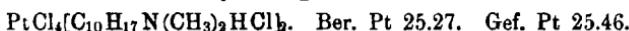


heissem Alkohol stellt es ein orangerothes kleinkristallinisches Pulver dar, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte:



Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dass die Hofmannsche Reaction einen glatten Uebergang vom Thujylamin zu dem linksdrehenden Thujen auszuführen gestattet. In dieser Reaction scheint somit ein Weg zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter Ausschluss von Isomerisationserscheinungen vorzuliegen, welcher sich wohl neben der Xanthogensäuremethode für die Bearbeitung der Terpenchemie bewähren wird<sup>1)</sup>.

Diese Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Moskau, Bakteriolog. Institut des chem. Univ.-Laboratoriums.

#### 348. E. Erdmann: Notiz über Jasminblüthenöl.

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Da ich zuerst die Angabe gemacht habe<sup>2)</sup>, dass sich Anthranilsäuremethyleneester im Jasminblüthenöle findet, so bemerke ich mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen von A. Hesse<sup>3)</sup>, dass sich meine Angabe bezog auf ein in Grasse durch Extraction von Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenes Präparat, welches mir unter Garantie der Reinheit geliefert wurde. Den Nachweis führte ich durch Isolirung des reinen Esters, seines salzauren Salzes und

<sup>1)</sup> Es wird vielleicht z. B. auf diesem Wege gelingen, das v. Baeyer-sche Caron in das entsprechende bicyclische »Caren« umzuwandeln.

<sup>2)</sup> Auf der Naturforscherversammlung in München, vergl. Verhandlungen dieser Gesellschaft 1899 I, 139; ferner im D. R.-P. No. 122290 vom 28. Mai 1898. Dieses Patent enthält auch die älteste Angabe über das Vorkommen von Benzylalkohol, Benzylacetat und Linalool im Jasminblüthenöl. Den Benzylalkohol habe ich damals nachgewiesen durch sein Diphenylurethan, eine Verbindung, welche ich zur Identificirung des Benzylalkohols wegen ihrer Krystallisirfähigkeit empfehle. Der Diphenylcarbaminsäurebenzylester wird erhalten durch 2-stündiges Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid (1.5 Gew.-Th.) mit Benzylalkohol (1 Gew.-Th.) und Pyridin (1.35 Gew.-Th.) im siedenden Wasserbade; er ist auch in heissem Alkohol schwerlöslich und krystallisiert daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 111°.

0.2185 g Sbst.: 0.6330 g CO<sub>2</sub>, 0.1120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 79.18, H 5.65.

(M = 301.1) Gef. > 79.04, > 5.73.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2616 [1899]; 33, 1585 [1900]; 34, 291 [1901].

Platinchloriddoppelsalzes in ganz analoger Weise, wie dies beim Neroliöl<sup>1)</sup> geschehen ist; der Gehalt war geringer als bei letzterem.

Dass sich der Anthranilsäuremethylester, wie Hesse<sup>2)</sup> annimmt, bei der Enfleurage erst bildet, halte ich hiernach für ausgeschlossen. Uebrigens möchte ich auch Hesse's Meinung nicht anders verstehen, als dass er an eine Veresterung freier Anthranilsäure während der Enfleurage denkt; unmöglich kann doch von der plötzlichen Neubildung eines dem Pflanzenorganismus gänzlich fremden, stickstoffhaltigen Stoffes unter dem Einflusse des (stickstofffreien) Fettes die Rede sein.

Auch sonst scheint mir A. Hesse in den Schlussfolgerungen aus seinen Versuchen zu weit zu gehen. Durch dieselben ist meines Erachtens durchaus nicht bewiesen, dass »Jasminblüthen während der 24-stündigen Enfleurage noch neunmal soviel Oel produciren, als sie beim Abpfücken enthielten«<sup>2)</sup>. Hesse vergleicht dabei Ausbeutebestimmungen, die nach ganz verschiedener Methode erhalten und mit anderen Fehlerquellen behaftet sind. Während thierisches und pflanzliches Fett ein vorzügliches Lösungsmittel für Riechstoffe ist, besitzt der zum Extrahiren von Blüthen in Süd-Frankreich meist verwandte Petroleumäther geringere Lösungsfähigkeit, sodass er sich z. B. mit Benzylalkohol keineswegs in allen Verhältnissen mischt. Berücksichtigt man ferner die ungünstigen Verhältnisse, welche die saftreichen Blumenblätter, in deren Zellen das ätherische Oel eingelagert ist, für die Extraction durch Petroläther darbieten, so ist die Annahme, dass dieselbe erschöpfend gewesen sei, für Hesse ebenso wenig controllirbar, wie der Verlust an Riechstoffen, der bei Entfernung des Lösungsmittels eintritt, oder etwaige Umsetzungen mit dem gleichfalls extrahirten Pflanzenwachs. — Einigermaassen vergleichbar und beweisend würden erst Versuche sein, die mit gleichem Material neben einander angestellt würden, durch Enfleurage einerseits, durch Maceration mit dem nämlichen Fette andererseits.

Wenn auch, — namentlich aus den sorgfältigen Untersuchungen Charabot's, — bekannt ist, dass während der Blütheperiode einfache chemische Veränderungen der Oele, nämlich Wasserabspaltung unter Bildung von Estern und Terpenen, Oxydationsvorgänge unter Bildung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen statthaben, wenn man sich ferner auch die Indolbildung aus einem Pyrrolderivat, wie es im Pommeranzenöl bereits nachgewiesen ist<sup>3)</sup>, während des Blühens wohl zu erklären vermöchte, so berechtigt doch bis jetzt nichts zu der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1213 [1899].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 293 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1217 [1899].

Annahme, dass in kürzester Frist so radicale Veränderungen in der Blüthe eintreten können, wie sie durch eine starke Neubildung flüchtiger Riechstoffe aus indifferenten Substanzen bedingt sind<sup>1)</sup>).

Halle a/S., Privatlaboratorium.

**349. E. Erdmann und H. Erdmann: Zur Kenntniss des Neroliöles.**

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Nachdem auf die befremdliche Angabe von H. Walbaum<sup>2)</sup>, dass unsere Patentanmeldung E. 5958, betreffend das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im natürlichen Orangenblüthenöl, vom 28. Mai 1899 datire, eine Correctur seinerseits nicht erfolgt ist, so schen wir uns nunmehr zu einer Berichtigung genöthigt.

Unser D. R.-P. No. 122290, um das es sich hier handelt, wurde ein volles Jahr früher, als Walbaum angiebt, nämlich am 28. Mai 1898 eingereicht und ist somit die älteste öffentliche Urkunde über das natürliche Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters.

**350. A. Michaelis und K. v. Arend. Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Bringt man Amidocrotonsäureäthylester mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid zusammen, so erfolgt nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction, indem eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Giesst man diese zur Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in Wasser und versetzt die klare Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel von eigenthümlichem Geruch aus, das durch Destillation mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillats mit Aether leicht isolirt werden kann.

<sup>1)</sup> Zu welchen Fehlschlüssen die Hypothese Hesse's bereits geführt hat, ersieht man aus der Annahme Walbaum's (diese Berichte 33, 1904), dass der Phenyläthylalkohol sich während des Blühens der Rosen erst »entwickle«, was bereits durch H. von Soden und W. Rojahn (diese Berichte 33, 3063) widerlegt wurde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2994 [1900].