

Über
ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer
Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen
werden (ätherische Blütenextraktöle);

von

H. von Soden.

Während bisher fast ausschließlich die durch Destillation der Pflanzen mit Dampf erhaltenen ätherischen Öle und die, durch Behandlung frischer Blüten mit tierischem Fett oder seltener mit Vaseline erhaltenen, wohlriechenden „Pomaden“ der südfranzösischen Industrie (Grasse), bezw. die aus letzteren gewonnenen ätherischen Öle das Interesse der Riechstoffchemiker erregt haben, beginnen neuerdings auch die aus frischen Blüten durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln hergestellten „Blütenextrakte“ die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken.

Diese Extrakte werden bekanntlich in der Weise bereitet¹⁾, daß frische Blüten (Jasmin-, Rosen-, Orangenblüten u. a.) in geeigneten, geräumigen Extraktoren mit dem flüchtigen Lösungsmittel, z. B. Petroläther übergossen werden und mit demselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben. Nach Ablassen des mit den Riechstoffen der Blüte beladenen Petroläthers wird diese Operation noch mehrere Male mit neuem Petroläther wiederholt, bis keine nennenswerten Mengen Riechstoff mehr aufgenommen werden. Alsdann wird aus Destillationsapparaten, deren Material und Konstruktion der Empfindlichkeit des zu gewinnenden, kost-

¹⁾ Eine nähere Beschreibung des Verfahrens ist von M. Otto in der Revue générale de Chemie pure et appliquée 1899 I, 120 veröffentlicht worden.

baren Naturproduktes Rechnung trägt, der Petroläther unter Vermeidung jeder Überhitzung abdestilliert, wobei das wohlriechende Extrakt zurückbleibt. Der Petroläther nimmt beim Abdestillieren, infolge seines bedeutend niedrigeren Siedepunktes, keine nennenswerten Mengen der viel schwerer flüchtigen Riechstoffe mit sich fort, und kann im allgemeinen ohne nochmalige Rektifikation zur Extraktion neuer Blüten direkt weiter verwendet werden.

Trotzdem dieses Verfahren schon ein halbes Jahrhundert bekannt ist, haben sich seiner Einführung augenscheinlich früher bedeutende Schwierigkeiten hindernd in den Weg gestellt, so daß erst im letzten Jahrzehnt derartige „Blütenextrakte“ von einigen französischen Firmen mit größerem Erfolg in den Handel gebracht wurden. Diese Handelsextrakte, die unter verschiedenen Bezeichnungen, wie „Parfums naturels“, „Essences solides, bzw. liquides, Essences absolues“ in den Preislisten der Fabrikanten aufgeführt werden, sind meistens infolge eines beträchtlichen Gehaltes an Pflanzenwachsen, Paraffinen, Farbstoffen, Harzen usw., welche Substanzen mit den Riechstoffen zugleich aus der Blüte durch den Petroläther ausgezogen werden, in Alkohol nur teilweise löslich, was ihre Verwendung zur Extraktfabrikation seitens der Parfümeure einigermaßen erschwert. Durch Entfernung der in Alkohol unlöslichen Anteile werden aber auch neuerdings alkohollösliche Fabrikate hergestellt.

Es ist einleuchtend, daß die auf solche Weise gewonnenen, mehr oder weniger gereinigten Blütenextrakte das Parfüm der Blüten in sehr vollendeter Form wiedergeben müssen. Werden doch die Riechstoffe unter Vermeidung jeder Erwärmung den Pflanzen entzogen, und auch bei ihrer Konzentration findet eine nur mäßige, durch den niedrigen Siedepunkt des Extraktionsmittels bedingte Temperaturerhöhung statt, die durch Anwendung von Vakuum event. noch herabgedrückt werden kann.¹⁾ Infolge dessen besitzen die Extrakte

¹⁾ In gleichem Sinne haben sich A. Hesse und O. Zeitschel (dies. Journ. [2] 66, 512 u. folg. (1902) gelegentlich der Untersuchung des ätherischen Orangenblütenextraktöles ausgesprochen.

einen erheblich feineren und natürlicheren Geruch, als alle bekannten, auf andere Weise hergestellten Blütenprodukte. Ihr Verbrauch ist daher in fortwährendem Steigen begriffen, und die Anzahl der Firmen in Frankreich, welche sich diesem Industriezweige zugewandt haben, hat in den letzten Jahren eine beträchtliche Vermehrung erfahren.

Ätherische Blütenextraktöle.

