollständige Entfernung des Vaselins nicht ganz leicht, weil dasselbe mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist (siehe unten!).

¹⁾ Hesse u. Müller, Diese Berichte 32, 565, 765 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 1590 [1900].

³⁾ Diese Berichte 32, 566 [1899].

⁴⁾ Gelegentlich einer später zu veröffentlichten Untersuchung, welche ich gemeinsam mit O. Zeitschel unternahm, haben wir uns überzeugt, dass Benzoëharz bei der Destillation mit Dampf nur Spuren Benzoësäure liefert. 10 kg eines mit 10 g Benzoëharz präparirten »corps« (Gemisch von Rinder- und Schweine-Fett) ergaben nur Spuren eines mit Dampf flüchtigen Oeles.

Wenn nun auch nach vorstehender Darlegung die Einwände von Jeancard und Satie gegen das von mir untersuchte Material hinfällig werden, so war es dennoch sehr erwünscht, die Enfleurage von Jasminblüthen mit einem reinen »corps«, welcher nicht die geringsten Mengen Orangenblüthenöl enthielt, vorzunehmen. Blieb doch auch noch die früher¹⁾ unentschieden gelassene Frage zu erledigen, ob die Jasminblüthen bei der Enfleurage Anthranilsäuremethylester bilden. Ich berichte im Folgenden über die mit unzweifelhaft reinem Material bei der letzten Jasminernte vorgenommenen Versuche, soweit sie für die Erledigung folgender Fragen in Betracht kommen: 1) Wieviel ätherisches Oel bilden die Jasminblüthen bei der Enfleurage? 2) Welche Eigenschaften hat das dabei aus reinen Jasminblüthen gewonnene ätherische Jasminblüthenöl? 3) Ist der Anthranilsäuremethylester ein normaler Bestandtheil des ätherischen Jasminblüthenöls?

1. Im Auftrage der Firma Heine & Co. wurden von der Firma Pilar Frères in Grasse-Cannes 1000 kg Jasminpomade dargestellt ohne jede Parfümirung des »corps« mit fremden Blüthen. Der Zussatz geringer Mengen Benzoëharz wurde zur Conservirung des Fettes für nötig erachtet. Die Gegenwart desselben ist, obiger Darlegung entsprechend, von keinerlei Einwirkung auf die Eigenschaften des erhaltenen ätherischen Oeles. Für je 1 kg Pomade wurden $2\frac{1}{2}$ kg Blüthen angewandt. Infolge der starken Hitze ging bei dem Abnehmen der Blüthen mehr Fett verloren als gewöhnlich, sodass schliesslich nur 865 kg Pomade erhalten wurden. Von der gut gemischten Pomade wurde mit einem Durchschnittsmuster von 25.5 kg der Oelgehalt²⁾ ermittelt. Erhalten wurden 111.6 g Oel = 4.46 g pro kg Jasminpomade. Aus diesen Daten ergiebt sich das Resultat, dass 1000 kg Jasminblüthen 1684 g ätherisches Jaminblüthenöl bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage liefern. Früher³⁾ war gefunden, und ist durch neuere Untersuchungen bestätigt worden, dass aus 1000 kg Jasminblüthen durch Extraction 178 g flüchtiges Oel erhalten werden. Also ergiebt sich, dass die

Jasminblüthen nach dem Abpflücken während der 24-stündigen Enfleurage noch neun Mal soviel Oel produciren als sie beim Abpflücken enthielten.

In den letzten Jahren hat sich in Frankreich eine lebhafte Agitation gegen die Pomadenfabrication entwickelt; man tritt mehr dafür ein, die Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu extrahiren. Auch

¹⁾ Diese Berichte 33, 1590 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 566 [1899]

³⁾ Diese Berichte 33, 1589 [1900].

auf deutscher Seite hat man sich dieser Agitation angeschlossen¹⁾. Ich glaube aber, dass meine früheren und neuesten Bestimmungen über die Oelmenge, welche die Jasminblüthe bei der Enfleurage entwickelt, doch schlagend beweisen, dass bei der Extraction der Jasminblüthen von einer rationellen Ausnutzung des kostbaren Blüthenmaterials nicht die Rede sein kann. Für andere, geeignete Blüthen mag das Extractionsverfahren gute Resultate geben, bei der Gewinnung des Jasminriechstoffes ist man, wie in der Natur der Jasminblüthe begründet liegt, nach wie vor auf die Enfleurage angewiesen.

