

handenen Diazobenzols zur Bildung des Pyrazolderivates nicht aus, so wird aus dem primären Reactionsproduct Diäthylamin abgespalten, und es tritt nunmehr Benzolazoacetessigester als Reactionsproduct auf.

Ob Verbindungen wie  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]:\text{C}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  allgemein nicht herstellbar sind, soll noch näher untersucht werden. Ihre Nichtexistenz dürfte wohl als eine Bestätigung der für die rein-aromatischen Orthoaminoazoverbindungen angenommenen Imidconstitution zu betrachten sein.

Berlin. Laboratorium im Hofmannhause. April 1903.

## 271. Albert Hesse: Ueber das ätherische Tuberosenblüthenöl und seine Entwicklung bei der Enfleurage.

(Eingegangen am 30. April 1903.)

Ueber die Erscheinungen, welche die Bildung der ätherischen Oele im Organismus der Pflanze begleiten, sind bis vor wenigen Jahren nur mikroskopische Untersuchungen angestellt worden<sup>1)</sup>. Mit den zur Untersuchung der Stoffwechselferscheinungen von Pflanzentheilen in den pflanzenphysiologischen Laboratorien gewöhnlich angewandten Apparaten wird man wohl auch schwerlich vergleichende chemische Untersuchungen über den Gehalt und die Entwicklung der ätherischen Oele in abgepflückten Blüthen anstellen können. Denn die meistens im Verhältniss zu ihrem Gewicht sehr voluminösen Blüthen enthalten bezw. entwickeln procentual zu ihrem Gewicht oder Volumen nur sehr geringe Mengen ätherischer Oele. Die Anwendung sehr grosser Apparate wäre daher nothwendig, wenn die Untersuchungen nicht mit allzugrossen Fehlerquellen behaftet sein sollen<sup>2)</sup>. Welche Verhältnisse bei solchen Studien etwa in Betracht zu ziehen sind, erhellt daraus, dass z. B. 8000—10000 einzelne Jasminblüthen auf 1 kg gehen, dass dieses eine kg ein Volumen von ungefähr 20 L hat, da-

<sup>1)</sup> Literatur siehe Pfeffer, Pflanzenphysiologie I. (Zweite Aufl. 1897.) S. 501.

<sup>2)</sup> Die Veränderungen anderer Bestandtheile des pflanzlichen Organismus, die, wie z. B. die Kohlenhydrate etc., in grösserer Menge in den Pflanzentheilen enthalten und auch in kleineren Mengen genau bestimmbar sind, lassen sich, wie u. a. die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Strohmmer (Oesterr.-ung. Zeitschr. f. Zucker-Industrie 31, 933; Chem. Centralblatt 1903, I 471), sowie von Stoklasa und Czerny (diese Berichte 36, 622 [1903]) über den Zuckerverlust ruhender Rüben in Folge der intramolekularen Athmung zeigen, auch mit kleinen Substanzmengen genau verfolgen.

bei aber nur 0.2 g ätherisches Oel enthält und in 24 Stunden nur ca. 1.8 g Oel producirt.

In einigen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich aber gezeigt, dass ein vergleichendes Studium der in der südfranzösischen Riechstoffindustrie gebräuchlichen, eigenartigen Verfahren und die Ermittlung der Bestandtheile der nach diesen Verfahren gewonnenen Jasminriechstoffe nicht nur Auskunft über den relativen Werth dieser verschiedenen Verfahren giebt, sondern auch darlegt, welche physiologischen Prozesse sich in den abgepflückten Jasminblüthen in Bezug auf die Entwicklung des ätherischen Oels vollziehen. Zu diesem Zwecke waren folgende Bestimmungen nöthig und sind mit den Jasminblüthen durchgeführt worden: 1. Das in einer grösseren Menge Blüthen enthaltene Quantum ätherischen Oels musste durch Extraction oder Destillation bestimmt werden. 2. Die bei der Enfleurage, dem 24-stündigen Verweilen der Blüthen in den »chassis«, in das Pomadenfett übergehenden und die in den Abfallblüthen verbleibenden Oelmengen mussten festgestellt werden. 3. Die einzelnen Bestandtheile der so gewonnenen Oele mussten untersucht werden.

Bei der letzten Jasminernte, im August und September 1902, habe ich Gelegenheit gehabt, einerseits diese Untersuchungen mit Jasminblüthen am Productionsorte Grasse (Alp. Marit.) zu wiederholen und zu bestätigen, andererseits bei der gleichzeitig stattfindenden Tuberosenernte Paralleluntersuchungen mit dieser Blüthenart vorzunehmen.

