

angegeben hat, die Bildung des Benzoylacetylsuperoxyds unter Umständen vollkommen glatt verlaufen.

Was die Erklärung betrifft, die Engler<sup>1)</sup> für die Autoxydation des Benzaldehyds giebt, so halten wir dieselbe zwar nicht für zutreffend, wollen aber auf eine Discussion nicht näher eingehen, weil wir überzeugt sind, dass Engler selber nach Kenntnissnahme der von uns aufgefundenen Thatsachen unserer Theorie beipflichten wird. Dasselbe gilt von den von Bach<sup>2)</sup> und Nef<sup>3)</sup> aufgestellten Hypothesen.

## 253. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl.

### [IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Seit den ersten Untersuchungen über das ätherische Jasminblüthenöl<sup>4)</sup> habe ich nach dem damals beschriebenen Verfahren mit einer grossen Anzahl verschiedener Jasminpomaden aus den letzten Jahren Bestimmungen des Gehaltes derselben an ätherischem Oel, sowie Feststellungen der Eigenschaften und der Zusammensetzung der betreffenden Oele unternommen. Bei den meisten Jasminpomaden der Jahrgänge 1898 und 1899 ergab sich auch wieder die früher (l. c.) gefundene auffallende Gleichmässigkeit der Eigenschaften des isolirten Oeles, welche Gleichmässigkeit auch bei den Oelen der verschiedenen Jahrgänge festgestellt werden konnte.

Die Jasminblüthen werden aber in Südfrankreich nicht nur der »enfleurage à froid« mit Fett unterworfen, sondern man hat auch versucht, auf anderen, einfacheren Wegen den werthvollen Riechstoff der Jasminblüthen zu isoliren.

Das durch Destillation der Jasminblüthe in geringer Ausbeute erhältliche Jasminblüthenöl hat im Handel wenig Verbreitung gefunden. Mehr Interesse haben die an Stelle der Pomaden in den letzten Jahren in den Handel gelangenden sog. »Essences concrètes« erweckt. Diese Producte werden durch Extraction der Blüthen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther etc., und Entfernung des Lösungsmittels gewonnen. Es hinterbleiben dann feste Massen, welche ausser dem Riechstoffe der Blüthen Pflanzenwaxe, Paraffine etc. enthalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1103.

<sup>2)</sup> Moniteur scientifique 1897, 485.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 298, 280.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 565, 765, 2611.

Bei meinen Studien über den Riechstoff der Jasminblüthe habe ich in erster Linie die Jasminpomaden beachtet, weil diese vom technischen Standpunkte aus die interessantesten und wirthschaftlich wichtigsten Jasminproducte sind. Nachdem diese Untersuchungen durch die Ermittlung der den Werth und den Geruchsscharakter der Jasminpomade bedingenden Riechstoffe zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, habe ich inzwischen auch die übrigen im Handel erhältlichen Jasminproducte einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Maassgebend für diese weiteren Studien waren insbesondere folgende Gesichtspunkte: Es war einerseits wünschenswerth, Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werthes dieser Producte zu gewinnen. Andererseits bot aber auch das Studium solcher nach verschiedenen Verfahren aus den Blüthen gewonnenen Riechstoffe grosses wissenschaftliches Interesse, insbesondere für die vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus interessanten Fragen der Bildung und Veränderung des Riechstoffs in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Blüthen.

Von J. Passy<sup>1)</sup> wurde vor einigen Jahren die durch Experimentaluntersuchungen bisher nicht bewiesene Hypothese aufgestellt, dass eine Klasse der Blüthen, welche zur Riechstofffabrication angebaut werden, z. B. Rosen- und Orangen-Blüthen, stets eine grössere Menge fertig gebildeten, ätherischen Oeles aufgespeichert enthalten, während in einer zweiten Klasse von Blüthen, z. B. Jasmin und Tuberose, die Riechstoffe nur in geringer Menge fertig gebildet vorhanden sind; sie werden vielmehr immer neu erzeugt und verflüchtigt.