Durch Destillation der rohen, oder vorteilhafter der vorher alkohollöslich gemachten Blütenextrakte mit Wasserdampf erhält man die ätherischen Blütenextraktöle. Dieselben werden aus den angegebenen Gründen nur wenig oder gar nicht von den in den frischen Blüten enthaltenen ätherischen Ölen verschieden sein, sofern nicht etwa durch die Destillation mit Wasserdampf noch nachträgliche Veränderungen eintreten. Sie unterscheiden sich aber sowohl im Geruch, wie in ihrem physikalischen Verhalten und ihrer chemischen Zusammensetzung zum Teil recht erheblich von den ätherischen Ölen, welche aus den entsprechenden Blüten durch direkte Destillation mit Dampf oder durch Destillation der Pomadenextrakte¹⁾ gewonnen werden.

Den Extraktölen verhältnismäßig noch am ähnlichsten sind diejenigen Öle, welche aus den durch „Maceration“ von frischen Blüten mit warmem Fett dargestellten „Pomaden“ erhalten werden, indem ja hier an Stelle des Petroläthers als Extraktionsmittel einfach das Fett tritt. Solche Öle erhält man aus Cassie-, Orangen-, Rosen- und Veilchenpomade. Weniger ähnlich zusammengesetzt werden aber diejenigen ätherischen Öle sein, die aus den durch „Enfleurage“ der Blüten bereiteten Pomaden hergestellt werden. Hierher gehören das Jasmin-, Reseda- und Tubereuseöl. Diese letzteren kann man überhaupt nicht mehr als „normale“ ätherische Öle der be-

¹⁾ Vergl. A. Hesse u. Fr. Müller, Ber. 32, 566 (1899).

treffenden Blüten auffassen. Denn das bei der Enflourage gewonnene ätherische Öl besteht nur zum kleineren Teil aus den in der lebenden Blüte ursprünglich vorhandenen Riechstoffen. Die Hauptmenge desselben wird vielmehr erst von den „abgepflückten“ Blüten auf den „châssis“ erzeugt¹⁾, ein Prozeß, welcher naturgemäß zum Teil in anderer, namentlich die quantitative Zusammensetzung beeinflussenden Weise verlaufen wird, als die Riechstoffbildung in der auf der Pflanze selbst noch lebenden Blüte. Da ferner infolge der geringen Berührung der auf den châssis lagernden Blüten mit dem Fett die Übertragung der Riechstoffe auf letzteres vorwiegend durch Verdunstung erfolgen muß, so werden hauptsächlich die leichter flüchtigen und in solchen Zellräumen befindlichen Riechstoffe, welche der Blütenoberfläche am nächsten liegen, absorbiert werden, während dagegen die schwerer flüchtigen und die in tieferen Blütenteilen lagernden riechenden Substanzen mehr zurückbleiben müssen.

Ätherische Blütenextraktöle sind schon vor einigen Jahren im Laboratorium von Heine & Co., teils aus Handelsprodukten, teils aus Blütenextrakten, welche im Grasser Laboratorium genannter Firma bereitet waren, dargestellt und charakterisiert worden. Ich habe, durch den Umstand begünstigt, daß die Firma Schmoller & Bompard in Grasse unter wissenschaftlich-technischer Beihülfe der Firma Heine & Co. die Fabrikation von natürlichen Blütenextrakten in großem Maßstabe aufgenommen hat, in vorigem und diesem Jahre Gelegenheit zur Darstellung der wichtigsten ätherischen Blütenextraktöle aus teilweise sehr bedeutenden Mengen frischen Blütenmaterials gehabt. Eine Mitteilung der Eigenschaften dieser reinen Öle scheint mir nun um so mehr im allgemeinen Interesse zu liegen, als einerseits bis jetzt — mit wenigen Ausnahmen — über dieselben kaum etwas Zuverlässiges publiziert worden ist, und andererseits durch spätere wissenschaftliche Untersuchungen dieser Öle noch bedeutungsvolle Ergebnisse erwartet werden können.

¹⁾ Vergl. die bei Artikel „äther. Jasminblütenextraktöl“ zitierten Untersuchungen von A. Hesse.

Die rohen Blütenextrakte, welche zur Darstellung der ätherischen Öle dienten, waren meist rotbraune oder grünliche, halbfeste Massen von salbenartiger Konsistenz. Durch geeignete Behandlung mit kaltem, starken Spiritus¹⁾ wurden dieselben von geruchlosen, unlöslichen Pflanzenwachsen, Farbstoffen usw. befreit, und stellten nach dieser Reinigung gelbrote oder grünliche, ziemlich dickflüssige, mehr oder weniger leicht erstarrende Öle von intensivem Geruch dar. Durch Destillation dieser gereinigten Extrakte mit Wasserdampf, bis das Destillat so gut wie geruchlos geworden war (dieselbe nahm meist mehrere Tage in Anspruch) und Vereinigung des direkt abgeschiedenen Öles mit dem, durch Ausäthern des Destillationswassers unter Zusatz von Kochsalz erhaltenen, wurden dann die ätherischen Blütenextraktöle gewonnen, von denen im Nachstehenden die Rede sein wird.