Die Tuberosen werden in Grasse in ganz gleicher Weise auf Riechstoffe verarbeitet wie die Jasminblüthen: durch Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln und durch Enfleurage. Die als Resultat dieser beiden Fabricationsmethoden in den Handel gelangenden Tuberosenriechstoffe sind: 1. Die »Essence concrète de Tubéreuse« bzw. das durch Befreien der ess. coner. vom Pflanzenwachs erhaltene »Tubéreuse pur oder liquide«. 2. Die Tuberosenpomade<sup>2)</sup>.

Beide Verfahren habe ich in Grasse mit aller Genauigkeit durchführen können. Die Ermittlung des Gehalts der Tuberosenblüthen an ätherischem Oel, d. h. die Extraction und Destillation der Blüthen erfolgte in dem mit allen dazu nothwendigen Apparaten versehenen Grasser Laboratorium der Firma Heine & Co., Leipzig. In der Fabrik der Firma Schmoller & Bompard in Grasse konnte ich die Enfleurage der Jasmin- und Tuberosen-Blüthen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1585 [1900]; 34, 291 und 2916 [1901]; die chemische Industrie 25, 1 [1902].

<sup>2)</sup> Ueber die entsprechenden Jasminfabricate, cf. diese Berichte 32, 566 [1899] und 33, 1585 [1900].

genau verfolgen, dank dem Entgegenkommen des Hrn. Honoré Guichard, Mitbesitzers genannter Firma, welcher mir auch auf den in und um Grasse liegenden Productionsfeldern alles Wissenswerthe eingehend darlegte. Auch an dieser Stelle sei ihm dafür bestens gedankt.

#### Das ätherische Oel der Tuberosenblüthe

ist weder im Handel bekannt, noch in der Literatur beschrieben, obwohl der Tuberosenriechstoff bereits von zwei Seiten untersucht worden ist:

Im Jahre 1899 theilte Verley<sup>1)</sup> mit, dass er in analoger Weise, wie aus Jasminpomade<sup>2)</sup>, auch aus Tuberosenpomade ein Oel extrahirt habe, welches 10 pCt. eines Tuberon genannten Ketons der Formel  $C_{13}H_{20}O$  enthielt. Ueber die näheren Eigenschaften dieses Ketons, für welche Verley eine dem *Iron* analoge Constitutionsformel mit Vorbehalt aufstellte, ist seit jener Zeit nichts weiter bekannt gegeben.

Schimmel & Co.<sup>3)</sup> konnten in der essence concrète de Tubéreuse dieses Keton nicht nachweisen. Dagegen gelang es ihnen, aus einer zwischen 60—140° im Vacuum siedenden Fraction des durch Dampfdestillation der ess. concr. gewonnenen Productes<sup>4)</sup> durch Zerstörung der ungesättigten Bestandtheile des Destillats mit Permanganat<sup>5)</sup> einen unreinen Ester der Benzoësäure zu isoliren, den sie seines Geruchs wegen als Benzoësäuremethylester betrachten.

1) Bull. soc. chim. [3] 21, 306; Chem. Centralbl. 1899, I 934.

2) Compt. rend. 128, 314; vergl. diese Berichte 32, 565 [1899].

3) Aprilbericht 1903, S. 75.

4) Die Eigenschaften des Destillats werden nicht angegeben. Vermuthlich konnten dieselben wegen der Beschaffenheit des Destillats nicht ermittelt werden. Ich habe schon mehrfach darauf hingewiesen, dass die durch Extraction gewonnenen Blütenextracte eine wachsartige Masse enthalten, welcher die Extracte ihre Consistenz verdanken (vergl. diese Berichte 33, 1585 [1900]; Hesse und Zeitschel, Journal f. prakt. Chem. [2] 64, 249; 66, 513).

In Folge der Gegenwart dieser Verbindung, welche schwer, aber immerhin genügend flüchtig mit Dampf ist, erhält man durch die directe Destillation der Blütenextracte mit Dampf keine einwandfreien Resultate. Man muss dieses Product vor der Destillation in der früher (l. c.) angegebenen Weise entfernen.

Ob diese Verbindung in allen Blütenextracten analoge Zusammensetzung hat, wird die begonnene, vergleichende Untersuchung zeigen. Die aus Jasminextract isolirte Verbindung schmilzt bei 66—67°, die aus Tuberosenextract bei 74—75°.