2. Die Eigenschaften des aus obiger Jasminpomade gewonnenen Oeles waren folgende: Specifisches Gewicht 1.015 bei 15°; optische Drehung: + 3° 20' (100 mm); Verseifungszahl: 268.8 = 71.6 pCt. Benzylacetat. Hieraus ergiebt sich, dass das bei der Enfleurage von reinen Jasminblüthen gewonnene Oel genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie das früher²⁾ aus guten Handelspomaden verschiedener Fabricanten isolirte Oel. Lag schon in der damals festgestellten, auffallenden Constantz der Eigenschaften des Oeles verschiedener Herkunft eine gewisse Sicherheit, dass die Vorbereitung des zur Enfleurage benutzten »corps« eine erhebliche Änderung der Eigenschaften des Jasminblüthenöls nicht bewirkt, so ist durch diese neuen Daten der Beweis erbracht, dass das von mir früher untersuchte Jasminblüthenöl im Wesentlichen rein war.

Die von anderer Seite aufgestellte Behauptung³⁾, »dass Blüthenpomaden kein zuverlässiges Material für wissenschaftliche Erforschung der Blüthen-Bestandtheile abgeben«, trifft daher bezüglich der von mir untersuchten Jasminpomaden nicht zu. Im Gegentheil, eine gute Jasminpomade ist und bleibt das geeignete Material zur Untersuchung des Jasminriechstoffes.

Um zu prüfen, ob bei der Enfleurage mit Vaselinöl ein anderes Oel erhalten wird, als bei der Enfleurage mit Fett, wie man nach den Angaben von Jeancard und Satie annehmen könnte, habe ich noch ein von Pilar Frères mit Vaselinöl ohne jeden Zueatz von Benzoë oder ätherischem Oel mit reinen Jasminblüthen hergestelltes Enfleurageproduct untersucht. 10.5 kg dieses »neutralen Jasminöls« ergaben bei der erschöpfenden Extraction mit Alkohol ca. 43 g eines Oeles, aus welchem sich, trotzdem die Extracte mehrfach stark ausgefroren wurden waren, Vaselinöl in Tröpfchen ausschied. Bei der Rectification mit Wasserdampf wurde ein flüchtiges Oel mit folgenden Eigenschaften

¹⁾ Geschäftsbericht von Schimmel & Co., April und October 1900. Seite 28 bzw. 34.

²⁾ Diese Berichte 32, 567 [1899].

³⁾ Schimmel & Co., l. c.

erhalten: Spec. Gewicht 0.975 bei 15°; optische Drehung: + 2°; Estergehalt: 58 pCt. (berechnet auf Benzylacetat). Das Oel war in 90-prozentigem Alkohol nicht klar löslich, während das aus Pomade isolirte Oel auch in 80-prozentigem Spiritus klar löslich ist. Beim Stehen der alkoholischen Oellösung schieden sich Vaseline-tröpfchen aus. Es ergiebt sich daraus, dass das mit Vaseline gewonnene Jasminblüthenöl, auch wenn es mit Dampf rectificirt wird, wegen der partiellen Löslichkeit des Vaselineöls in Alkohol und der, wenn auch geringen, Flüchtigkeit desselben mit Dampf auf dem üblichen Wege nicht rein erhalten werden kann. Die von Pilar Frères gemachten Angaben lassen die Berechnung zu, dass durch Enfleurage mit Vaseline aus 1000 kg Blüthen nur 1053 g flüchtiges Oel erhalten werden. Also auch, abgesehen von dem Gehalt an Vaseline, ist die Enfleurage mittels Vaselineöl anscheinend nicht so rationell wie die Enfleurage mit Fett.

