Ueber Orangenblüthenöl I;

von

Albert Hesse und Otto Zeitschel.

Bei der Mittheilung der Studien über die Bildung und Entwicklung des Jasminblüthenöls¹⁾ machte der eine von uns die Angabe²⁾, dass auch analoge, vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen, zur Gewinnung des Riechstoffs der Orangenblüthe dienenden Verfahren angestellt werden sollten, um einerseits über den relativen Werth der bisher üblichen Verfahren ein Urtheil zu gewinnen, andererseits die von Passy aufgestellte Theorie³⁾ zu prüfen. Nach der Ansicht von Passy zerfallen die zur Riechstoffgewinnung angebauten Blüten in zwei Kategorien: die eine Blütenart enthält kein ätherisches Oel, producirt aber, solange sie lebt, grosse Mengen Riechstoff (Beispiel: Jasmin und Tuberosen); die andere Kategorie enthält reichliche Mengen Riechstoff in Oelzellen abgelagert (Beispiel: Rosen und Orangenblüthen).

Durch die Untersuchungen über das Jasminblüthenöl⁴⁾ wurden die Ansichten Passy's über die erste Kategorie insofern bestätigt, als die abgepflückte Blüthe, solange sie lebt, sehr grosse Mengen Oel producirt. Die Behauptung, dass die Jasminblüthen kein ätherisches Oel enthalten, wurde dahin berichtigt, dass kleine Mengen Oel in den Blüten sehr wohl enthalten sind. Dieses Oel wurde aber bei der Destillation mit Dampf bisher nicht beobachtet, weil man übersah, dass das Destillationswasser den allergrössten Theil des destillirten Oeles enthält.⁵⁾ Das praktische Resultat dieser Untersuchungen war, dass nur das dieser Eigenart der Jasminblüthen angepasste Verfahren der Enfleurage eine rationelle Ausnutzung der kostbaren Blüten gestattet.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Orangen-

¹⁾ A. Hesse, Ber. 33, 1585 (1901). ²⁾ Das. S. 1591.

³⁾ Compt. rend. 124, 783; Chem. Centralbl. 1897, I, 1028.

⁴⁾ A. Hesse, Ber. 33, 1585 (1900) u. 34, 291 (1901).

⁵⁾ A. Hesse, „Ueber äther. Jasminblüthenöl VI“, Berichte, Ferienheft vom Sept. 1901.

blüthe, bei welcher der hohe Oelgehalt schon an den mit blossen Auge erkennbaren Oelzellen ersichtlich ist. Bei objectiver Beurtheilung der Verhältnisse ist daher voranzusehen und wird durch die untenstehenden Resultate bestätigt, dass alle Verfahren, welche zur Gewinnung der in den Oelzellen abgelagerten Riechstoffe angewandt werden, bei den Orangenblüthen praktisch vergleichbare Resultate geben, wenn die Verfahren nur rationell ausgeführt werden.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Untersuchungen übergehen, theilen wir zunächst mit, wie die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Rohöle, welche je nach der Gewinnungsart mehr oder weniger harzige und nichtflüchtige, geruchlose Bestandtheile der Blüthe enthalten, in gleichmässiger Weise behandelt wurden, um vergleichbare Oele zu erhalten. Die Rohöle wurden zur Entfernung von „nicht-ätherischen“, d. h. mit Dampf nicht flüchtigen Antheilen (Harzen, Paraffinen etc.) einer Rectification mit Wasserdampf unterworfen. Das hierbei auf dem Destillationswasser schwimmende, als „abgehobenes“ bezeichnete Oel wurde sorgfältigst vom Wasser getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das in den Destillationswässern gelöste und suspendirte „Wasseröl“ wurde durch Aussalzen und erschöpfendes Ausäthern als ätherische Lösung erhalten. Diese wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade so weit wie möglich abdestillirt und die letzten Spuren desselben im Vacuum bei 40° unter Durchleiten von Luft mittelst einer Capillare entfernt.

Im relativen Verhältnisse gemischt, ergeben abgehobenes Oel und Wasseröl zusammen das rectificirte „Mischöl“ des betreffenden Rohproduktes. Von diesen Oelen wurden die physikalischen Eigenschaften und ausser der Verseifungszahl auch der Anthranilsäuremethylestergehalt nach der früher¹⁾ beschriebenen Methode ermittelt.