5) Hesse und Müller, diese Berichte 32, 775 [1899].

### Die Tuberosenblüthe (*Polyanthes tuberosa*),

wohl eine der prächtigsten der zur Riechstofffabrication angebauten Blüten, blüht Ende August und den ganzen September hindurch. Auf einem ca. 1 m hohen Schaft sitzen die zu einem blaugrau gefärbten Kolben dicht zusammengeschlossenen Blütenknospen. An jedem Morgen finden die Pflückerinnen, dass eine einzige dieser Knospen sich aus dem Kolben herausgebeugt hat. Diese eine Knospe wird gepflückt. Am folgenden Morgen wiederholt sich das Spiel mit der dicht daneben sitzenden Knospe u. s. w., bis alle Knospen abgepflückt sind.

Die Mehrzahl der in die Fabriken gelangenden Blüten ist noch ganz geschlossen; sie öffnen sich erst auf den «chassis» während der Enflourage. Letztere wird in analoger Weise vorgenommen, wie die der Jasminblüthen: Die eine Seite der beiderseitig mit Fett (2–3 mm dick) bestrichenen Glasplatte der «chassis» wird locker mit Blüten bestreut und eine grosse Reihe solcher Rahmen aufeinander gestellt. Hierdurch entstehen eine Reihe auf einander befindlicher Hohlräume (ca.  $50 \times 50 \times 5$  cm). Ein jeder dieser Hohlräume hat unten eine mit Fett bestrichene Glasplatte mit den Blüten und oben, d. h. ca. 5 cm oberhalb der Blüten, eine zweite Fettschicht und ist rings herum von den Holzrahmen der chassis geschlossen. Nach drei Tagen<sup>1)</sup> werden die Tuberosenblüthen wieder abgenommen und durch neue ersetzt. Diesmal nimmt die vorher nicht mit Blüten bestreute Fettschicht die Blüten auf, indem die chassis umgekehrt aufgestellt werden. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die zur Sättigung der Pomade nöthige Menge Blüten auf den chassis gewellt hat (ungefähr 30–36 Mal). Je nach der Menge der angewandten Blüten ist natürlich die Pomade stärker oder schwächer an Oel (cf. unten die verschiedenen Handelspomaden). Aber auch die Sorgfalt in der Arbeit und Aufsicht, Temperaturverhältnisse etc. sind Factoren, welche die Güte einer Pomade beeinflussen können.

Zu der folgenden Beschreibung der einzelnen Resultate meiner Versuche bemerke ich, dass die Versuche mit grossen Blütenmengen ausgeführt, ein aliquoter Theil des erhaltenen Productes zu den Bestimmungen angewandt und die Resultate, wie früher<sup>2)</sup>, auf 1000 kg Blüten umgerechnet wurden.

#### I. Die Destillation frischer Tuberosenblüthen.

Das Resultat eines Destillationsversuchs war, dass ein widerlich riechendes Destillationsproduct entstand. Da hiernach anscheinend bei der Destillation der Tuberosenblüthen tieferegreifende Zersetzungen eintreten, wurde die Destillation nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Die schneller verwelkenden Jasminblüthen werden schon nach einem Tage abgenommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2929 [1901].

## II. Die Extraction frischer Tuberosenblüthen.

Als Extractionsmittel wurde hauptsächlich Petroläther angewandt. Andere, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Schwefeläther, Alkohol etc., nehmen ausser dem Tuberosenöl und den Extractivstoffen auch noch einen Theil des Zellsaftes der Blüthen auf, sodass Extracte erhalten werden, aus denen das ätherische Oel nur schwer zu isoliren ist.

Aus 1000 kg frischen Tuberosenblüthen wurden am Anfang der Ernte nur 36 g, im weiteren Verlauf 56 g ätherisches Oel gewonnen, welches folgende Eigenschaften zeigte: Spec. Gewicht 1.007 bei 15°, optische Drehung (100 mm)  $\div$  3° 45', Säurezahl 22, Verseifungszahl 224. Die Verseifungslauge enthielt 12—13 pCt. Benzoësäure (berechnet auf angewandtes Oel) und ausserdem Anthranilsäure, aber keine Salicylsäure (s. unten). Entgegen den bei der Jasminblüthe gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> liess sich der Anthranilsäuremethyl-ester in dem primären Extractionsproduct nachweisen und zwar sowohl vor der Destillation mit Wasserdampf in der a. a. O.<sup>2)</sup> beschriebenen Weise, als auch in dem durch Destillation des Extractes erhaltenen ätherischen Oel. Der Nachweis erfolgte nach der Methode von Erdmann<sup>3)</sup> und die quantitative Bestimmung nach Hesse und Zeitschel<sup>4)</sup>. Letztere ergab, dass das in den Blüthen enthaltene Tuberosenöl 1.13 pCt. Anthranilsäuremethyl-ester enthielt.