3. Sowohl das aus der reinen Jasminpomade gewonnene, ätherische Jasminblüthenöl, wie das aus dem Vaseline-Jasmin isolirte flüchtige Oel zeigen eine deutlich sichtbare Fluorescenz, welche, wie die eingehendere Untersuchung ergab, von geringen Mengen Anthranilsäuremethylester herrührt. Der Nachweis desselben wurde sowohl nach der alten Methode (Ausschütteln mit grösseren Mengen 10-prozentiger Schwefelsäure), als auch nach der in der folgenden Mittheilung beschriebenen genaueren Methode erbracht:

50 g Jasminblüthenöl wurden in 150 g über Natrium getrocknetem Aether mit 2 ccm des Aether-Schwefelsäure-Gemisches in der unten beschriebenen Weise behandelt. Der erhaltene gelbbraune Sulfatniederschlag war im Wasser bis auf einen geringen harzigen Rückstand löslich. Die wässrige Lösung brauchte bei der Titration 4.25 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH, beim heissen Verseifen 1.6 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH. Diese Zahlen zeigen, dass, entsprechend den in der folgenden Arbeit gegebenen Darlegungen, im Jasminblüthenöl noch ein zweites, basisch reagirendes Product, welches nicht verseifbar ist, enthalten sein muss. Ueber die Natur desselben wird die eingehendere Untersuchung hoffentlich Aufschluss geben. Legt man die zweite Zahl (1.6 ccm) der Berechnung zu Grunde, so ergiebt sich, dass das ätherische Jasminblüthenöl 0.242 pCt. Anthranilsäuremethylester enthält. (Ein Vergleichsversuch mit einem ätherischen Jasminblüthenöl aus einer guten Handelpomade ergab den Werth 0.3 pCt. Anthranilsäuremethylester.)

Durch Ausäthern der alkalischen Verseifungslaugen liessen sich geringe Mengen eines pyridinähnlich riechenden Körpers isoliren. Die ausgeätherte Lauge gab beim Ansäuern mit Essigsäure und Ausäthern 0.06 g einer krystallinischen Säure, welche nach einmaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 144—145° zeigte.

Beim Verreiben mit reiner Anthranilsäure änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Die vorstehende Mittheilung ergiebt folgende Antworten auf obige Fragen: 1. Bei der Enfleurage von Jasminblüthen mit Fett wird ca. 10 Mal soviel ätherisches Jasminblüthenöl erhalten, als bei der Extraction der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln. 2. Die Eigenschaften des nur mit Jasminblüthen erhaltenen Oeles sind dieselben wie die Eigenschaften des früher untersuchten Oeles aus guten Handelsponaden. 3. Das ätherische Jasminblüthenöl enthält als normalen Bestandtheil den Anthranilsäuremethylester, welcher sich aber erst bei der Enfleurage zu bilden scheint.

Leipzig, den 30. Januar 1901. Laboratorium von Heine & Co.

44. Albert Hesse und Otto Zeitschel:
Ueber die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Für die Untersuchung und Bewerthung der ätherischen Oele ist der Nachweis und die quantitative Bestimmung von wesentlichen Bestandtheilen, welche nur in geringer Menge darin vorkommen, von grosser Bedeutung. Von verschiedenen Autoren wurde in den letzten Jahren¹⁾ auf das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester in werthvollen ätherischen Oelen hingewiesen und auch die Methode zum Nachweis dieses Esters mitgetheilt. Die bisher gebrauchten Methoden haben aber den Nachtheil, dass bei der Anwendung von grösseren Mengen überschüssiger Mineralsäure die übrigen Bestandtheile des betreffenden Oeles angegriffen und daher für die weitere Untersuchung unbrauchbar werden. Andererseits ist eine genaue und glatt ausführbare Methode zur möglichst quantitativen Isolirung und Bestimmung geringer Mengen des Anthranilsäuremethylesters bis jetzt nicht bekannt gegeben.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht auf der früher bereits mitgetheilten²⁾ Beobachtung, dass Oele, welche 1 pCt. Anthranilsäuremethylester enthalten, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Aether einen Niederschlag von Anthranilsäuremethylestersulfat geben.

¹⁾ Walbaum, Journ. für prakt. Chem. **59**, 350 [1899]; diese Berichte **32**, 1512 [1899]. H. und E. Erdmann, diese Berichte **32**, 1213 [1899]; A. Hesse, diese Berichte **32**, 2616 [1899] und vorstehende Arbeit; Stephan, Journ. für prakt. Chem. **62**, 533 [1900].

²⁾ Hesse, diese Berichte **33**, 1589 [1900].