¹⁾ Ber. 34, 297 (1900). Bei mehrfacher Anwendung dieses Verfahrens, insbesondere auch bei grösseren Oelmengen, hat es sich herausgestellt, dass das Anthranilsäuremethylestersulfat, zumal bei Gegenwart harziger Substanzen, welche beim Fällen des Niederschlages mit ausgefällt werden, partiell dissociirt. Es empfiehlt sich daher, die Lösung des Anthranilsäuremethylestersulfats nicht, wie früher angegeben, zu filtriren, da sonst ein Verlust an Anthranilsäuremethylester eintreten

Die in der Riechstoff-Industrie allgemein und auch bei den Orangenblüthen in vorwiegendem Maasse angewandte Gewinnungsmethode ist die

Destillation

mit Dampf oder in primitiver Weise mit Wasser unter Heizung mit freiem Feuer. Die hierbei erhaltenen, sehr wichtigen Handelsprodukte sind: Neroliöl (Orangenblüthenöl) und Orangenblüthenwasser (Aqua Naphae).

Obwohl gerade das letztere nach Ansicht aller Fachleute den Geruch der Orangenblüthe weit besser wiedergiebt als das Neroliöl, scheint das Wasser bis jetzt einer Untersuchung auf seinen Gehalt an Oel nicht unterzogen worden zu sein.

Um positive Daten über den Oelgehalt der Orangenblüthen und über etwaige Veränderungen des Oelgehaltes und der Eigenschaften des Oeles beim Lagern der Blüthen feststellen zu können, wurden im Mai 1900 in der Fabrik der Firma Pillet Frères in Grasse im Auftrage der Firma Heine & Co. sowohl frische Orangenblüthen, als auch solche, welche 24 Stunden lang gelagert hatten, destillirt. Diese Destillationsversuche ergaben das Resultat, dass ungefähr der dritte Theil des in den Orangenblüthen enthaltenen Riechstoffes, und zwar die geruchlich werthvollsten Bestandtheile in das Orangenwasser übergehen und diesem seinen specifischen Orangenblüthengeruch ertheilen. Zur richtigen Beurtheilung der Ergebnisse der Destillation der Orangenblüthen im Vergleich mit den Resultaten der anderen Verfahren muss daher sowohl das Neroliöl, als auch das in den Wässern gelöste Oel beachtet werden.

Diese Destillationsresultate sind, bezogen auf je 1000 Kgrm. Blüthen, in der untenstehenden Tabelle I zusammengestellt, woselbst auch die Eigenschaften der erhaltenen Oele angegeben

kann, und somit die Titration und Verseifung nicht übereinstimmende Resultate ergeben. Wird in einem solchen Falle der Sulfatniederschlag vom Wasser nicht völlig gelöst, so bringt man die ungelösten, meist harzigen Antheile durch Zusatz von etwas Alkohol in Lösung, bezw. Suspension. Mit der wässrig-alkoholischen Lösung oder einem aliquoten Theile derselben (vgl. a. a. O.) wird alsdann die Titration und Verseifung vorgenommen.

sind. Zur richtigen Beurtheilung der Ausbeute bei der Destillation müssen, obiger Darlegung entsprechend, die in der Rubrik Neroliöl (A) angegebenen Mengen von ca. 800 Grm. aus 1000 Kgrm. Blüten zu den in den Rubriken B und C angegebenen Mengen der Wasseröle addirt werden, um die richtigen, mit den übrigen Zahlen vergleichbaren Daten zu erhalten.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des Orangenblüthenriechstoffes ist die

Maceration,

welche darin besteht, dass die Orangenblüthen mit 60°–70° heissem Fett extrahirt werden. Der auf diesem Wege gewonnene Riechstoff kommt in Form der sogenannten „Pomaden“ in den Handel. Für unsere Untersuchung wurden aus 510 Kgrm. Blüten ca. 50 Kgrm. Orangenpomade ohne jeden anderen Zusatz bereitet. Aus diesen 50 Kgrm. Pomade wurde das ätherische Oel in der früher angegebenen Weise¹⁾ isolirt. Ausbeute und Eigenschaften des aus Orangenpomade gewonnenen Oeles sind in der untenstehenden Tabelle unter der Rubrik E angegeben.

Die mit Fett behandelten, abgepressten Blüten werden meistens als Dünger benutzt. Da zu vermuthen war, dass durch die Behandlung mit warmem Fett nicht alle Oelzellen gesprengt waren, wurden ca. 200 Kgrm. dieser Presskuchen mit Dampf destillirt und dabei 95 Grm. eines geruchlich dem Neroliöl sehr ähnlichen Oeles und durch Extraction der 250 Kgrm. Destillationswasser noch 90 Grm. eines intensiv riechenden Wasseröles gewonnen. Leider stehen uns momentan noch nicht genaue Angaben zu Gebote, auf wie viel Kgrm. frischer Blüten die von uns erhaltene Oelmenge zu beziehen ist. Durch Auspressen des Zellsaftes wird das Gewicht der Blüten stark vermindert, und ausserdem wurden die primär gewonnenen Destillationswässer behufs Concentrirung einer nochmaligen Destillation unterworfen. Es werden über diesen Punkt bei der Orangenernte im Mai 1902 genaue Untersuchungen angestellt werden, und hoffen wir, darüber später

¹⁾ A. Hesse, Ber. 32, 565, 765 (1899).

berichten zu können. Jedenfalls steht aber fest, dass die Presskuchen der Orangenpomadenfabrikation noch reichliche Mengen des werthvollen Riechstoffes enthalten. Eigenschaften u. s. w. vgl. Tabelle I, Rubrik E.