Um zu ermitteln, ob der Petroläther das gesammte ätherische Oel extrahirt hatte, und um den Gehalt der Tuberosenblüthen an ätherischem Oel genau zu ermitteln, wurde nach der Extraction mit Petroläther ein grösseres Quantum der extrahirten Blüthen mit Dampf destillirt. Auch in diesem Falle wurde ein widerlich riechendes Destillat gewonnen. Die Ausbeute war sehr gering (auf 1000 kg Blüthen noch ca. 10 g Oel), die Eigenschaften liessen sich wegen der Gegenwart der wachsartigen Masse (s. oben) nicht ermitteln. Die Untersuchung auf Anthranilsäuremethyl-ester ergab auffallender Weise ein negatives Resultat.

Wenn man das zweite, bei einer längeren Versuchsreihe während des Höhepunktes der Ernte erhaltene Resultat der Extraction und das bei der Destillation der extrahirten Blüthen erhaltene addirt, so ergibt sich, dass

1000 kg frische Tuberosenblüthen nur ca. 66 g (56 + 10) ätherisches Tuberosenöl enthalten.

<sup>1)</sup> Die chemische Industrie 25, 1 [1902].

<sup>2)</sup> Hesse und Zeitschel, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 513 u. 515.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 24 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 2355 [1902].

III. *Enfleurage der Tuberosenblüthen.*

## a) Die Tuberosenpomade

wurde in der Weise dargestellt, dass 894 kg Fett, welches in keiner Weise mit anderen Blüthen oder Riechstoffen präparirt worden war<sup>1)</sup>, auf die »chassis« gegeben und allmählich mit 1770 kg Blüthen behandelt wurden. Am Ende des Versuches wurden 818 kg fertige Pomade gewonnen<sup>2)</sup>. Diese Pomade enthielt, nach dem früher<sup>3)</sup> beschriebenen Verfahren auf den Oelgehalt untersucht: 1.68 g ätherisches Oel pro kg Pomade. Also waren in den 818 kg Pomade 1374 g Oel enthalten, woraus sich ergibt, dass

bei der Enfleurage von 1000 kg Tuberosenblüthen  
801 g ätherisches Tuberosenblüthenöl in das Pomaden-  
fett übergehen.

Dieses *ätherische Tuberosenblüthenöl*<sup>4)</sup> hatte folgende Eigenschaften: Specificsches Gewicht 1.012 bei 15°, Säurezahl 32.7, Verseifungszahl 256.3. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 5.1 pCt. Das vom Anthranilsäuremethylester freie Oel hatte das specificsches Gewicht 1.0075, Verseifungszahl 226.3.

Die Eigenschaften dieses Oeles stehen im Einklang mit Resultaten, welche die seit mehreren Jahren durchgeführte Untersuchung von Handelspomaden ergeben hatte.

In der folgenden Tabelle sind einige dieser Daten<sup>5)</sup> zusammengestellt:

Datum der Untersuchung	Oelgehalt pro kg Pomade	Eigenschaften			
		Spec. Gewicht	Optische Drehung	Ver- seifungs- zahl	Gehalt an Anthranilsäure- methylester
25. 3. 1899	2.2 g	Ernte 1898 1.035	— 2° 30'	280	—
25. 7. 1899	1.4 »	1.018	—	243	5.4 pCt.
30. 8. 1901	0.8 »	Ernte 1900 1.028	—	252	
25. 5. 1901	1.7 »	1.009	—	—	3.2 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1589 [1900]; 34, 293 [1901].

<sup>2)</sup> Der Verlust kommt daher, dass an den abgenommenen Blüthen, besonders bei warmem Wetter, stets geringe Mengen Fett haften bleiben.

<sup>3)</sup> Hesse und Müller, diese Berichte 32, 566 [1899].

<sup>4)</sup> Den früheren Bezeichnungen (diese Berichte 34, 2931 [1901]) entsprechend, nenne ich das in den Tuberosenblüthen enthaltene Oel: *Tuberosenöl*, das bei der Enfleurage enthaltene Oel: *Tuberosenblüthenöl*.