Ein Beitrag zur Aufklärung dieser Verhältnisse kann erlangt werden, wenn man aus Blüthen beider Klassen die Riechstoffe nach mehreren Verfahren gewinnt und ermittelt, ob bei verschiedenen Verfahren dieselben oder verschiedene Mengen ätherischen Oeles erhalten werden. Denn wenn man Blüthen mit Wasserdampf destillirt, oder mit Petroläther extrahirt, oder mit heissem Fett macerirt, so wird man bei diesen nur kurze Zeit dauernden, oder den Lebensprocess der Blüthe sehr bald zerstörenden Operationen im Wesentlichen nur dasjenige ätherische Oel gewinnen, welches (in Oelzellen abgelagert) in der Blüthe enthalten ist. Lässt man den Blüthen aber Zeit zur Weiterentwicklung, indem man sie auf wasserhaltiges Fett streut oder in Wasser taucht, in welchen Medien sie einen Tag oder noch länger leben können, so wird man auch das während dieser Zeit producirt Oel auffangen.

Die Untersuchung der durch diese verschiedenen Verfahren entweder in gleichen oder in verschiedenen Mengen erhaltenen ätherischen Oele auf ihre chemische Zusammensetzung hin wird ferner Aufschlüsse geben über die Entwicklung des ätherischen Oeles einer Blüthe,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 124, 783; Chem. Centralblatt 97, I, 1028.

nachdem dieselbe abgepflückt ist. Die Untersuchungen von Charabot<sup>1)</sup> haben bekanntlich den Nachweis geliefert, dass einige ätherische Oele, je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanzen, einen verschiedenen Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern etc. zeigen können. Da für das ätherische Jasminblüthenöl durch meine früheren Untersuchungen (l. c.) ausser den Hauptbestandtheilen auch die nur in geringer Menge vorkommenden, aber den Charakter des Oeles wesentlich bedingenden Antheile ermittelt und auch ziemlich quantitativ bestimmbar sind, so ist das ätherische Jasminblüthenöl zu solchen Studien ganz besonders geeignet.

Zu diesen vergleichenden Studien ist die Beschaffung eines absolut zuverlässigen Materiales nothwendig, aber nicht immer leicht erreichbar. Die von den Fabricanten in Südfrankreich angewandten Verfahren werden geheim gehalten, und die im Handel zu erlangenden Producte sind meistens, um gewisse beliebte Geruchsnüancen zu erzeugen, wechselnde Gemische der aus verschiedenen Blüthen gewonnenen Riechstoffe.

Hr. L. Pillet (Société des parfums purs) hatte die Freundlichkeit, der Firma Heine & Co. eine Probe von 50 g eines aus reinen Jasminblüthen gewonnenen »Jasmin pur« zu überlassen, mit folgenden Mittheilungen über dessen Gewinnung: Das »Jasmin pur« ist durch Extraction von frischen, reinen Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel und Entfernen des Letzteren gewonnen worden. 1400 kg Blüthen sind nothwendig, um 1 kg »Jasmin pur« darzustellen. Für die Reinheit des Materials wird von Hrn. Pillet jede Garantie übernommen.

Das zur Untersuchung gelangende »Jasmin pur« war eine hellbraune, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit mit sehr angenehmem, von dem Geruch der Jasminpomade aber abweichendem Geruch. Das »Jasmin pur« war in absolutem Alkohol leicht und klar löslich, hatte ein spec. Gewicht von 0.914 bei 15° und eine Verseifungszahl von 85, entsprechend ca. 25 pCt. Benzylacetat. Das neutrale Verseifungsproduct des »Jasmin pur« zeigte einen starken Geruch nach Jasmon.