An Stelle der ziemlich umständlichen Maceration der Orangenblüthen mit Fett wird neuerdings vielfach die

Extraction

der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln, insbesondere mit Petroläther vorgenommen, und dabei werden sehr gute Resultate erhalten. Zu unserer Untersuchung stand uns ein von Hrn. Pillet mit allen Garantien für die Reinheit geliefertes Präparat „parfum pur des orangers“ zur Verfügung. Die Angaben des Hrn. Pillet über die Ausbeute u. s. w. gestatten die untenstehenden Berechnungen. Das Handelsprodukt, der primäre Extract der Orangenblüthen, enthielt ca. 50 % nicht-flüchtige, geruchlose Substanzen (Paraffine, Pflanzenwache u. s. w.). Ueber Eigenschaften des aus dem „orange pur“ gewonnenen ätherischen Oeles vgl. untenstehende Tabelle I unter Rubrik D.

Die bisher besprochenen Verfahren sind die in der Praxis im Allgemeinen üblichen. Um aber auch das Verhalten der Orangenblüthen bei der mit kaltem Fett vorgenommenen

Enfleurage

zu untersuchen, wurden 96 Kgrm. Blüthen der „enfleurage à froid“ unterworfen, wobei im Ganzen 8,5 Grm. Oel erhalten wurden. Eigenschaften vgl. Tabelle I, Rubrik G.

Bezüglich der in der Tabelle I zusammengestellten

Eigenschaften der verschiedenen Oele

sei noch Folgendes bemerkt. Aus der in Rubrik 7 angegebenen Verseifungszahl wurde der Estergehalt sowohl auf Linalylacetat (Rubrik 8), als auf Anthranilsäuremethylester (Rubrik 9), den einzigen bisher bekannt gewordenen Estern des Orangenblüthenöles, berechnet. In Rubrik 10 ist der direct ermittelte Gehalt der Oele an Anthranilsäuremethylester (siehe oben) angegeben.

Tabelle I.

Gewinnungsart des Oeles			Ausbeute a. 1000 Kg. Grm. Blüten	Spec. Gew. bei 15°	α_D	Versäufungszahl	berechnet auf Linalylacetat %	ber. auf An- thranilsäure- methylester %	Geh. an An- thranilsäure- methylester %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Destillation	A Neroliöl	—	ca. 800	0,875	+ 4° 40'	38,8	13,6	10,5	0,61
	B								
	Wasseröl	abgeh. Oel	233	0,948	+ 2° 07'	67,2	23,5	18,1	—
	aus frisch.	Wasseröl	133	0,963	+ 1° 47'	81,2	28,4	21,9	—
	Blüten	Mischöl	366	0,950	+ 2° 00'	72,0	25,2	19,4	16,0
	C								
	Wasseröl	abgeh. Oel	276	0,912	+ 1° 20'	41,7	14,6	11,3	—
II. Ex- traction	aus gela- gerten Bl.	Wasseröl	194	0,968	+ 2° 30'	82,9	29,0	22,3	—
		Mischöl	470	0,933	+ 1° 30'	60,2	21,1	16,3	11,1
III. Maceration	D								
	Aether. Oel	abgeh. Oel	396	0,891	—	44,8	15,7	12,1	—
	aus Orange	Wasseröl	215	0,933	—	84,0	29,4	22,7	—
IV. En- fleurage	pur.	Mischöl	611	0,907	—	55,2	19,3	14,9	7,6
	E								
III. Maceration	Aether. Oel aus Pomaden	Mischöl	388	0,913	— 5° 00'	78,1	27,3	21,8	9,2
	F								
	Oel aus Press- kuchen	abgeh. Oel	—	0,882	+ 3° 40'	71,8	25,2	19,4	0,35
IV. En- fleurage		Wasseröl	—	0,930	+ 2° 00'	42,0	14,7	11,3	8,85
	G								
IV. En- fleurage	Enfleurage-Oel	Mischöl	89	0,909	+ 8° 34'	58,2	20,4	15,7	5,2

Die in der Tabelle I mitgetheilten Resultate ergeben bezüglich der

Quantität der Ausbeute,

dass von den bisher üblichen Verfahren die Destillation die rationellste Methode zur Gewinnung des Riechstoffes der