Ätherisches Veilchenblütenextraktöl.

Das ätherische Öl der Veilchenblüte ist trotz der epochemachenden Untersuchungen²⁾ des, Iron genannten, riechenden Prinzips der Iriswurzel und der nicht minder Aufsehen erregenden Darstellung des künstlichen Veilchenduftstoffes Jonon bisher noch unbekannt geblieben. Tiemann und Krüger geben in ihrer Abhandlung „Über Veilchenaroma“ (l. c. S. 2707) nur der Vermutung Ausdruck, daß Iron oder Jonon, oder eine optisch aktive Modifikation dieser „Veilchenketone“³⁾ den Duft blühender Veilchen bedinge, und daß es ihnen nicht

¹⁾ Vergl. A. Hesse u. O. Zeitschel, dies. Journ. [2] 66 (1902).

²⁾ Tiemann u. Krüger, Ber. 26, 2675 (1893).

³⁾ In Tagesblättern und auch in wissenschaftlich gehaltenen Zeitschriften kann man öfters lesen, daß Jonon der Riechstoff der Veilchenblüte sei. Diese Ansicht, welche augenscheinlich auf die Bezeichnung des Jonons als „Veilchenketon“ zurückzuführen ist, entbehrt noch der wissenschaftlichen Begründung.

gelungen sei, genügende Mengen des natürlichen Veilchenaromas zur Entscheidung dieser Frage zu isolieren. Tatsächlich geben sehr verdünnte Lösungen von Iron (bezw. von ätherischem Iriswurzelöl) und Jonon einen Geruch, welcher dem blühenden Veilchen auffallend ähnelt.

Das aus ca. 1000 kg frischen Veilchenblüten (März 1903) durch Extraktion gewonnene und alkohollöslich gemachte grünlige Extrakt von eigentümlichem Geruch und salbenartiger Konsistenz wurde zum Teil mit Wasserdampf destilliert, wobei eine kleine Menge ätherisches Öl teils direkt überging (die schwerer flüchtigen Anteile erstarrten kristallinisch), teils durch Ausäthern des Destillationswassers gewonnen wurde. Beide Öle wurden vereinigt und wegen ihrer dunklen Farbe sowie zur Entfernung mit übergerissener harziger Substanzen noch einmal der Destillation mit Dampf und nachfolgenden Ausätherung unterworfen. Das auf diese Weise dargestellte ätherische Veilchenblütenextraktöl — 1000 kg Blüten gaben nur 31 g ätherisches Öl — bildete ein schwach grünlich gelb gefärbtes, nicht fluoreszierendes Öl, welches in Kältemischung nicht erstarrte. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,920, optische Drehung + 104° 15' bei 17°, Säurezahl 10, Esterzahl 37. Das Öl ist in Alkohol leicht löslich und färbt sich auf Zusatz von Kali intensiv rot. Beachtenswert ist die hohe Rechtsdrehung des Öles, die auf eine starke optische Aktivität des riechenden Prinzips schließen läßt. (Iron dreht nach Tiemann + 40°).

Das ätherische Veilchenextraktöl besitzt einen intensiven, im konzentrierten Zustande wenig veilchenartigen Geruch. Erst in starker Verdünnung (etwa 1:5000—10000) tritt der wirkliche Veilchenduft deutlich hervor, verbunden mit einem krautigen, an Veilchenblätter erinnernden Nebengeruch, welcher letzterer seinen Sitz in den grünlichen Kelchblättern der Blüte hat, während der spezifische Veilchenduft dem blauen Blütenblatt eigen ist. Beim Anriechen einer frischen Veilchenblüte macht sich dieser Nebengeruch zwar deutlich, aber doch weniger bemerkbar, als bei dem extrahierten und geeignet verdünnten ätherischen Öl, weil die Kelchblätter von den über ihnen sitzenden größeren Blütenblättern bedeckt werden, und außer-

dem mit einem stärkeren, wachsartigen Überzug versehen sind, der die Riechstoffe weniger leicht durchdringen läßt.

