

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 Anthranilsäuremethylester.

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 abgepflückten Jasminblüthen, habe ich meinen Bedenken Ausdruck gegeben<sup>1)</sup>, was Hrn. Hesse zu einer leider nicht rein sachlichen Erwiderung veranlasste<sup>2)</sup>.

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 habe<sup>3)</sup>.

Die Belehrung, welche mir Hr. Hesse über das allgemein bekannte Enflourage-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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2281 [1901].    <sup>2)</sup> Dasselbst 2916.

<sup>3)</sup> Vgl. die in diesen Berichten 34, 2281 [1901] citirten Stellen. — Wenn ich in der Patentschrift 122 290 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 giebt 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.

dererseits zu »absorbiren, — auf sich zu condensiren«, sind die Ursache, die ihn meine Ausführungen missverstehen liessen.

Die Verschiedenheit der beiden in Südfrankreich üblichen Gewinnungsmethoden von Jasminriechstoffen, der Enfleurage und Extraction, führt zu verschiedenartigen Producten. Sie lassen sich m. E. auffassen wie verschiedene Fractionen einer und derselben Oelmischung. Jedenfalls spielen hier leichtflüchtige Riechstoffe noch eine Rolle, welche als Bestandtheile des Jasmingeruches bisher nicht isolirt sind.

Hinsichtlich Hesse's Annahmen über die Riechstoffbildung beim Enfleurageverfahren habe ich Folgendes zu bemerken.

Wenn Hesse bei seiner Vertheidigung der Hypothese Passy's von Production und Neuerzeugung ätherischer Oele durch den »Lebensprocess der Blüthe« spricht, als einem Process, der sich fortsetze, wenn man den Blüthen Zeit zur Weiterentwicklung auf wasserhaltigem Fette lasse<sup>1)</sup>, wenn er hierbei ausdrücklich Bezug nimmt auf die bekannten pflanzenphysiologischen Untersuchungen von Charabot, so musste man an die Annahme einer synthetischen Neubildung der Riechstoffe denken. Eine derartige Annahme habe ich als unglaublich<sup>2)</sup> bezeichnet, schon aus dem Grunde, weil selbst in der ihrer natürlichen Lebensbedingungen nicht beraubten Pflanze erhebliche Mengen Oel nur im Laufe längerer Vegetationsperioden, keinesfalls in 24 Stunden, gebildet werden können.

Entgegen seinen früheren Darlegungen macht nun Hr. Hesse neuerdings die Annahme, dass die Riechstoffe Spaltungsproducte seien, dass sie also in der Jasminblüthe fertig gebildet nur in gebundener Form, etwa als Glykosid, vorhanden sind. Es liegt mir ferne, die Möglichkeit einer solchen Hypothese zu leugnen. Das wäre kein pflanzenphysiologischer Vorgang mehr, sondern ein fermentativer Zersetzungsprocess, wie bei dem von Hesse zum Vergleich herangezogenen Senfsamen, aus welchem sich durch Gährung ausserhalb des Pflanzenorganismus ein Riechstoff entwickelt.

Es ist möglich, dass ein ähnlicher Vorgang bei der Enfleurage der Jasminblüthen stattfindet, aber keineswegs durch Hesse bewiesen. Um die behauptete Thatsache zu erhärten, dass die Jasminblüthen bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage sechsmal<sup>3)</sup>, neunmal<sup>4)</sup> oder zehnmal<sup>5)</sup> soviel »ätherisches Oel produciren, als sie bei Vornahme der Extraction enthielten«, dazu gehören exacte,

<sup>1)</sup> Vgl. besonders diese Berichte 33, 1586 ff. [1900].

<sup>2)</sup> Vgl. Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 988.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1589 [1900].

<sup>4)</sup> Daselbst 34, 293 [1901].

<sup>5)</sup> Daselbst 296. Man sieht, Hesse's eigene Angaben schwanken nicht unerheblich.

gleichzeitig angestellte Parallelversuche<sup>1)</sup> mit gleich beschaffenem Blütenmaterial, mit Bestimmungsmethoden, deren Fehlerquellen genau controllirt sind, und deren einzelne Operationen, soweit sie nicht von einer einzigen Person ausgeführt werden können, doch unter einheitlicher Controlle stehen.

Obwohl es selbstverständlich erscheint, dass bei Jasminblüthen, die in verschiedenen Jahren oder Monaten geerntet, an verschiedenen Standorten gewachsen sind, nicht ein gleicher Gehalt an ätherischem Oel vorausgesetzt werden darf, entspricht doch nur ein einziger Versuch Hesse's der Vorbedingung gleich beschaffenen Blütenmaterials. Es ist dies der Destillationsversuch von Jasminblüthen mit Wasserdampf<sup>2)</sup> im Vergleich mit einem von der Firma Pilar Frères angestellten Enffleurage-Versuch<sup>3)</sup>.