40 g des »Jasmin pur« wurden mit Wasserdämpfen destillirt. Erhalten: 5.5 g ätherisches Oel und durch Extraction der Destillationswässer noch ca. 4.5 g Wasseröl. Der Destillationsrückstand war ein braunes, fast geruchloses Oel. Destillat und Wasseröl, welches noch Spuren von Aether enthielt, wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtrirt. Das Gesamtproduct wog dann 9.5 g (das »Jasmin pur« enthält also ca. 25 pCt. ätherisches Oel). Das ätherische

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 738; 130, 257, 518, 923. Chem. Centralblatt 1899, II, 1126; 1900, I, 506, 728, 1025. Bull. soc. chim. (3) 21, 1083; 23, 189. Chem. Centralblatt 1900, I, 260, 765.

Jasminblüthenöl aus »Jasmin pur« zeigt ein spec. Gewicht von 0.940 bei 15°, eine optische Drehung von  $\pm 0^\circ$  und die Verseifungszahl 151.2, entsprechend ca. 41 pCt. Benzylacetat. Das Oel ist klar löslich in 90-procentigem Alkohol und Aether ohne Fluorescenz. Es ist auch klar löslich in 2 Gewichtstheilen 80-procentigem Spiritus. Die Lösung trübt sich bei Zusatz von 5—6 Theilen 80-procentigem Spiritus, die Trübung verschwindet wieder bei Zusatz von absolutem Alkohol. Die beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verseifungslauge enthält Essigsäure und Benzoëssäure. Das neutrale Verseifungsproduct giebt bei Zusatz von Pikrinsäure keinen rothen Niederschlag, auch eine durch Destillation des neutralen Verseifungsproductes erhaltene, bei 230—270° siedende Fraction wird zwar bei Einwirkung von Pikrinsäure roth gefärbt, aber der bei Zusatz von Petroläther ausfallende Niederschlag giebt beim Erwärmen mit Soda-lösung keinen Indolgeruch.

8 g des durch Destillation von »Jasmin pur« erhaltenen ätherischen Jasminblüthenöls wurden im Vacuum bei 5 mm Druck fractionirt und folgende Fractionen aufgefangen:

1.	0.3 g	Aether und Wasser.		
2.	2.2 g	Siedepunkt	70—90° bei 5 mm.	Sp. Gew. 0.900 bei 15°.
3.	0.6 g	»	90—115 »	»
4.	0.7 g	»	115—130 »	»
5.	2.0 g	»	130—160 »	»
	1.9 g	Rückstand.		
	0.3 g	Verlust.		
	8.0 g.			

Sämmtliche Fractionen zeigten ebenso wie das rohe Oel keine Fluorescenz, auch nicht in Lösung.

Die Fraction 2 wurde nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Permanganat auf den Gehalt an Benzylacetat geprüft. Es wurden ca. 5 g Kaliumpermanganat bis zum Bestehenbleiben der Rothfärbung verbraucht. Leider trat bei dieser Operation ein Materialverlust ein, sodass die Gegenwart des Benzylacetats nur durch den Geruch constatirt werden konnte, die quantitative Bestimmung aber vereitelt wurde. In der Oxydationslösung war Benzoëssäure nachweisbar.

Die Fractionen 2, 3 und 4 wurden jede für sich mit Pikrinsäure nach dem früher<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahren auf Indol geprüft. Der für die Gegenwart von Indol charakteristische, rothe Niederschlag entstand nicht. Auch wurde beim Zerlegen des mit Petroläther ausgefallenen Niederschlags mit Sodalösung keine Spur eines Indolgeruches beobachtet, während ein mit 1 ccm ätherischem Jasminblüthenöl aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 775.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2612.

Jasminpomade<sup>1)</sup> angestellter Vergleichsversuch den früheren Untersuchungen entsprechend ein rothes Pikrat und beim Zerlegen relativ reichliche Mengen Indol ergab.

Beim Verdampfen der bei den Untersuchungen der Fractionen 2, 3 und 4 auf Indol erhaltenen Petrolätherlösungen wurden zusammen 3.2 g Oel erhalten, welches die Verseifungszahl 112 zeigte. Die Verseifungslauge enthielt Essigsäure und Benzoësäure. Das neutrale Verseifungsproduct zeigte einen sehr starken Jasmongeruch. Wegen der geringen Menge wurde eine Isolirung des Jasmons<sup>2)</sup> nicht vorgenommen.