Orangenblüthe ist. Bei der Destillation werden rund 1200 Grm. Oel erhalten, von denen rund 400 Grm. in das Orangenwasser übergehen. Die nächstbeste Methode, die Extraction, giebt die Hälfte, die Maceration nur ca. $\frac{1}{3}$ und die Enfleurage nur ca. den 15. Theil des durch Destillation gewonnenen Riechstoffes. Wie die Untersuchungen ergeben haben, kann man aber aus den mit Fett bereits behandelten Blüten noch erhebliche Mengen Oel isoliren. Wenn wir auch noch nicht in der Lage sind, genaue Daten anzugeben, so muss man doch annehmen, dass das gesammte, vom Fett nicht aufgenommene Oel in diesen Rückständen noch enthalten sein muss und im Wesentlichen bei rationeller Arbeit daraus gewonnen wird.¹⁾

Zur Beurtheilung der verschiedenen Verfahren zur Gewinnung des Orangeblüthenriechstoffes kommt jedoch die quantitative Ausbeute allein nicht in Betracht, man muss auch den Geruchswerth der einzelnen Produkte beachten. Die alleinige Beachtung der qualitativen Eigenschaften der durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Produkte hat aber mangels exacter Untersuchungen zu den mannigfachsten Täuschungen bei der Beurtheilung der verschiedenen Verfahren geführt. Nach unseren Untersuchungsergebnissen müssen wir die Destillation, Maceration und Extraction als im Wesentlichen zu denselben Resultaten führend bezeichnen, vorausgesetzt aber, dass man alle sich ergebenden Neben- und Abfallprodukte gleichfalls in rationeller Weise verarbeitet. Vermischt man Haupt- und Nebenprodukte mit einander, d. h. Neroliöl mit dem Orangenwasséröl, das Oel der Pomaden mit dem Oel der Pressrückstände, so erhält man in dieser Vereinigung erst den wahren Geruch der Orangenblüthe und zwar auf beiden Wegen im Wesentlichen gleichwerthige Produkte.

Die Enfleurage aber ergibt so untergeordnete Resultate, dass eine Anwendung dieser kostspieligen Methode bei der Orangenblüthe nicht rationell zu nennen ist. Die Erfahrungen in der Praxis bestätigen dieses Resultat; denn durch

¹⁾ Die Verwerthung dieser Abfallblüthen ist Gegenstand mehrerer Patentanmeldungen der Firma Heine & Co.

„enfleurage à froid“ werden nur sehr geringe Mengen Orangenpomaden für bestimmte Zwecke fabricirt.

Vergleicht man aber die Ergebnisse der vergleichenden Studien der zur Verarbeitung der Orangenblüthen dienenden Verfahren mit den Untersuchungen über die Bildung des Riechstoffes bei der Jasminblüthe¹⁾, so ergibt sich wohl für jeden objectiven Beurtheiler, dass bei der practischen Anwendung der einzelnen Gewinnungsverfahren der Verschiedenartigkeit der Blüthen Rechnung getragen werden muss, und dass ein Verfahren, welches bei der einen Blüthe gute Resultate giebt, nicht ohne Weiteres auf eine andere Blüthe übertragen werden kann.

Beide Untersuchungen haben den Beweis von der principiellen Verschiedenheit der Enfleurage von den übrigen Verfahren geliefert: Während durch Destillation, Maceration und Extraction bei rationeller Ausführung die in Oelzellen abgelagerten Riechstoffe der Orangenblüthe im Wesentlichen gewonnen werden können, liefert die Enfleurage nur wenig dieses Oeles, weil die Blüthen nur mit einem kleinen Theil ihrer Oberfläche mit kaltem Fett in Berührung stehen, und weil die Oelzellen bei der Enfleurage nicht gesprengt werden. Bei den Jasminblüthen aber, welche den Riechstoff nicht ablagern, sondern im Wesentlichen ausathmen, kann nur die Enfleuragemethode zu einem rationellen Resultate führen.

An diejenigen Riechstoff-Fabrikanten, welche den Unterschied dieser Verfahren nicht anerkennen wollen und glauben, dass man das Enfleurageverfahren ohne Weiteres mit der Maceration oder Extraction vergleichen²⁾, oder jenes complicirtere Verfahren durch diese einfacheren ersetzen kann, richtet Passy³⁾ in einem Vortrage, in welchem er seine Theorie darlegt, folgende Worte, welche recht deutlich den principiellen Unterschied der Enfleurage von den übrigen Verfahren illustriren:

„Qu'est-ce que chacune de ces fleurs (Jasmin und Tuberosen), sinon une petite usine dont on se borne à recueillir les produits?

¹⁾ A. Hesse, Ber. 33, 1585 (1900); 34, 291 und Ferienheft vom September 1901.

²⁾ Vgl. auch E. Erdmann, Ber. 34, 2281 (1901).

³⁾ Revue scientifique (4) 7, 583 (1897).