Auch das Veilchenaroma wird durch das geruchliche Zusammenwirken einer Anzahl verschiedener Riechstoffe, unter denen allerdings ein „Veilchenketon“ das wichtigste sein dürfte, hervorgebracht. Da die Natur dieser Riechstoffe noch nicht bekannt ist, so ergibt sich hieraus, daß die Parfümerie wohl mit Hilfe von Irisöl (Iron) und Jonon sehr gelungene Veilchenparfüms erzielen, aber bei der Herstellung eines wirklich vollkommenen Veilchendufts das Naturprodukt nicht entbehren kann.

Von allen, einer praktischen Verwendung fähigen, ätherischen Ölen ist das Veilchenextraktöl das kostbarste. Zur Herstellung eines Kilos sind rund 33000 kg Blüten im Werte von ca. M. 2,50 per kg erforderlich; demnach kostet schon allein das hierfür nötige Blütenmaterial, ohne Berücksichtigung der sehr bedeutenden Fabrikationsunkosten M. 80000. — Trotz seines enormen Preises wird dieses natürliche Veilchenblütenöl, bzw. das zu seiner Herstellung dienende Extrakt in der Parfümerie doch sehr brauchbar und wertvoll sein.

Wenngleich ich mir in Anbetracht des hohen Preises bei der Untersuchung des ätherischen Veilchenextraktöles eine gewisse Reserve auferlegen muß, so hoffe ich doch später einige Beiträge zur Aufklärung der Zusammensetzung dieses wichtigen Öles — namentlich auch über die Natur des „Veilchenketons“ — liefern zu können.

Ätherisches Orangenblütenextraktöl.

Dieses Öl ist schon vor längerer Zeit im Laboratorium von Heine u. Co. von A. Hesse und O. Zeitschel¹⁾ aus

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 512 (1902).

versuchsweise angestellten Extraktionen frischer Orangenblüten dargestellt worden, und zeigte folgende Eigenschaften: Spez. Gewicht bei 15° 0,913, optische Drehung -2° , Verseifungszahl 117,2 = 41 % Ester (auf Linalylacetat berechnet). Anthranilsäuremethylester 6,5 %. — Später ist dann auch im Laboratorium der Firma Schimmel u. Co.¹⁾ ein Orangenblütenextraktöl — spez. Gewicht bei 15° 0,9293, Verseifungszahl 91,3 = 32 % Ester (auf Linalylacetat berechnet), Anthranilsäuremethylester 9,6 % — destilliert und eingehender erforscht worden. Das Ergebnis dieser Untersuchung war der Nachweis von Benzaldehyd, Terpenen (?), Linalool und dessen Acetat, Anthranilsäuremethylester, verunreinigt durch geringe Mengen eines basischen Körpers, Phenyläthylalkohol, Geraniol, Phenyllessigsäurenitril (?), Indol, einer N-haltigen Substanz vom Schmelzpunkt 158°, einem jasmontartig riechenden Keton²⁾ und einem Sesquiterpenalkohol, alles Verbindungen, deren Vorkommen, mit Ausnahme des Benzaldehydes und des „Ketons“ schon in den Destillationsölen der Orangenblüte nachgewiesen ist.

Das von mir durch erschöpfende Destillation eines alkohollöslich gemachten Orangenblütenextrakts (gewonnen aus 1300 kg im April 1902 geernteten, frischen Blüten) dargestellte, gelbrot gefärbte ätherische Öl hatte ein spez. Gewicht von 0,9245 bei 15°, optische Drehung $-2^{\circ} 30'$ (100 mm-Rohr), Säurezahl 4, Esterzahl 102 = 35,70 % Ester (auf Linalylacetat berechnet). Anthranilsäuremethylester 6,90 % (nach Hesse und Zeitschel³⁾ bestimmt). Hieraus berechnet sich der wirkliche Linalylacetatgehalt (inkl. andere Acetate) auf 26,7 %. Wie man sieht, stehen die Eigenschaften dieses Öles zwischen denen der oben erwähnten beiden Öle. — Die

¹⁾ Geschäftsbericht von Schimmel und Co., Oktober 1903, 52; Chem. Centralbl. 1903, II, 1124.

²⁾ Das Keton soll nach Schimmel & Co. für das Aroma des Orangenblütenextraktöles von Bedeutung sein. Jasmon wurde im hiesigen Laboratorium von A. Hesse [Ber. 32, 2616 (1899)] im Jasminöl aufgefunden, für dessen Geruch es von großer Wichtigkeit ist.

³⁾ Ber. 34, 296 (1901).