Die Resultate der Untersuchung des aus »Jasmin pur« gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöls sollen mit grösseren Mengen Material controllirt werden. Jedenfalls ergibt schon diese vorläufige Untersuchung die interessantesten Resultate.

1. Die Ausbeute von 25 pCt. ätherischem Oel bei der Destillation von »Jasmin pur« ergibt zusammen mit den obigen Angaben des Hrn. Pillet das Resultat, dass ca. 5600 kg Jasminblüthen nothwendig sind, um durch Extraction derselben 1 kg ätherisches Jasminblüthenöl zu erzeugen. Bei der Enfleurage werden nach früheren<sup>3)</sup> und neueren Ermittlungen aus 1000 kg Jasminblüthen mehr als 1 kg ätherisches Oel erhalten. Bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage produciren also die Jasminblüthen ca. sechsmal soviel ätherisches Oel, als sie bei Vornahme der Extraction enthielten. Bezüglich der Jasminblüthen dürften daher die Darlegungen von Passy wohl zutreffend sein<sup>4)</sup>.

2. Die Eigenschaften des durch Extraction und des durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöls zeigen ziemlich grosse Unterschiede (vgl. insbesondere den Estergehalt und das spec. Gewicht). Das ätherische Oel muss also nach dem Abpflücken der Blüthe wesentliche Veränderungen, insbesondere auch bezüglich des Estergehaltes, erleiden. Die auf den Estergehalt bezüglichen, quantitativen Bestimmungen können erst mit grösseren Materialmengen vorgenommen werden.

3. Das durch Extraction von reinen Jasminblüthen gewinnbare ätherische Oel enthält keinen Anthranilsäuremethylester, wie sich aus der Nichtfluorescenz des Rohöls und der Fractionen ergibt. Wahrscheinlich stammt der geringe Gehalt des aus Jasminpomade isolirten ätherischen Jasminblüthenöls<sup>5)</sup> aus Orangenblüthen her, welche bei der Vorbereitung des Enfleuragefettes [angeblich zur Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 567.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2618.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 574.

<sup>4)</sup> Ueber die analogen Untersuchungen mit Orangenblüthen soll später berichtet werden.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 2616.

deckung des Fettgeruches] benutzt werden. Bei den Pomaden, welche zu meinen früheren Versuchen verwendet worden sind, war die Menge Orangenblüthen  $\frac{1}{30}$  der zur Enfleurage benutzten Mengen Jasminblüthen. Offenbar wird durch diese geringen Mengen Orangenblüthen eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles nicht bewirkt, wie schon die auffallende Constanz der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles aus Pomaden verschiedener Fabrication und verschiedener Jahre beweist. Aber bei dem verhältnissmässig grossen Gehalt der Orangenblüthen an Anthranilsäuremethylester<sup>1)</sup> kann die geringe Menge Anthranilsäuremethylester in der Jasminpomade wohl von der Vorbereitung des Enfleuragefettes herrühren. Bei der bevorstehenden Jasminernte soll die Frage, ob bei der Enfleurage von reinen Jasminblüthen (ohne jeden Zusatz von Orangenblüthen) etwa geringe Mengen Anthranilsäuremethylester dennoch entstehen, eingehender geprüft werden<sup>2)</sup>.

4. Das interessanteste Resultat der Untersuchung des durch Extraction gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles ist die vollständige Abwesenheit von Indol. Hierfür kann wohl keine andere Erklärung gefunden werden, als dass

das Indol in den Jasminblüthen erst entsteht, nachdem die Blüthen abgepflückt sind.

