

2. E. Erdmann: Erkennung und quantitative Bestimmung von Anthranilsäuremethylester.

(Eingegangen am 6. December 1901.)

Da Anthranilsäuremethylester die einzige primäre Base ist, welche bisher in ätherischen Oelen aufgefunden wurde, so wird man für ihre Erkennung und quantitative Bestimmung am besten Reactionen benutzen, welche nur primären aromatischen Basen eigenthümlich sind. Man hat dann die grösstmögliche Garantie, dass keine anderen Bestandtheile des Oeles mitbestimmt werden, während durch Fällung mit Schwefelsäure nach A. Hesse und O. Zeitschel¹⁾ der Anthranilsäureester oft nicht allein, sondern mit anderen Basen zusammen ausgeschieden wird, was die Bestimmung ungenau macht, oder mindestens complicirt.

Die charakteristische Eigenschaft primärer, aromatischer Basen, Azofarbstoffe zu bilden, hat dem Zweck ihrer Gehaltsbestimmung schon in manchen Fällen gedient²⁾, und diese Fähigkeit bietet in der That auch beim Anthranilsäuremethylester ein sehr empfindliches und bequemes Mittel dar, kleine Mengen nicht nur zu erkennen³⁾, sondern auch titrimetrisch zu bestimmen.

Man kann hierzu einen wasserlöslichen Farbstoff wählen, z. B. die Combination mit β -Naphtoldisulfosäure R, und die Bestimmung colorimetrisch ausführen. Handelt es sich indessen nicht um ganz kleine Mengen (nur Bruchtheile eines Milligramms) Anthranilsäureester, so ziehe ich es vor, mit der auf ein bestimmtes Volumen gestellten Lösung des diazotirten Anthranilsäureesters eine alkalische Lösung von β -Naphtol zu titriren. Der entstehende Farbstoff fällt dann unlöslich aus und durch Tüpfelprobe, bezw. Abfiltriren einer kleinen Probe und Prüfung des Filtrates einerseits mit Diazoverbindung, andererseits mit Naphtollösung, lässt sich der Endpunkt der Reaction in bekannter Weise scharf ermitteln. Der in Wasser unlösliche Farbstoff ist gelbroth; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv rothvioletter Farbe.

Einige Beleganalysen ergeben das Nähere:

Versuch a) 0.7473 g mit besonderer Sorgfalt gereinigter, krystallisirter Anthranilsäuremethylester (Siedepunkt völlig constant 127° bei 11 mm Druck)

¹⁾ Diese Berichte 34, 296 [1901].

²⁾ Siehe W. Vaubel, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen 1902, Bd. II, S. 268 ff.

³⁾ Vergl. D. R.-P. Nr. 122290, sowie diese Berichte 32, 1214 [1899].

wurden in 20 ccm 15-procentiger Salzsäure¹⁾ gelöst und mit 7.5 ccm Nitritlösung von 5 pCt. diazotirt, sodass noch nach 10 Minuten freie salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Eiskühlung ist nicht erforderlich, da die Diazoverbindung verhältnismässig beständig ist. Die Lösung wurde mit Wasser genau auf 100 ccm gestellt.

Ferner wurden 0.5000 g β -Naphtol, durch Destillation im Vacuum gereinigt (Sdp. 157° bei 11 mm), in 0.5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlensaurem Natrium²⁾ gelöst. Diese Lösung wurde mit der in eine Bürette gefüllten Diazolösung titriert. Es zeigte sich bei Zusatz von

- 69.9 ccm noch schwache Reaction mit Diazoverbindung;
- 70.4 » keine Reaction, weder mit Diazoverbindung, noch mit Naphtollösung;
- 70.9 » schwache Gegenreaction mit Naphtollösung.

Der Verbrauch war also 70.4 ccm Diazoverbindung auf 0.5 g Naphtol. Es berechnet sich hieraus für die gesammte Diazoverbindung 0.7102 g Naphtol, entsprechend 0.7449 g Anthranilsäuremethylester = 99.7 pCt. der angewandten Menge.

Versuch b. 0.3465 g Anthranilsäuremethylester wurden gelöst in 2 ccm concentrirter Salzsäure und 40 ccm Wasser, mit 3.7 ccm Nitritlösung diazotirt, wie oben. Auf 50 ccm alkalische Naphtollösung von 0.5 pCt. wurden verbraucht 78 ccm Diazolösung.