Et que penser de cette chimie qui n'a rien de plus pressé que de plonger cette fleur dans un liquide destructif qui la tue et arrête pour toujours son activité créatrice; ne vous fait-elle pas penser à cet homme trop pressé qui, non content de l'oeuf que sa poule pondait tous les jours, lui ouvrait le ventre pour prendre les autres et tua ainsi la poule aux oeufs d'or."

Wir haben oben unsere Ansichten über die Erscheinungen bei der

' Destillation der Orangenblüthe

dargelegt. Einen von diesen Ansichten durchaus abweichenden Standpunkt nehmen Jeancard und Satie¹⁾ wohl mit der Mehrzahl der in der Riechstoffindustrie thätigen Fachgenossen ein. Die genannten Forscher haben Studien angestellt, um zu erklären, weshalb bei der Destillation der Orangenblüthe andere Resultate erhalten werden, als bei der Darstellung der Orangenpomaden. Von der Annahme ausgehend, dass dieser Unterschied in einer bei der Destillation eintretenden Verseifung der Ester begründet liege, vergleichen Jeancard und Satie den Estergehalt des Neroliöles mit einem Extract aus Orangenblüthenvaselin mit einem spec. Gew. von 0,9220 bei 20° und einem Estergehalt von 23,97 %. Wir können der Ansicht von Jeancard und Satie (a. a. O. S. 608) nicht beipflichten, dass dieser Extract als das normale ätherische Oel der Orangenblüthen zu betrachten sei, da er, wie sich u. A. auch aus der angegebenen Ausbeute (1 %) ergibt, ebenso wie der von Jeancard und Satie in analoger Weise gewonnene Jasminextract²⁾ noch Vaseline und nicht flüchtige Extractionsprodukte enthält. Aus diesem Extract muss das wirkliche ätherische Oel erst durch Entfernung des Vaselins und der nicht flüchtigen, geruchlosen Extractstoffe isolirt werden.

Wir können auch die Ansicht von Jeancard und Satie nicht theilen, dass man aus dem Säuregehalt der Destillations-

¹⁾ Bull. soc. chim. (3) 23, 605 (1900); vgl. Chem. Centralbl. 1900, II, 377.

²⁾ Vgl. A. Hesse, Ber. 34, 292 (1901).

wässer die Menge des bei der Destillation verseiften Essigesters berechnen kann. Denn die Destillationswässer enthalten ausser freier Essigsäure noch hochmolekulare Fettsäuren und Phenole, welche bei der Titration ebenfalls titriert werden.

Sehr wahrscheinlich findet bei der Destillation der Orangenblüthen eine geringe Spaltung von Estern statt. Um einige Anhaltspunkte darüber zu haben, inwieweit dieser Factor bei der Beurtheilung der Destillation in Rechnung zu setzen ist, haben wir die verseifende Wirkung des siedenden Wassers auf die beiden, bisher in der Orangenblüthe nachgewiesenen reinen Ester, Linalylacetat und Anthranilsäuremethylester, studirt. Wir bemerken ausdrücklich, dass die Versuchsbedingungen mit den Verhältnissen bei der Destillation der Orangenblüthe nicht identisch sein können, weil man nicht weiss, wie lange die einzelnen Theilchen des Orangenblüthenöls bei der Destillation dem Dampf ausgesetzt sind. Die erhaltenen Resultate sind daher nicht ohne Weiteres auf die Destillationsergebnisse übertragbar. Immerhin geben sie einen gewissen Anhalt.

Um mit reinem Linalylacetat Verseifungsversuche anstellen zu können, mussten wir dieses erst darstellen. Denn für die in der Literatur als Linalylacetat beschriebenen, aus natürlichen Oelen gewonnenen Produkte ist der Beweis nicht erbracht, dass sie reines Linalylacetat sind, und das durch Kochen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhältliche, künstliche Acetat ist, nach den Untersuchungen von Stephan¹⁾ ein Gemisch von Linalool, Linalylacetat, Geranylacetat und Terpinylacetat.

Zur

Darstellung von reinem Linalylacetat

verfuhren wir in der von Tiemann²⁾ angegebenen Weise. Die durch Fractioniren einer grösseren Menge Linalool erhaltene Mittelfraction (403 Grm. vom Siedep. 198,5°--199,5° bei 757 Mm., $D_{15}^{15} = 0,872$ und $\alpha_D = -14^{\circ}40'$) wurde im Vacuum bei ca. 100° mit Natriumdraht so lange behandelt, als er noch glatt in

¹⁾ Dies. Journ. [2] 58, 109; 60, 244; Chem. Centralbl. 1898, II, 822; 1899, II, 667.

²⁾ Ber. 31, 839 (1899).