<sup>5)</sup> Ueber die entsprechende Untersuchung der Jasminpomaden des Handels cf. diese Berichte 32, 567 [1899].

## b) Die Abfallblüthen der Tuberosen-Enfleurage.

In Folge des grossen Wassergehaltes der fleischigen Tuberosenblüthen sind die Abfallblüthen nach der drei Tage dauernden Enfleurage noch weiss. Sie riechen kräftiger als die frischen Blüthen. Der Oelgehalt wurde durch Extraction und Destillation ermittelt und ergab auf 1000 kg berechnet 91 (Extraction und nachfolgende Destillation) bezw. 65 g (Destillation), im Mittel also 78 g ätherisches Oel. Die Eigenschaften desselben waren: Specifisches Gewicht 1.043 bei 15°, optische Drehung  $-3^{\circ} 21'$ , Verseifungszahl 225.4. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 2 pCt.

Bei der Enfleurage von 1000 kg Tuberosenblüthen wurden also im Ganzen  $801 + 78 = 879$  g Oel, d. h. 13.32 Mal soviel ätherisches Oel erhalten<sup>1)</sup>, als durch Extraction und Destillation der frischen Blüthen.

Die Tuberosenblüthen entwickeln also bei der Enfleurage noch zwölf Mal soviel ätherisches Oel, als a priori in den Blüthen enthalten war.

## Bestandtheile des Tuberosenöls und Tuberosenblüthenöls.

Da die Eigenschaften der beiden Oele, insbesondere das hohe specifische Gewicht und der starke Estergehalt<sup>2)</sup>, auf die Gegenwart aromatischer Ester hindeuteten, so habe ich zunächst die Oele daraufhin untersucht und gefunden, dass beide Oele Anthranilsäuremethylester, Benzylalkohol (frei und verestert), Ester der Benzoësäure (darunter: Benzoësäurebenzylester) und andere aromatische Ester enthalten und ausserdem in dem in die Pomade übergehenden Tuberosenblüthenöl *Salicylsäuremethylester* vorkommt, welcher im Tuberosenöl fehlt. Ueber den Nachweis dieser Ester gebe ich im Folgenden die näheren Einzelheiten.

1. Anthranilsäuremethylester. Bei dem Nachweis und der Bestimmung dieses Esters in der oben angegebenen Weise in den nicht destillirten und den destillirten Extracten<sup>3)</sup> ergaben sich bei beiden quantitativen Bestimmungen keine Differenzen. Bei Anwendung grösserer Mengen nicht destillirten Oeles war der mit Aether-Schwefelsäure erhaltene Niederschlag ölig und enthielt mehr Schwefelsäure als dem Gehalt an Anthranilester ent-

<sup>1)</sup> In Wirklichkeit dürfte die Menge noch grösser sein, da natürlich aus den nicht absolut luftdicht schliessenden chassis Riechstoffe in die Luft entweichen können und aus dem den Abfallblüthen anhaftenden Fett der Riechstoff nur zum Theil gewonnen wird.

<sup>2)</sup> In dieser Beziehung gleicht das Tuberosenblüthenöl auffallend dem Jasminblüthenöl (cf. diese Berichte 32, 567 [1899]).

<sup>3)</sup> Vergl. Hesse und Zeitschel, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 515.

sprach. In diesem Falle ist die Neutralisationszahl zur quantitativen Bestimmung nicht brauchbar, und darf nur die Verseifungszahl zur Berechnung dienen. Controllirt wurden die erhaltenen Resultate durch Isolirung und Wägung der Anthranilsäure aus einer grösseren Menge des Niederschlages. Kleinere Mengen *Anthranilsäure* lassen sich auch durch Bildung eines rothen, in Schwefelsäure mit violetter Farbe löslichen Farbstoffes, den diese Säure beim Diazotiren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol analog dem Methyl ester<sup>1)</sup> giebt, nachweisen.

2. Salicylsäuremethylester. Wenn die bei der Ausfällung des Anthranilesters abfiltrirte, ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser und Natriumdicarbonatlösung von der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreit, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und die stark abgekühlte Lösung mit halbnormaler, alkoholischer Kalilauge bis zur Rothfärbung von Phenolphthaleïn versetzt wurde, entstand bei einigen Oelen eine krystallinische, bei anderen eine flüssige Ausscheidung, die sich als ein Gemenge der Kaliumsalze von Phenolen und Salicylsäuremethylester erwies<sup>2)</sup>. Wenn das durch Ansäuern der in Wasser gelösten Ausfällung gewonnene Gemisch dieser Verbindungen erneut in halbnormaler Kalilauge aufgenommen wurde und die bei der Neutralisation und bei der Verseifung gebrauchte Menge halbnormaler Kalilauge getrennt ermittelt wurde, liessen sich auch die quantitativen Verhältnisse des Gemisches annähernd feststellen.