Ausbeute betrug 600 g ätherisches Öl aus 1000 kg Orangenblüten (Hesse und Zeitschel haben 800 g bekommen). Sowohl das Öl wie das Extrakt riechen erheblich feiner, als alle, bis jetzt im Handel gebräuchlichen Orangenblütenpräparate (Neroliöl, Orangenblütenwasseröl und Pomadenöl usw.) und enthalten demnach Stoffe, welche den letztgenannten Produkten ganz oder teilweise — wahrscheinlich infolge der unvollkommeneren Darstellungsweise — fehlen dürften.

Ätherisches Resedablütenextraktöl.

Die Eigenschaften des ätherischen Öles der Resedablüte sind ebenfalls noch unbekannt. Nach Gildemeister & Hofmanns Buche „Die ätherischen Öle“ (S. 545) geben frische Resedablüten durch Destillation mit Dampf ein ätherisches Öl von fester Beschaffenheit und starkem Resedageruch in einer Ausbeute von 0,002 %.

Durch Extraktion von 600 kg frischen Resedablüten in Grasse (Juni 1903) und weitere Reinigung des Rohextraktes mit Alkohol wurde ein dickflüssiges, in Alkohol lösliches Extrakt gewonnen, welches durch den mit extrahierten Farbstoff der Staubgefäße tiefrot gefärbt war und den Resedageruch in großer Natürlichkeit, namentlich in verdünnt alkoholischer Lösung, wiedergab. Eine Destillation dieses Extraktes mit Wasserdampf und Ausätherung des Destillationswassers gab einige Prozente ätherisches Öl, welches, seiner rotgelben Farbe wegen, einer nochmaligen Rektifikation mit Dampf unterworfen wurde. Hierbei wurden ca. 60 % des Gesamtöles direkt (die zuletzt übergehenden Anteile erstarrten kristallinisch) und 40 % als Wasseröl (schwerer als Wasser) durch Ausäthern des Destillationswassers gewonnen. Beide Öle geben vereinigt das ätherische Resedablütenextraktöl in einer Ausbeute von 0,003 % (1000 kg Blüten = 30 g Öl wie Veilchenblüten). Eigenschaften: Gelbes, nicht fluoreszierendes Öl von intensivem Resedageruch, in der Kälte erstarrend (wahrscheinlich

infolge eines Gehaltes an Paraffinen), spez. Gew. 0,961 bei 15°, optische Drehung + 31° 20' bei 17° (100 mm-Rohr), Säurezahl 16, Esterzahl 85. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali färbt sich das Öl tiefrot und entwickelt flüchtige, ammoniakalisch riechende Basen bezw. Ammoniak (Nitrile?). In dem Öl sind ziemlich beträchtliche Mengen Aldehyde enthalten.

Auch das ätherische Resedaextraktöl gehört zu den „teuren“ ätherischen Ölen. Zur Darstellung eines Kilogramms sind allein ca. 33 000 kg Blüten im Werte von 30 000 M. erforderlich. Dementsprechend ist auch das Resedaextrakt sehr kostspielig. Trotzdem ist letzteres infolge seiner enormen Ausgiebigkeit und seiner vollendeten Wiedergabe des Resedaaromas, die von keinem, bis jetzt aus Resedablüten dargestellten Präparat — die sog. Resedapomade einbegriffen — erreicht wird, zur Herstellung feinen Resedaparfüms sehr brauchbar.

Ätherische Rosenblütenextraktöle.

Französisches Rosenblütenextraktöl. Das in gleicher Weise, wie die vorstehend beschriebenen, dargestellte Öl entsprach einer Extraktion von 8000 kg frischen, im Juni 1902 in Grasse geernteten Rosenblüten. Ausbeute: 0,52 % = 520 g aus 1000 kg Blüten. Eigenschaften: Farbe rötlichgelb, Erstarrung 5°—7° (das Öl enthielt natürlich infolge seiner Darstellung aus einem mit Hilfe von Alkohol gereinigten Rosenextrakt nur geringe Mengen der in Alkohol sehr schwer löslichen Rosenparaffine), spez. Gewicht bei 15° 0,967, optische Drehung — 1,55° bei 17° (100 mm-Rohr) Säurezahl 5,5, Esterzahl 4,6 = 1,6 % Ester (auf Geranylacetat berechnet), Acetylzahl 295.

