

Beim Verreiben mit reiner Anthranilsäure änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Die vorstehende Mittheilung ergibt 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 Handelspomaden. 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].

Arbeitet man unter guter Kühlung und schliesst jede Feuchtigkeit aus, so kann man, wie die unten angegebenen Belegversuche beweisen, einen Gehalt von 0.1 pCt. Anthranilsäuremethylester in einem Oele quantitativ bestimmen. Unsere Methode bietet ferner den Vortheil, den Anthranilsäuremethylester aus einem ätherischen Oel so gut wie quantitativ zu entfernen, ohne dass die übrigen Bestandtheile angegriffen werden.

Das Verfahren besteht darin, dass das zu untersuchende Oel in 2—3 Theilen trockenem Aether gelöst, die Lösung in einer Kältemischung auf mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure mit 5 Volumen Aether zugefügt wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Aether ausgewaschen. Wie untenstehende Belege (Versuche No. 1—3) beweisen, enthält der Niederschlag den gesammten Anthranilsäuremethylester des Oeles.

Je nach der Menge des zur Verfügung stehenden Sulfatniederschlages kann nun der Nachweis und die Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters mehr oder weniger genau gestaltet werden. Ist nur eine vergleichende Bestimmung beabsichtigt, oder gestattet die geringe Menge des Niederschlages eine Isolirung und Identificirung des freien Esters nicht, so wird der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn und mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zur Rothfärbung versetzt. Aus der Menge der verbrauchten $\frac{n}{2}$ -Kalilauge lässt sich die Menge der gebundenen Schwefelsäure bezw. das Gewicht des vorhanden gewesenen Anthranilsäuremethylestersulfats berechnen. Dann wird die Lösung mit überschüssiger alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und die unverbrauchte Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitrirt. Aus der beim Verseifen gebrauchten Anzahl ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (a) und der angewandten Menge Substanz (s) lässt sich der Procentgehalt (x) des Oeles alsdann nach der Gleichung:

$$x = \frac{100 \times a \times 0.0755}{s}$$

berechnen.

Bestand der erhaltene Sulfatniederschlag im Wesentlichen aus reinem Anthranilsäuremethylestersulfat oder dem Sulfat eines analogen Körpers, z. B. Methylantranilsäuremethylestersulfat, so verhält sich die Anzahl der bei beiden Operationen gebrauchten ccm Kalilauge wie

2:1 (Versuch 1). Wird bei der Verseifung weniger Kalilauge gebraucht als diesem Verhältniss entspricht, so ist auf die Gegenwart einer nicht verseifbaren Base, Pyridin etc., zu schliessen (vergl. vorstehende Arbeit). Diese zweite Base lässt sich alsdann aus der alkalischen Verseifungslauge durch Ausäthern isoliren. Durch Eindampfen der Lauge, Ansäuern mit Essigsäure, Extrahiren mit Aether wird die Anthranilsäure gewonnen und dadurch identificirt, dass man den Schmelzpunkt der Säure vor und nach dem Verreiben mit reiner Anthranilsäure bestimmt.

Arbeitet man mit grösseren Mengen Oel und erhält demgemäss einen grösseren Niederschlag an Sulfat, so giebt das Gewicht des sorgfältig getrockneten Niederschlages zunächst einen ersten Anhaltspunkt über den Gehalt des betreffenden Oeles an Anthranilsäuremethylester. Zur genauen Bestimmung wird der gesammte Niederschlag in Wasser gelöst, die wässrige Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und ein aliquoter Theil dieser Lösung zu der oben beschriebenen Titration und Verseifung benutzt, wodurch zwei weitere, genauere Daten zur Ermittlung des Gehaltes sich ergeben. Bei Anwendung der obigen Formel ist natürlich auf die Grösse des angewandten aliquoten Theils Rücksicht zu nehmen.

Der grössere Theil der wässrigen Lösung wird dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, einmal mit Petroläther zur Entfernung etwaiger harziger Verunreinigungen ausgeschüttelt und dann mit Sodalösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung versetzt. Die Fällung wird in Aether aufgenommen und in die getrocknete ätherische Lösung gasförmige, trockene Salzsäure eingeleitet. Das etwa gelblich ausfallende Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters wird leicht durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Aether rein weiss erhalten und kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes vor und nach dem Verreiben mit geringen Mengen reinen Anthranilsäuremethylesterchlorhydrats identificirt werden. (Versuch 4.)

In der vom Chlorhydrat abfiltrirten ätherischen Lösung können eventuell andere, ein unlösliches Chlorhydrat nicht bildende Basen nachgewiesen werden. Ist die Menge des erhaltenen Anthranilsäuremethylesterchlorhydrats hinreichend gross, so isolirt man aus dem Salz den freien Ester und identificirt ihn durch Eigenschaften und Verbrennung.

Aus den vom Sulfatniederschlag abfiltrirten ätherischen Lösungen wird nach dem Ausschütteln derselben mit Wasser (zur Entfernung überschüssig zugesetzter Schwefelsäure) und nach dem Abdestilliren des Aethers das nicht in Reaction getretene, vollständig vom Anthranilsäuremethylester befreite, im Uebrigen aber unveränderte Oel wiedergewonnen und kann zur weiteren Untersuchung benutzt werden.