Lösung ging. Verbrauch: 38 Grm. Natrium (Theorie 60 Grm.). Das bei der Destillation im Vacuum bis ca. 200° übergehende Destillat erwies sich in der Hauptsache als Linalool, welches durch Linaloolen verunreinigt war. Es wurde abermals mit Natrium behandelt. Verbrauch 22 Grm. Abdestillirt wurden: 50 Grm. Oel mit dem spec. Gew. 0,835 bei 15° , $\alpha_D = -6^{\circ}00'$. Der Kolbenrückstand, 390 Grm., bestand aus einer zähflüssigen, sehr hygroscopischen, rothbraunen Masse, die unter keinen Umständen fest werden wollte. 30 Grm. dieses syruösen Natriumlinaloolates wurden zur Constatirung, dass bei der Einwirkung des Natriums keine Aenderung des Linalools stattgefunden hatte, mit Eisstückchen zersetzt. Das abgehobene Oel, 25 Grm., welches durch Abblasen mit Dampf gereinigt wurde, zeigte im trockenen Zustande folgende Eigenschaften: $D_{15}^{15} = 0,870$, $\alpha_D = -15,50'$, Siedep.: 198° — 199° bei 760 Mm. Das Linalool war also durch Ueberführung in das Linaloolat nicht wesentlich verändert worden.

350 Grm. des rohen Natriumlinaloolates wurden in der gleichen Menge trockenen Aethers gelöst und unter Eiskühlung und stetem Rühren 300 Grm. Essigsäureanhydrid (1,5 fache theoretische Menge) langsam zugegeben, wobei gallertartige Fällung (CH_3COONa ?) eintrat. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunde wurde mit Eiswasser zersetzt, und das überschüssige Anhydrid mit Ammoniak entfernt. Das ätherfreie, neutrale Acetat (370 Grm.) zeigte die Verseifungszahl 202,6, entsprechend 70 % Linalylacetat. Beim Verseifen dieses Acetates wurde reines Linalool erhalten, es war also ein Gemisch von Linalool mit Linalylacetat.

340 Grm. dieses Acetates wurden Anfangs bei 8 Mm, später, da bei der Destillation keine Essigsäureabspaltung eintrat, bei 25 Mm. Druck einer mehrfachen fractionirten Destillation unterworfen. Die sechste Destillation ergab folgendes Bild: (Siehe Tabelle folgende Seite).

Der Geruch der letzten Fractionen ist bergamottähnlich und viel feiner und frischer, als der des durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhältlichen, durch Geranyl- und Terpinylacetat verunreinigten Produktes. Die letzte Fraction soll bei Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung

Siedepunkt bei 25 Mm.	Gewicht Grm.	Spec. Gew. bei 15°	$[\alpha]_D$	Vers.- Zahl	Estergehalt berechnet auf Linalylacetat
1. 99°—102°	31,1	0,879	—14° 15'	44,4	15,5 %
2. 102°—105°	18,2	0,879	—13° 55'	69,2	24,2 „
3. 105°—108°	22,8	0,884	—12° 40'	112,0	39,2 „
4. 108°—110°	16,8	0,892	—11° 10'	—	—
5. 110°—112°	31,4	0,895	—10° 15'	—	—
6. 112°—113,5°	39,8	0,901	— 9° 00'	—	—
7. 113,5°—114°	40,0	0,907	— 7° 25'	257,6	90,15 „
8. 114,5°—115°	30,7	0,911	— 7° 05'	270,9	94,80 „
9. 115°—116°	54,9	0,913	— 6° 35'	278,9	97,6 „

bei ca. 220°, bei 10 Mm. Druck ging sie bei 96,5°—97° über.¹⁾

Mit diesem so erhaltenen reinen Linalylacetat wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch. 5 Grm. der Fraction 6 wurden mit 100 Grm. destillirtem Wasser 3 Stunden lang am Steigerrohr erhitzt. Bei der darauf folgenden Titration wurden 9,7 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH verbraucht. Es waren also 0,95 Grm. Linalylacetat, d. h. ca. 20 % des angewandten Esters verseift worden.

Wir haben bei dem vorstehenden Versuche absichtlich ungünstige Bedingungen gewählt. Man wird aber nicht annehmen

¹⁾ Zum Vergleich des Siedepunktes des Linalylacetats mit anderen in ätherischen Oelen vorkommenden Alkoholen und Estern geben wir beiläufig die folgenden, genau bestimmten Siedepunkte einiger Verbindungen unter verschiedenem Druck an, da diese Daten bei der fractionirten Destillation von ätherischen Oelen im Vacuum mit Vortheil zum Vergleich dienen können:

	Siedep. bei 762 Mm.	Siedep. bei 25 Mm.	Siedep. bei 10 Mm.
Linalool	198°—199°	98°—98,5°	81°—81,5°
Benzylalkohol	205,5°	107°	89°—89,5°
Benzylacetat	216°	110°—111°	92,5°—93°
Linalylacetat	ca. 220° unter Zersetzung	115°—116°	96,5°—97°

Auffallend ist die ungleichmässige Erniedrigung der Siedepunkte beim Uebergang vom Atmosphärendruck zum verminderten Druck.

dürfen, dass der Dampf bei der Orangenblüthendestillation 3 Stunden lang auf ein und dasselbe Estermolekül einwirkt. Dasselbe wird vielmehr, ist einmal die Oelzelle gesprengt, bei der leichten Flüchtigkeit der vorliegenden Ester rasch in den Kühler entführt und der verseifenden Wirkung des Wasserdampfes entzogen werden.