3. Alkohole. Bei der Untersuchung eines Tuberosen-Blüthenöles war zur Isolirung der Phenole und des Salicylsäureesters wässrige Kalilauge statt der alkoholischen verwendet worden. Wie ich a. a. O.<sup>3)</sup> darlegte, ist diese alte Methode bei stark esterhaltigen Oelen nicht empfehlenswerth, da die Ester dabei leicht zum Theil verseift werden. Das war auch in diesem Falle geschehen. Das regenerirte Oel wurde daher zur Isolirung der Alkohole mittels der Phtalsäureanhydridmethode benutzt. Aus 9 g zweier Fractionen, welche bei 8 mm Druck zwischen 75° und 125° übergingen, ein spec. Gewicht von 0.966 bezw. 0.977 und die Verseifungszahlen 22 bezw. 50 zeigten, wurden 2.2 g = 20 pCt. Alkohole isolirt, welche ein spec. Gewicht 1.0255, die optische Drehung  $-3^{\circ} 20'$  zeigten und welche bei der Destillation zum grössten Theil (ca. 75 pCt.) zwischen 206 und 214° siedeten. Diese Fraction vom Sdp. 206—214° war schwerer als Wasser, gab beim Acetyliren ein nach Benzylacetat riechendes, schweres Oel und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Geruch nach Benzaldehyd. Eine in der Kälte quantitativ durchgeführte Oxydation von 1.1 g der Fraction gab 0.95 g Benzoësäure, neben geringen Mengen anderer Säuren. Das mittels Phtalsäureanhydrid isolirte Oel bestand also zum grössten Theil aus Benzylalkohol, welcher zum Theil verestert im

<sup>1)</sup> Erdmann, diese Berichte 35, 24 [1902].

<sup>2)</sup> Diese zur annähernden quantitativen Ausscheidung von Phenolen und von Estern der Oxy Säuren in manchen Fällen gut brauchbare Methode, welche gelegentlich der Untersuchung des Tuberosenblüthenöls ausgearbeitet wurde, ist bereits a. a. O. (Chemische Zeitschrift 2, 434) von mir beschrieben worden.

<sup>3)</sup> Chemische Zeitschrift 2, 434 [1903].



Tuberosenblüthenöl enthalten ist. Daneben kommen aber auch noch ungesättigte Alkohole vor.

4. Ester der Benzoësäure und andere aromatische Verbindungen. Nach der Behandlung mit Aether-Schwefelsäure und alkoholischer Kalilauge in trockner, ätherischer Lösung in der Kälte wurden durch vorsichtiges Abdestilliren des Aethers beim Tuberosenblüthenöl und dem Oel aus den Abfallblüthen ca. 80 pCt. des angewandten Oeles zurück erhalten. Das Oel zeigte folgende Eigenschaften: spec. Gewicht 1.022 bei 15°, Verseifungszahl: 154. Da aus diesen Daten auf die Gegenwart noch anderer aromatischer Ester geschlossen werden musste, wurde ein aliquoter Theil des von Anthranilsäuremethylester, Phenolen und Salicylsäuremethylester befreiten Oeles nach dem früher<sup>1)</sup> mitgetheilten Verfahren mit Kaliumpermanganat bis zum Bestehenbleiben der Färbung behandelt. Bei mehrfacher Anwendung dieser zur Isolirung aromatischer Ester und Alkohole<sup>2)</sup> gut geeigneten Methode hat sich folgendes Verfahren als praktischer zur Aufarbeitung der Oxydationslauge erwiesen: Der Mangansuperoxydschlamm wird nicht, wie früher (loc. cit.) angegeben, abfiltrirt, sondern durch Einleiten von gasförmiger, schwefeliger Säure sowohl der Ueberschuss an Permanganat zerstört als auch der Manganschlamm in Lösung gebracht. Man erhält dann eine helle, klare Lösung, auf welcher der grösste Theil des vom Permanganat nicht angegriffenen Oeles schwimmt. Der Rest und die bei der Oxydation entstandenen, gelösten Säuren werden durch Extraction mit Aether gewonnen. Die weitere Trennung der Säuren etc. erfolgt wie früher angegeben.