So lange aber Hr. Hesse nicht näher darlegt, auf welche Weise er 620 kg Wasser quantitativ mit Aether ausgeschüttelt hat, oder vielmehr, woher er das Vertrauen nimmt, dass Andere für ihn diesen Versuch quantitativ ausgeführt haben, so lange er ferner nicht genau beschreibt, wie er denn in der Jasminpomade das ätherische Oel quantitativ bestimmt<sup>4)</sup>, sodass eine Nachprüfung möglich ist, sagt seine aus diesem Versuch gefolgerte Behauptung, dass die Jaminblüthen neunmal soviel Riechstoff bei der Enffleurage produciren, als sie beim Abpflücken enthielten, garnichts und hat, wenn sie auch noch so positiv ausgesprochen wird, keinen anderen Werth als den einer unbewiesenen Hypothese.

Es besteht schliesslich eine Differenz zwischen Hrn. Hesse und mir über die Frage, ob durch Extraction von Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel ein anthranilsäureesterhaltiges Präparat gewonnen wird oder nicht. Der Wunsch Hrn. Hesse's, nähere Angaben über Herkunft und Eigenschaften des von mir untersuchten Materials zu erhalten, kann gerne erfüllt werden.

In einer 1898 bezogenen, von der Firma Roure-Bertrand fils in Grasse durch directe Extraction reiner Jasminblüthen gewonnenen Essenz von weicher Wachsconsistenz, bräunlicher Farbe und sehr intensivem Jasmingeruch wurde, nachdem bereits früher in verschiedenen Jasminpräparaten südfranzösischer Abkunft ein geringer Gehalt

<sup>1)</sup> Wenn Hesse meinen Einwänden gegen die Vergleichbarkeit seiner Versuche damit begegnen zu können glaubt, dass er die Kostspieligkeit der Ausführung exacter Parallelversuche betont (diese Berichte 34, 2920 [1901]), so ist das schwer verständlich. Soll diese »Kostspieligkeit« etwa als Beweis zu Gunsten seiner Hypothese gelten?

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2921 [1901].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 293 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Bestimmungsmethode findet sich (diese Berichte 32, 566 [1899]) nur ganz allgemein angedeutet.

an Anthranilsäuremethylester von mir erkannt war, Letzterer mit aller Schärfe nachgewiesen.

Nach meinen vor 3 Jahren niedergeschriebenen Aufzeichnungen geschah dies durch Abtreiben des Jasminextractes (50 g) mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillates (1160 g) mit Aether. Aus der blau fluorescirenden ätherischen Lösung wurde eine geringe Menge Oel vom Geruche des Anthranilsäureesters gewonnen, welches bei Abkühlung nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte.

Die Krystallisation erfolgte sofort bei Berührung mit einem Krystallsplittchen des reinen Esters. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure trat zunächst Lösung, dann krystallinische Ausscheidung von salzsaurem Salz ein. Die Eigenschaften des Letzteren, sein Schmelzpunkt, seine Fähigkeit, eine Diazoverbindung und Azofarbstoffe zu liefern, ergaben seine Identität mit salzsaurem Anthranilsäuremethylester. Auch das Platindoppelsalz wurde in gelben Kryställchen erhalten, mit dem Platindoppelsalz des Anthranilsäuremethylesters mikroskopisch verglichen und identisch befunden.

Auf Grund dieser Beobachtungen darf ich mir allerdings die durchaus positive Behauptung gestatten, dass der untersuchte Jasminextract thatsächlich Anthranilsäuremethylester enthielt.

Mit einem Reste des Extractes, der sich noch in meiner Sammlung befand, habe ich auch quantitativ den Gehalt an Anthranilsäureester bestimmt<sup>1)</sup>, welcher freilich im Laufe dreier Jahre und in Mischung mit verschiedenen fremden Stoffen bei der Reactionsfähigkeit des Amidoesters erheblich zurückgegangen sein kann. Diese Bestimmung geschah nach der in vorhergehender Mittheilung beschriebenen Methode, die ich Hrn. Hesse empfehlen möchte.

Hinsichtlich der Herkunft des Präparates bin ich angewiesen auf die Angaben von Roure-Bertrand fils. Diese Firma hat auf nochmalige Anfrage, ob das 1898 gelieferte Product garantirt reinen Jasmin-Auszug darstelle, oder ob eventuell doch zur Verfeinerung des Aromas ein leichter Zusatz von Orangenblüthen stattgefunden habe, geantwortet: »L'essence, dont il s'agit, était une essence pure de Jasmin (rien de la fleur d'oranger).« Ich habe keinen Grund, in diese bestimmte Angabe einer der ersten und am grossartigsten eingerichteten Firmen von Grasse irgend einen Zweifel zu setzen.

<sup>1)</sup> Seite 26, Versuch g.