2. Versuch. 50 Grm. eines Gemisches von Linalool und 25,7% Linalylacetat wurden mit Dampf destillirt; nach der Destillation verbrauchte:

Der Kolbenrückstand:	3,2 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH
Das Destillationswasser:	$\frac{7,0 \quad \text{„} \quad \text{„}}{10,2 \text{ Ccm. KOH.}}$

Auf Linalylacetat berechnet: $10,2 \times 0,098 = 0,9996$ Grm., das sind 7,78% des angewandten Esters verseift. Der Estergehalt des Gemisches ist also um ca. 2% vermindert worden. Das zurückgewonnene Oel (48,7 Grm.) zeigte die Verseifungszahl 68,2, entsprechend 23,9% Linalylacetat, also ein Esterverlust des Gemisches um ca. 1,8%. Bei einem Controlversuch wurde noch weniger Ester verseift.

3. Versuch. Anthranilsäuremethylester ist bei dreistündigem Kochen mit Wasser absolut beständig.

Vorstehende Versuche zeigen, dass eine bei der Destillation des Orangeblüthenöles eintretende Esterspaltung nur auf Kosten des Linalylacetates erfolgen kann, vorausgesetzt, dass im Orangeblüthenöl nicht noch andere Ester enthalten sind. Die wirkliche Esterspaltung kann grösser und kleiner sein, als die oben ermittelte Spaltung von 20% bei dreistündigem Kochen, bezw. 2% Verlust beim Destilliren eines ca. 25% Linalylacetat enthaltenden Gemisches. Es hängt dieses davon ab, wie schnell die Oelzellen gesprengt und der Inhalt mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wird. Nimmt man einen Verlust von 20% des vorhandenen Linalylacetates an, berücksichtigt man ferner die Verseifungszahlen und den wirklich gefundenen Gehalt des gesammten Oeles (Neroliöl und Wasseröl) an Anthranilsäuremethylester, so kann man berechnen, dass das Gemisch von Neroliöl (A) und Wasseröl (B) [Tab. I] ungefähr denselben Estergehalt vor der Destillation gehabt haben muss (ca. 19% berechnet auf Linalylacetat), wie das durch Extraction er-

haltene, rectificirte Mischöl enthält (19,3 %). Dieses Resultat lässt die Vermuthung zu, dass die Extraction der Orangenblüthen und nachfolgende Rectification mit Dampf die Eigenschaften des in der Blüthe befindlichen Oeles am wenigsten verändert. Es würde das die Annahme bestätigen, welche der Eine von uns a. a. O.¹⁾ über die beste Methode zur Isolirung des wirklichen ätherischen Oeles aus den Pflanzentheilen gemacht hat.

Auffallend hoch ist der Estergehalt des aus Orangenpomade gewonnenen Oeles. Der Durchschnittsgehalt einer grösseren Anzahl von Orangenölen aus Orangenpomaden verschiedener Herkunft war 25 % (ber. auf Linalylacetat). Welchen Factoren der hohe Gehalt zuzuschreiben ist, soll untersucht werden.

Die eingehende Erforschung der Zusammensetzung der oben beschriebenen Oele, insbesondere die der Orangenwasseröle, ergibt ganz andere Resultate, als die Untersuchung des anderen Destillationsantheiles, des Neroliöles. Auch die über die Untersuchung des letzteren bisher veröffentlichten Ergebnisse²⁾ bedürfen einer eingehenden Nachprüfung. Wie der hohe Gehalt an Ester vermuthen lässt, war das von Semmler und Tiemann untersuchte Neroliöl wahrscheinlich stark mit Petitsgrainsöl verfälscht.

Wir können vorläufig noch nicht unsere Untersuchungsergebnisse mittheilen, wir hoffen aber bald darauf zurückkommen zu können. Zur vorläufigen Charakterisirung der Orangenwasseröle stellen wir in der folgenden Tabelle II (vgl. S. 259) die Resultate einer zweimaligen

Fractionirung eines Orangenblüthenwasseröles
im Vacuum zusammen. Dieses Oel war durch Extraction eines sog. doppelt concentrirten Orangenblüthenwassers (d. h. 1 Kgrm. Wasser von 2 Kgrm. Blüthen) mit Aether erhalten worden. Das Rohöl hatte das spec. Gew. 0,950 bei 15°, die Verseifungszahl: 100 = 27 % Ester (berechnet auf Anthranil-

¹⁾ Ferienheft der Berichte vom September 1901.