Bei der Oxydation des oben beschriebenen Oeles hinterblieben ca. 25 pCt. eines Oeles vom spec. Gewicht 1.047, optische Drehung: + 1°, Verseifungszahl: 285.6, gegen Permanganat beständig. Ausserdem wurden, ausser Essigsäure und flüssigen Fettsäuren, ca. 30 pCt. (vom Gewicht des angewandten Oeles) einer krystallinischen Säure aus den Oxydationslauge isolirt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser liess sie sich in zwei Antheile zerlegen: ein schwer löslicher, grösserer Antheil vom Schmp. 121—122°, welcher Benzoësäure war, und eine leichter lösliche Säure vom Schmp. 157—160°.

Nach der oben erwähnten Mittheilung der Firma Schimmel & Co. soll das bei der Oxydation beständig bleibende Oel im Wesentlichen aus Benzoësäuremethylester bestehen. Obwohl ich mehr als die zwanzigfache Menge ätherisches Tuberosenblüthenöl verarbeitet habe<sup>3)</sup>, möchte ich noch nicht positiv behaupten, ob Benzoësäuremethylester zu den Bestandtheilen des Tuberosenblüthenöls gehört oder nicht. Die Gründe ergeben sich aus der folgenden näheren Untersuchung.

<sup>1)</sup> Hesse und Müller, diese Berichte **32**, 775 [1899].

<sup>2)</sup> Chemische Zeitschrift **2**, 435 [1903].

<sup>3)</sup> Schimmel & Co. haben nur 5 g ätherisches Oel untersucht.

5 g des gegen Permanganat beständigen Oels wurden destillirt, von den einzelnen Fractionen die Verseifungszahlen und die beim Verseifen entstehende krystallinische Säure bestimmt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Gewicht g	Siedepunkt	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Beim Verseifen erhaltene krystallinische Säure	
				g	pCt. des ange- wandten Oels
1. 0.20	bis 199°	0	175	} 0.7	} 60.8
2. 0.95	199—215°	6.0	294.8		
3. 1.30	225—240°	2.0	302.4	1.05	80.8
4. 2.40	über 240°	—	291.2	1.10	46.0
4.85					

Ausser der krystallinischen Säure wurde in Fraction 3 und 4 noch Buttersäure in den Verseifungslaugen beobachtet. Da der Geruch der krystallinischen Säure die Gegenwart von Phenyllessigsäure anzeigte, wurde der Versuch gemacht, durch Umkrystallisation von 2.6 g aus Wasser, in welchem die Phenyllessigsäure viel leichter löslich ist als die Benzoësäure, die beiden Säuren zu trennen. Die erste Krystallisation (1.6 g) zeigte den Schmp. 119—120°. Die zweite Ausscheidung (0.25 g) den Schmp. 116—120°. Der Rest wurde ausgeäthert und nochmals umkrystallisirt: Schmp. 114—116°. Die Isolirung einer zweiten Säure gelang also, trotzdem ihre Gegenwart angezeigt war, nicht.

Das durch Ausäthern der vier Verseifungslaugen gewonnene campher- und eucalyptol-artig riechende

#### Neutralöl

wog nach der vollständigen Entfernung des Aethers und der niederen Alkohole auf dem Wasserbade (zuletzt mit Evacuiren): 1.5 g. Es war ein schweres Oel, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte ca. 1.0 g einer krystallinischen Säure gab. Nach der Umkrystallisation bei 121—122° schmelzend, erwies sich diese Säure als im Wesentlichen aus Benzoësäure bestehend. Demnach ist das Neutralöl in der Hauptsache Benzylalkohol, und es enthält daher das gegen Permanganat beständige Estergemisch reichliche Mengen Benzoësäurebenzylester.

Das bei der Oxydation des Tuberosenblüthenöls mit Permanganat beständig bleibende Oel ist also nicht wie beim Jasminblüthenöl<sup>1)</sup> ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Benzoësäureestern (darunter sicher Benzoësäurebenzylester) mit anderen gegen Permanganat beständigen Estern (der Buttersäure, Phenyllessigsäure?) und noch anderen Verbindungen. Wenn überhaupt Benzoësäuremethylester darin bei Anwendung von sehr grossen Mengen Oel nachweisbar sein sollte, so können es nur geringe Mengen sein. Denn wie die

<sup>1)</sup> Hesse und Müller, diese Berichte 32, 776, 778 [1899].