Zur Prüfung der Methode wurden zunächst Versuche mit einer synthetischen Oelmischung, welche aus Linalool, Linalylacetat, Geraniol, Benzylacetat, Benzylalkohol, Indol und wechselnden, aber genau bekannten Mengen Anthranilsäuremethylester bestand, unternommen:

Versuch 1. Angewandt: 25 g einer 5-procentigen Anthranilsäuremethylestermischung und 5 ccm (doppelte Menge der Theorie) Aether-Schwefelsäure. Erhalten: 2.11 g (Theorie 2.06 g) Sulfat von der Zusammensetzung: $C_6H_4(NH_2)(CO_2CH_3) \cdot H_2SO_4$ (Mol.-Gew. = 249), 0.5 g dieses Salzes brauchten zur Titration 8.00 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 8.04), zur Verseifung: 4.00 ccm (Theorie 4.02 ccm) = 5.10 pCt. Anthranilsäuremethylester.

Ein Controllversuch ergab fast genau dieselben Zahlen. Der von beiden Versuchen gebliebene Rest von 3.1 g Anthranilsäuremethylestersulfat wurde in Wasser gelöst und mit Sodalösung gefällt. Durch Ausäthern wurden 1.75 g (Theorie 1.95 g) beim Abkühlen erstarrenden der Anthranilsäuremethylester erhalten.

Versuch 2. Angewandt 25 g einer 1-procentigen Anthranilsäuremethylester-Mischung und 1 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 6.95 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 6.59 ccm) = 1.04 Ct. statt 1 pCt. Zur Verseifung verbraucht: 3.45 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 3.295) = 1.04 pCt. Ester.

Versuch 3. Angewandt: 25 g einer $\frac{1}{4}$ -procentigen Mischung und 0.25 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 1.55 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 1.65 ccm) = 0.236 pCt. statt 0.25 pCt. Zur Verseifung gebraucht 0.75 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 0.825 ccm) = 0.227 pCt. Ester.

Nachdem die Methode mit einer Oelmischung von bekanntem Gehalt an Anthranilsäuremethylester ausprobiert war, wurden folgende Versuche mit einem Handelsöl (Nérolly Bigarade von Bertrand Frères in Grasse) angestellt:

Versuch 4. Angewandt: 25 g Neroliöl und 2 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 4.52 ccm = 0.68 pCt. Anthranilsäuremethylester. Zur Verseifung 1.95 ccm = 0.59 pCt. Ester. Um zu constatiren, ob die Bestandtheile des natürlichen Neroliöls bei der Fällung des Sulfats etwa hindernd gewirkt hatten, wurden zu der ätherischen, vom Sulfat abfiltrirten Lösung 0.1 g Anthranilsäuremethylester gesetzt und die durch die vorhandene, überschüssige Säure entstehende Fällung durch Zusatz von Aether-Schwefelsäure vervollständigt. Erhalten: 0.195 g Sulfat (Theorie 0.165 g). Verbraucht zur Titration: 3.05 ccm KOH = 0.115 g Ester und zur Ver-

seifung: 1.37 ccm KOH = 0.103 g Ester. Die Bestandtheile des Neroliöls verhindern also die Fällung des Sulfats nicht wesentlich.

Controllversuch mit 225 g desselben Neroliöls und 6.1 ccm Aether-Schwefelsäure. Erhalten: 2.28 g trocknes Sulfat = 0.61 pCt. Anthranilsäuremethylester. 0.2 g dieses Salzes verbrauchten zur Titration: 3.16 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0.119 g Ester (Theorie: 0.121 g) und zur Verseifung: 1.46 ccm Kalilauge = 0.109 g = 0.56 pCt. Ester. Aus der alkalischen Verseifungslauge wurden geringe Mengen einer pyridinähnlich riechenden Substanz und nach dem Ansäuern Anthranilsäure isolirt. Der Rest des Sulfats wurde in Wasser gelöst (die Titration ergab genau die der Theorie entsprechende Menge Schwefelsäure), die Lösung mit Soda versetzt und ausgeäthert. Das beim Einleiten von Salzsäure-Gas in die getrocknete ätherische Lösung ausfallende, gelbliche Salz wurde durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit trockenem Aether rein weiss erhalten; der Schmelzpunkt desselben, 178—179°, wurde auch nach dem Verreiben mit reinem Anthranilsäuremethylesterchlorhydrat nicht geändert.

Wir schliessen aus diesen Bestimmungen, dass Neroliöl ca. 0.6 pCt. Anthranilsäuremethylester enthält. Ob Walbaum¹⁾ ein Oel von anderer Zusammensetzung untersucht hat, wissen wir nicht. Der von ihm gefundene höhere Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1.3 pCt.) wird aber auch durch die von ihm angewandte Methode erklärt werden können; denn nach unseren Untersuchungen gehen beim Ausschütteln des Oeles mit grösseren Mengen verdünnter Schwefelsäure auch nicht-basische Bestandtheile in Lösung.

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

45. C. Harries: Ueber eine Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bisher benutzte Methode zur Darstellung zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass man aus den Dibromiden der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Chinolin oder alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet²⁾. Hierbei ist

¹⁾ Walbaum, l. c.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 94; Markownikoff, Ann. d. Chem. 302, 29.