²⁾ Semmler u. Tiemann, Ber. 26, 2711 (1893).

säuremethylester). In der Rubrik 6 ist die Verseifungszahl, und in der Rubrik 7 der aus dieser Zahl berechnete Estergehalt (berechnet auf Anthranilsäuremethylester) mitgetheilt. Wie aus dem in Rubrik 8 angegebenen, direct¹⁾ ermittelten Gehalt an Anthranilsäuremethylester hervorgeht, sind auch in dem Wasseröl noch geringe Mengen anderer Ester enthalten. Auch enthält das Oel eine ziemliche Menge Phenole.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	%	Siedep. bei 5 Mm.	D. ¹⁵	α_D	V. Z.	Anthranilsäureester ber. aus der V. Z. %	gef. %
1.	3,30	60°—65°	0,910	— 3° 50'	16,8	3,70	—
2.	5,10	65°—70°	0,902	— 4° 00'	—	—	—
3.	21,70	70°—72°	0,898	— 1° 50'	8,4	2,27	—
4.	5,40	72°—75°	0,908	+ 0° 40'	—	—	—
5.	6,20	75°—80°	0,928	+ 5° 20'	6,9	1,86	Spuren
6.	4,70	80°—83°	0,950	+ 10° 00'	—	—	1,88
7.	10,70	83°—87°	0,963	+ 11° 30'	23,5	6,34	3,87
8.	2,60	87°—93°	0,975	+ 8°	—	—	15,40
9.	5,90	93°—100°	1,005	+ 3° 50'	123,2	33,23	47,75
10.	6,00	100°—110°	1,075	+ 1° 30'	202,4	68,74	
11.	1,90	110°—120°	—	—	—	—	45,75
12.	2,50	120°—170°	—	—	166,3	44,86	
Rückst.	18,50						
Verlust	5,50						
	100,00						

Aus dem vom Anthranilsäuremethylester befreiten und verseiften Wasseröle konnten wir durch Ueberführen in den Phtalsäureester Geraniol und Phenyläthylalkohol nachweisen und charakterisiren. Die Verseifungslauge enthielt Phenylessigsäure.

Näheres über den Gehalt der Oele an diesen und anderen Verbindungen werden wir in einer späteren Mittheilung bringen. Wir wollen nur noch auf den sehr hohen, bis zu 16 % gehenden

¹⁾ Ber. 34, 296 (1901).

Gehalt der Wasseröle an Anthranilsäuremethylester hinweisen (vgl. Tab. I). Es ergibt sich aus obiger Zusammenstellung, dass das Gesamtöl der Orangeblüthe ca. 5% Anthranilsäuremethylester enthält, während das Neroliöl im Durchschnitt nur ca. 0,6—0,7%¹⁾ aufweist. Es liegt nun sehr nahe, die Schlussfolgerung zu ziehen, dass das Neroliöl sich nur durch den verschiedenen Gehalt an Anthranilsäuremethylester von dem Wasseröl und den übrigen Oelen (Pomadenöl u. s. w.) unterscheidet. Nichts wäre falscher, als dieses. Gewiss ist der Gehalt der Orangenblüthenöle an Anthranilsäuremethylester für den Geruchswerth und -charakter derselben von wesentlicher Bedeutung. Es gehört aber schon die geübte Nase des Fachmannes dazu, um ein Neroliöl vor und nach der vollständigen Entfernung des Anthranilsäuremethylesters zu unterscheiden. Die intensiv riechenden Wasser- und Pomadenöle behalten, wenn der Anthranilsäuremethylester quantitativ entfernt worden ist, noch einen sehr charakteristischen Orangenblüthengeruch.

Die Untersuchung der Wasseröle und Pomadenöle wird durch die Entfernung des gesammten Gehaltes an Anthranilsäuremethylester sehr erleichtert. Der Werth dieser an sich so einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung dieses Esters ist uns bei diesen vergleichenden Studien ganz besonders augenscheinlich gemacht worden. Es ist zu wünschen, dass mehr wie bisher die Arbeit der auf dem Riechstoffgebiete arbeitenden Chemiker darauf gerichtet wird, quantitative Bestimmungsmethoden einzelner Bestandtheile der ätherischen Oele auszuarbeiten. Die Erforschung der Zusammensetzung der natürlichen Riechstoffe wird dadurch ganz bedeutend erleichtert werden.

Leipzig, 29. August 1901, chemisches Laboratorium von Heine & Co.

¹⁾ Vgl. Ber. 34, 297 u. Theulier, Bull. soc. chim. (3) 25, 762 (1901).