Gefunden 0.3361 g Anthranilsäureester = 97.0 pCt.

Versuch c. 0.300 g Anthranilsäuremethylester wurden in Benzylacetat gelöst zu 100 ccm. 30 ccm dieser Lösung (= 0.09 g Anthranilsäureester) wurden im Scheidetrichter mit 60 ccm Aether verdünnt und 6 Mal mit je 4 ccm Salzsäure von 15 pCt. ausgeschüttelt. (Nimmt man die Salzsäure noch etwas concentrirter, so genügt 3- bis 4-malige Ausschüttelung). Die salzsaure Lösung wurde diazotirt, auf 50 ccm gestellt und gegen 10 ccm Naphtollösung (0.5 pCt.), welche mit der erforderlichen Menge concentrirter Sodalösung versetzt war, titriert.

Gefunden 0.08913 g Anthranilsäureester = 99 pCt.

Selbst wenige Milligramme Anthranilsäureester lassen sich in beschriebener Weise noch quantitativ bestimmen, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch d. 3.0 ccm obiger Benzylacetatlösung (= 0.009 g Anthranilsäureester) wurden mit 15 ccm Aether verdünnt und 4 Mal mit je 2 ccm 19 prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Von der auf 10 ccm gestellten Diazoverbindung entsprachen 6.0 ccm 0.005 g Naphtol.

Gefunden 0.0087 g Anthranilsäureester = 96.7 pCt.

¹⁾ Ein so grosser Salzsäureüberschuss, wie er bei diesem Versuche absichtlich gewählt wurde, ist nicht erforderlich, schadet aber auch nichts. Zu beachten ist immerhin, dass bei sehr starker Verdünnung mit Wasser der salzsaure Anthranilsäuremethylester theilweise hydrolytisch gespalten wird.

²⁾ Ammoniak bei der Kuppelung zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da dieses auf die Diazoverbindung des Anthranilsäuremethylesters unter Gelbfärbung einwirkt, was die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt.

Von derselben Benzylacetatlösung ergaben 0.3 ccm (= 0.0009 g Anthranilsäureester), in entsprechender Weise behandelt, noch einen erheblichen Niederschlag von Naphtolfarbstoff.

Durch Gegenwart von Methylanthranilsäuremethylester, der von H. Walbaum¹⁾ im Mandarinenöl nachgewiesen wurde, wird die Bestimmung nicht beeinträchtigt. Lässt man in die saure Lösung eines Gemisches von Anthranilsäure- und Methylanthranilsäure-Methylester Nitritlösung eintropfen, so findet zuerst Diazotirung der primären Base statt, dann trübt sich plötzlich die Flüssigkeit unter Bildung des Nitroso-Methylanthranilsäureesters, der sich übrigens in viel Wasser mit hellgelber Farbe löst. Man giebt Nitrit hinzu bis zum Vorwalten der salpetrigen Säure, schüttelt die Hauptmenge der öligen Nitrosoverbindung mit etwas Aether aus und verfährt nach Abheben der ätherischen Lösung wie oben. Als Beleg diene folgender Versuch:

Versuch e. Von einer künstlich hergestellten Mischung, welche in 10 g 4.9 g Anthranilsäuremethylester und 5.1 g Methylanthranilsäuremethylester enthielt, wurden 0.5793 g analog Versuch a diazotirt. Die Diazolösung entsprach 0.2655 g Naphtol, oder 0.2785 g Anthranilsäureester.

Gehalt der angewandten Mischung	Gefunden
Anthranilsäureester 49 pCt.	48.1 pCt.

Diese Bestimmungsmethode wurde auf zwei natürliche ätherische Oele angewandt.

Versuch f. 50 g eines schon seit mehreren Jahren in meiner Sammlung befindlichen Orangenblüthenöles von der Firma Schmoller & Bompard in Grasse, bezeichnet als »Essence de Neroli Pétales Bigarade extra« wurden mit 50 ccm Aether verdünnt, 4 Mal mit je 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 2 Mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung wurde diazotirt, mit Aether einmal ausgeschüttelt, um ölige Bestandtheile zu entfernen, und dann auf 50 ccm gestellt. Verbrauch: 19 ccm auf 10 ccm alkalischer Naphtollösung von 0.5 pCt.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Anthranilsäuremethylester von 0.276 pCt. Eine zweite Bestimmung, bei der nicht Schwefelsäure, sondern 19-procentige Salzsäure zur Ausschüttelung des Anthranilsäure wurde, ergab 0.264 pCt.