Man könnte den Einwurf machen, dass auch das Indol, wie der Anthranilsäuremethylester aus den Orangenblüthen stammen könnte. Nach den im hiesigen Laboratorium<sup>3)</sup> früher vorgenommenen Bestimmungen enthält gesättigte Orangenpomade selbst aber nur sehr geringe Mengen Indol. Es ist daher unmöglich, dass der relativ grosse Gehalt der Jasminpomade an Indol von den kleinen Mengen Orangenblüthen stammen kann.

Die beiden Thatsachen, dass einerseits die Extracte der Jasminblüthen weit weniger ätherisches Oel enthalten, als die Pomaden, welche aus derselben Blütenmenge durch Enfleurage gewonnen werden, dass andererseits in den Jasminpomaden verhältnissmässig reichliche Mengen Indol vorkommen, in den Extracten dagegen nicht, sind vielleicht die Erklärung dafür, dass in der Parfümeriepraxis die Jasminpomaden den Blütenextracten vorgezogen werden. Die Letzteren haben, obwohl sie qualitativ sehr feine Producte sind und nach einem

<sup>1)</sup> Walbaum, Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 350, und diese Berichte 32, 1512; H. und E. Erdmann, diese Berichte 32, 1213.

<sup>2)</sup> Die Firma Pilar frères in Grasse hat der Firma Heine & Co. das zu dieser Untersuchung nöthige Material in entgegenkommender Weise zugesagt.

<sup>3)</sup> Ueber diese Untersuchungen soll später im Zusammenhang berichtet werden.

einfacheren Verfahren gewonnen werden, den Pomaden gegenüber keine Vortheile, weil die Ausnutzung des theuren Blütenmaterials obiger Berechnung entsprechend bei der Enfleurage viel rationeller ist, als bei der Extraction.

Auch der Indolgehalt macht die Pomade für den Parfümeur werthvoller. Die alkoholischen Auswaschungen der Jasminpomaden (Jasmin-extraits) finden bekanntlich ihre Hauptanwendung darin, dass sie zu Parfümmischungen zugesetzt werden, um den Gemischen eine gewisse Abrundung und Frische zu ertheilen. Nun hat aber, wie ich bereits früher<sup>1)</sup> dargelegt habe, gerade das Indol die Eigenschaft, den manchmal etwas stumpf riechenden Riechstoffmischungen einen frischen, natürlichen Geruch zu verleihen, weil der Geruch des sehr sorgfältig gereinigten Indols flüchtig, frisch und durchdringend ist. Der Indolgeruch ist aber auch sehr lange haftend, und das Indol wirkt daher als sehr gutes Fixirmittel.

Ich will an dieser Stelle auf die Wichtigkeit der Thatsache, dass das Indol erst in den abgepflückten Jasminblüthen sich entwickelt, insbesondere für die physiologischen Vorgänge in der Blüthe vorläufig nicht näher eingehen, da ich diese Studien zunächst mit anderen Blüthen, z. B. auch Orangenblüthen, fortzusetzen gedenke.

Leipzig, den 28. Mai 1900. Chem. Laborat. von Heine & Co.

## 254. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

### L. Die drei Natriumnitrophenolate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Mai: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

#### Derivate des Orthonitrophenols<sup>2)</sup>.

K. Auwers und K. Haymann<sup>3)</sup> war es nicht gelungen, die Natriumverbindung des *o*- und *p*-Nitrophenols mit Monochlor- oder Dichlor-Essigester in gewünschter Weise in Reaction zu bringen. In den folgenden Versuchen wurde das nach Fritzsche<sup>4)</sup> dargestellte, bei 120–130° getrocknete Natriumsalz in fein gepulvertem Zustand verwendet. 8.05 g gaben mit 9.05 g Brompropionsäureäthylester nach 4 Stunden Wasserbadhitze nur 2.13 pCt. Umsetzung, mit den homologen Bromfettsäureestern gar keine. Dagegen waren die Umsetzungen von 33.2 g mit 74 g Brompropionsäure- (A), 80 g Brombuttersäure- (B),

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2612.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittheilung: diese Berichte 27, 1494.

<sup>3)</sup> l. c. 27, 2802.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 110, 153.