Zur Ermittlung des Gehaltes an primären Alkoholen wurden 20 g des Öles mit 25 g Phtalsäureanhydrid und 25 g Benzol 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Sodalösung durchgeschüttelt,

auf ca. $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnt und so lange ausgeäthert, als noch riechende Bestandteile vom Äther aufgenommen wurden. Aus der so gereinigten Lösung der Phtalate wurden dann die sauren Phtalsäureester der primären Rosenalkohole mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ausgeäthert, mit alkoholischem Kali verseift, und durch Wasserdampfdestillation (Ausäthern des Destillationswassers!) gereinigt. Erhalten 75—80 % primäre Alkohole vom angewandten Öl. Dieselben ließen sich durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf annähernd in 75 % Phenyläthylalkohol und 25 % eines aus Geraniol, Nerol¹⁾ und Citronellol bestehenden Gemisches zerlegen. Der Phenyläthylalkohol geht hierbei in das wäßrige Destillat über und wird demselben nach Zugabe von etwas Natronlauge durch Ausäthern entzogen, die primären Alkohole werden dagegen infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit direkt gewonnen. — Das Öl enthält demnach ca. 20 % aliphatische Terpenalkohole (Geraniol, Nerol, Citronellol) und 60 % Phenyläthylalkohol, also bedeutend mehr aromatischen Alkohol, als das vor einigen Jahren von W. Rojahn und mir²⁾ dargestellte und untersuchte ätherische Extraktöl, welches aus einem, von L. Pillet bezogenen, französischen Rosenextrakt destilliert worden war, und nur 25 % Phenyläthylalkohol enthielt. Das Pilletsche Extrakt scheint daher kein normales Extraktionsprodukt der französischen Rosenblüte gewesen zu sein, was durch den, im deutschen Rosenextraktöl gefundenen ebenfalls hohen Phenyläthylalkoholgehalt (s. unten), wenn auch nur im beschränkten Sinne, bestätigt wird.

Das französische Rosenblütenextraktöl zeichnet sich durch einen eigenartig aromatischen und lieblichen Rosengeruch aus, der vielleicht zum Teil durch das besondere Aroma der südfranzösischen Rose bedingt wird, in der Hauptsache jedoch der Vorzüglichkeit der Extraktionsmethode zuzuschreiben ist. Auch dieses Produkt wird für die Parfümerie noch große Bedeutung erlangen.

¹⁾ Nerol wurde neuerdings auch im Rosenöl nachgewiesen. Vergl. H. v. Soden und W. Treff, Ber. 37, Heft 5 (1904).

²⁾ Ber. 33, 3065 (1900).

Deutsches Rosenblütenextraktöl. Zum Vergleich mit dem französischen Produkt, und um die bis jetzt noch nicht bekannten Eigenschaften des deutschen Extraktöles¹⁾ kennen zu lernen, wurden versuchsweise 45 kg frische Rosenblüten, welche aus den Plantagen des Herrn Amtrats Schele (Königl. Preuß. Domäne Schladebach bei Merseburg) stammten, extrahiert und auf ätherisches Extraktöl verarbeitet. Ausbeute: 1,07%. Eigenschaften: Goldgelbes Öl, Erstarrung 12° (beginnende Kristallisierung schon bei 18°), spez. Gew. bei 19° 0,984, optische Drehung bei 17° + 0°9', Säurezahl 3, Esterzahl 4 = 1,40% Ester (auf Geranylacetat berechnet). Acetylzahl 313,50. Gehalt an Phenyläthylalkohol ca. 75%, an primären aliphatischen Terpenalkoholen 15%. Das deutsche Öl enthält also noch mehr Phenyläthylalkohol wie französisches. Es gibt den Duft der in der hiesigen Gegend kultivierten Rose sehr naturgetreu wieder und dürfte ebenfalls einer praktischen Verwendung fähig sein.

Ätherisches Jasminblütenextraktöl.

Die Jasminblütenenernte dauert in Grasse von Juli bis Oktober. Aus einem, in der ersten Hälfte der Ernte von 2000 kg frischen Jasminblüten gewonnenen Rohextrakt wurde durch bekannte Reinigung ein alkohollösliches Extrakt dargestellt. — Eine größere Probe des letzteren gab beim Destillieren mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillats das ätherische Jasminblütenextraktöl. Die Ausbeute betrug 0,077% der angewandten Jasminblüten, gleich 770 g Öl aus 1000 kg Blüten. Das ätherische Jasminextraktöl ist von rötlichgelber Farbe und besitzt einen wesentlich natürlicheren und feineren Jasmin-

¹⁾ Vergl. H. Walbaum, Ber. 33, 2301 (1900).

geruch, als das ätherische Jasminpomadenöl¹⁾. Eigenschaften des Öles: Spez. Gew. bei 15° 0,9955, optische Drehung -1° (100 mm-Rohr), Säurezahl 2,5, Esterzahl 190 = 51 % Ester auf Benzylacetat berechnet. Aus einem anderen Extrakt, welches aus ca. 1800 kg Jasminblüten in der zweiten Hälfte der Ernte gewonnen war, wurde ein ätherisches Extraktöl von etwas anderen Eigenschaften erhalten: Spez. Gew. bei 15° 0,967, optische Drehung schwach links (nicht genau bestimmbar), Säurezahl 3,5, Esterzahl 161,50 = 43,3 % Benzylacetat. Ausbeute 718 g ätherisches Extraktöl aus 1000 kg Blüten.