Bei der bereits festgestellten grossen Genauigkeit der Methode konnte auch die quantitative Bestimmung des Anthranilsäureesters in einem Jasminextract versucht werden, welcher erheblich weniger davon enthielt, als das Neroliöl. Es diente hierzu ein im Jahre 1898 von der Firma Roure-Bertrand fils in Grasse bezogenes, durch Extraction von Jasminblüthen mit Petroläther gewonnenes Präparat von weicher Wachsconsistenz.

Versuch g. 20.00 g des Jasmin-Extractes wurden mit Wasserdampf abgetrieben und das $\frac{1}{2}$ L betragende Destillat 4 Mal mit je 250 ccm Aether

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 135.

ausgeschüttelt. Der Aether wurde bis auf 25 ccm abdestillirt, und dieser ätherischen Lösung der Anthranilsäureester mit 19-procentiger Salzsäure entzogen. Die aus der sauren Lösung hergestellte Diazoverbindung lieferte mit Naphtollösung einen gelbrothen, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv roth-violetter Farbe löslichen Farbstoff und entsprach 0.0014 g Naphtol. Hieraus berechnet sich für 100 g des Jasminextractes ein Gehalt von 7.34 mg Anthranil-säuremethylester.

Eine zweite, mit 16 g desselben Jasminextractes ausgeführte Bestimmung ergab auf 100 g Extract einen Gehalt von 7.41 mg.

3. E. Erdmann: Notiz über Jasminblüthenöl.

(Eingegangen am 6. December 1901.)

Gegenüber einer von A. Hesse vertheidigten Hypothese über Neubildung von Riechstoffen aus abgeplückten Jasminblüthen, habe ich meinen Bedenken Ausdruck gegeben¹⁾, was Hrn. Hesse zu einer leider nicht rein sachlichen Erwiderung verau lasste²⁾.

Den Vorwurf Hesse's, dass ich mich einer »Nichtachtung des in solchen Fällen üblichen Brauches« schuldig gemacht habe, weise ich unbedingt zurück. Das Recht der Kritik einer wissenschaftlichen Hypothese, welches ich für mich beanspruchen muss, wird dadurch nicht gemindert, dass ich mich vor Hesse mit dem Jasminblüthenöl beschäftigt und Resultate meiner Untersuchungen bekannt gegeben habe³⁾.

Die Belehrung, welche mir Hr. Hesse über das allgemein bekannte Enfleurage-Verfahren zu ertheilen sich bemüht, war überflüssig. Seine eigenen, etwas unklaren Vorstellungen über einen principiellen Unterschied zwischen der Fähigkeit des Fettes zu lösen oder an-

¹⁾ Diese Berichte 34, 2281 [1901]. ²⁾ Dasselbst 2916.

³⁾ Vgl. die in diesen Berichten 34, 2281 [1901] citirten Stellen. — Wenn ich in der Patentschrift 122290 angebe, aus welchen Bestandtheilen man Jasminöl synthetisch erhalten kann, so ist es selbstverständlich, dass ich diese Bestandtheile (Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool, Anthranilsäuremethylester) im Jasminblüthenöl gefunden hatte. Mein bescheidener Hinweis darauf, dass hier die älteste Notiz über die Zusammensetzung des Jasminöles vorläge, mag Hrn. Hesse subjectiv unangenehm sein; dies gibt ihm aber nicht das Recht, ihn als »objectiv unrichtig zu bezeichnen.

Uebrigens haben Schimmel & Co. in ihrem letzten Geschäftsberichte (1901, II, S. 28) erklärt, dass sie bereits im Jahre 1896 ein synthetisches Jasminblüthenöl, welches die genannten Bestandtheile enthielt, in den Handel gebracht haben, — freilich ohne öffentliche Mittheilung über die Zusammensetzung zu machen. Ich kann diese Angabe bestätigen.