Das ätherische Jasminextraktöl zeigte eine, auch in alkoholischer Lösung sichtbare, schwach bläuliche Fluoreszenz. Ferner enthielt das Öl relativ reichliche Mengen Indol. Zum Nachweis des letzteren wurden 5—10 Tropfen des Öles mit einer gesättigten, benzolischen Pikrinsäurelösung auf einem Uhrglas versetzt. Die Mischung färbte sich gelbrot, und nach wenigen Minuten kristallisierten ziegelrote Nadelchen von Indolpikrat aus, welche durch häufiges Schütteln mit Petroläther gereinigt und mit warmer Sodalösung zersetzt wurden, wobei sich der Geruch nach Indol und pyridinartigen Basen bemerkbar machte. Beim Ausschütteln der Sodalösung mit Petroläther und freiwilligen Verdunsten des letzteren blieb Indol in kleinen weißen Kriställchen zurück.

Durch Fraktionieren des ätherischen Jasminextraktöles im Vakuum wurde ferner eine bei 100°—120° (5 mm Druck) siedende Fraktion erhalten, die in alkoholischer Lösung stark fluoreszierte (was auf die Gegenwart von Anthranilsäuremethylester hindeutet), und welche, mit Pikrinsäure behandelt, eine sehr reichliche Menge Indolpikrat ausschied.

Auf Grund dieser mit einem umfangreichen Material gewonnenen Resultate, welche überdies durch weitere Untersuchung einiger in der Fabrik von Schmöller & Bompard versuchsweise dargestellten Jasminextrakte (Herbst 1902) bestätigt wurden, erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß das

¹⁾ A. Hesse und Fr. Müller, Ber. 32, 567 (1899).

Indol ein normaler Bestandteil der lebenden Jasminblüte ist.

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen, welche A. Hesse bei seinen eingehenden, in einer Reihe von Veröffentlichungen¹⁾ niedergelegten Untersuchungen des Jasminblütenriechstoffes gefunden hat, so findet man einige bemerkenswerte Unterschiede. Dieser Forscher hat bei verschiedenen Destillationen, die sowohl mit frischen, wie mit gelagerten Jasminblüten²⁾ und mit zur Darstellung von Jasminpomade (durch Enfleurage) bereits benutzt gewesenen „Abfallblüten“ (l. c.) angestellt worden waren, indolfreie Öle erhalten. Ebenso zeigten dessen Untersuchungen verschiedener Jasminblütenextrakte und besonders des „Jasmin pur“ von L. Pillet³⁾, daß die daraus destillierten ätherischen Öle im besten Falle nur minimale Mengen Indol enthielten⁴⁾, im Gegensatz zu dem indolreichen, durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminpomadenöl. Hieraus hat A. Hesse die Hypothese abgeleitet, daß Indol nicht primär in der Jasminblüte enthalten, sondern entweder ein Zersetzungsprodukt des Pflanzeneiweißes, oder nur ein Bestandteil des von den Blüten ausgeatmeten Riechstoffes sei. — Leider bin ich gegenwärtig nicht imstande, eine befriedigende Erklärung für die Ursache dieser sich widersprechenden Beobachtungen über das Indolvorkommen in der Jasminblüte zu geben. Möglich ist es ja, daß es Jasminblüten gibt, in denen infolge von noch unbekanntem Ursachen, die vielleicht mit klimatischen Einflüssen und Bodenverhältnissen zusammenhängen, die Indolbildung eine sehr geringe ist, und daß solche Blüten früher zu den Hesseschen Untersuchungen gedient haben.

Auffallend ist ferner der hohe Gehalt von durchschnittlich 750 g ätherischem Öl in 1000 kg Jasminblüten, welcher die

¹⁾ Ber. **32**, 565, 765, 2611 (1899); **33**, 1585 (1900); **34**, 291, 2916 (1901).

²⁾ Ber. **34**, 2922 u. 2925 (1901).

³⁾ Ber. **33**, 1587 (1900).

⁴⁾ Ich verweise auf eine demnächst erscheinende Abhandlung von A. Hesse in den „Berichten“, welche weiteres Beweismaterial beibringt.

früher von Hesse¹⁾ sowohl direkt ermittelte, wie aus dem Pilletschen „Jasmin pur“ berechnete Ausbeute von nur ca. 200 g weit übertrifft. Dementsprechend würde sich das damals aufgestellte Verhältnis des ursprünglich in der Blüte vorhandenen Öles zu dem durch Enfleurage mehr produzierten Öl recht wesentlich zu Ungunsten des letzteren verschieben, was zwar den Wert dieses originellen Verfahrens nicht aufzuheben, aber doch zu verringern imstande ist.

Es wird nun von wissenschaftlichem und praktischem Interesse sein, eine weitere vergleichende Untersuchung der Zusammensetzung des ätherischen Jasminextraktöles und ätherischen Jasminpomadenöles anzustellen, um genauer zu ermitteln, welche Riechstoffe es besonders sind, die während der Enfleurage von der Jasminblüte weiter produziert werden. Die Verschiedenheit beider Öle kommt außer im Geruch auch schon in den physikalischen Konstanten zum Ausdruck: so dreht z. B. das Pomadenöl rechts, das Extraktöl dagegen links. — Eine derartige Untersuchung ist seit einiger Zeit im Laboratorium von Heine & Co., wo auch bekanntlich sämtliche Jasminuntersuchungen Hesses ausgeführt worden sind, im Gange und hoffe ich darüber später Mitteilung machen zu können.

Ätherisches Cassieblütenextraktöl.

Auch von diesem Öle sind die Eigenschaften noch nicht bestimmt. Das in üblicher Weise aus einem mit Alkohol gereinigten Cassie-Extrakt, welches in den Monaten Oktober bis Dezember 1903 aus 1000 kg frischen Cassieblüten (*Acacia Farnesiana Willd.*) dargestellt worden war, gewonnene

¹⁾ Ber. 34, 2928 (1901). Hesse hat inzwischen auch selbst höhere Ölausbeuten bei seinen Versuchsextraktionen erhalten.

und nochmals rektifizierte Öl war in seiner äußeren Beschaffenheit dem Rosenöl sehr ähnlich. Es schied bei 21° kleine, flache Nadeln von Paraffin (?) aus und war bei 18° bis 19° völlig erstarrt. Es fluoresziert nicht in alkoholischer Lösung. Spez. Gewicht 1,040 bei 27° optische Drehung $-0^{\circ} 40'$ bei 25° (100 mm-Rohr), Säurezahl 42,50 (auf Salicylsäure berechnet = 10,3 %) Esterzahl 114 = 30,9 % Ester, auf Salicylsäuremethylester berechnet. 1000 kg Blüten gaben 840 g ätherisches Öl, welches den eigentümlichen Geruch der Cassieblüte in hohem Maße besaß.

Die Natur der meisten, in der Cassieblüte von *Acacia Farnesiana Willd.* vorkommenden Riechstoffe ist bereits durch eine eingehende Bearbeitung des aus einer indischen Cassiepomade isolierten ätherischen Öles seitens Walbaum¹⁾ festgestellt worden. In demselben wurden gefunden: Benzaldehyd, Salicylsäure und deren Methylester, Benzylalkohol, Decylaldehyd und ein veilchenartig riechendes Keton. Weitere Bestandteile²⁾ des Öles sind Cuminaldehyd und wahrscheinlich Linalool und Geraniol.

Schließlich wurde in dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer noch ein auch im Moschuskörneröl und Lindenblütenöl vorkommender Sesquiterpenalkohol „Farnesol“³⁾ aufgefunden.

Hiermit sind jedoch die in dem Öle vorhandenen Riechstoffe nicht erschöpft. Es sind vielmehr noch einige Bestandteile desselben unbekannt, die ebenfalls für das Zustandekommen des Cassiegeruchs von Bedeutung sind.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 249 (1903).

²⁾ Geschäftsbericht von Schimmel & Co., April 1903, S. 16.

³⁾ D.R.P. Nr. 149603.

Außer diesen, für die Darstellung der vorstehend beschriebenen Blütenöle notwendigen Extrakten werden in Grasse noch andere, seltener in der Parfümerie gebräuchliche, hergestellt. Ich werde bemüht sein, die in denselben enthaltenen ätherischen Öle ebenfalls zu isolieren und hoffe, gelegentlich darüber berichten zu können.

Leipzig, den 7. März 1904, Chemisches Laboratorium
von Heine & Co.