Siedepunkte, Verseifungszahlen und die beim Verseifen der Fractionen isolirten Mengen der Benzoesäure einerseits, die Isolirung und das Verhalten von reichlichen Mengen (30 pCt.) des neutralen Verseifungsproductes andererseits beweisen, sind höher siedende Ester der Benzoësäure sicher in weit grösserem Maasse in dem beständigen Oel enthalten, als der um 198° siedende Benzoësäuremethylester.

Wie die vorstehenden Darlegungen erkennen lassen, kann man durch sachgemässe Combination der mitgetheilten Verfahren einen grossen Theil der das Tuberosenblüthenöl zusammensetzenden Verbindungen isoliren und zum Theil auch quantitativ bestimmen, ohne das Rohöl durch fractionirte Destillation zerlegen zu müssen. Ich bin mit der quantitativen Durchführung dieser Analyse des mir jetzt zur Verfügung stehenden, selbst gewonnenen Materials beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Aus den bisherigen Ermittlungen ergeben sich folgende Schlüsse:

A. Praktisches Resultat. Die Verarbeitung der Tuberosenblüthen durch Extraction ist noch weit unvortheilhafter als die Extraction der Jasminblüthen. Auch für die Tuberose ist die Enflourage die einzige Methode, welche eine rationelle Ausnutzung des kostbaren Blütenmaterials gestattet. Denn nur bei diesem, das Weiterleben der abgepflückten Blüthen nicht zerstörenden Verfahren werden allein die grossen, sich beim Weiterleben entwickelnden Riechstoffmengen gewonnen.

Bewundern muss man die Erfinder dieses Verfahrens, welche zwar von falschen Voraussetzungen ausgingen, aber durch ihre sorgsame praktische Beobachtung dieses elegante Verfahren empirisch ausgebildet haben.

## B. Chemische bezw. pflanzenphysiologische Resultate.

1. Die geringen in der Tuberosenblüthe befindlichen Mengen ätherischen Oels (ca. 0.0066 pCt.) enthalten procentual reichliche Mengen aromatischer Ester [darunter Anthranilsäuremethylester (1.13 pCt. = 0.75 g pro 1000 kg Blüthen), Ester der Benzoësäure (ca. 12—15 pCt. = 8—10 g pro 1000 kg Blüthen), Benzylalkohol frei und als Ester].

2. Bei der Enflourage entwickeln die Tuberosenblüthen die ca. zwölffache Menge ätherischen Oels, welches ausser den genannten Verbindungen noch Salicylsäuremethylester enthält. Die Abfallblüthen enthalten ein analog zusammengesetztes Oel.

3. Zwischen Jasminblüthen und Tuberosenblüthen besteht eine interessante Analogie im Verhalten der abgepflückten Blüthen: Beim Weiterleben derselben finden in den Blüthen physiologische Prozesse statt, welche zu einer reichlichen Neubildung von

Riechstoffen führen, die ein mehrfaches Multiplum der a priori in den Blüten nachweisbaren Riechstoffmengen sind.

Bei der Jasminblüthe ist freier Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar, er entsteht aber mit Indol bei der Enfleurage in reichlichen Mengen. Bei der Tuberosenblüthe ist dagegen in den geringen Mengen ätherischen Oeles Anthranilsäuremethylester fertig gebildet deutlich nachweisbar. Bei der Enfleurage bildet sich aber noch eine relativ grosse Menge dieses Esters. Aus dem Gehalt des Tuberosenblüthenöls (5 pCt) und des Oels der Abfallblüthen (2 pCt.) lässt sich berechnen, dass diese Production 42.3 g pro 1000 kg. Blüten, d. h. das Sechsendfünfzigfache des in der Blüthe beim Abpflücken enthaltenen Anthranilsäuremethylesters beträgt. Bei der Enfleurage entsteht noch der vorher in der frischen Blüthe nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester.

Beiden Blütenarten ist noch gemeinsam, dass die in ihnen enthaltenen und die bei der Enfleurage entstehenden Riechstoffe zum grössten Theil der aromatischen Reihe angehören.

Die vorstehende Untersuchung über die Zusammensetzung und Entwicklung des Tuberosenriechstoffes ist von mir seit dem Jahre 1896 mit Unterbrechungen zum grossen Theil im Laboratorium der Firma Heine & Co. in Leipzig ausgeführt worden. Die Veröffentlichung erfolgt erst jetzt, nachdem ich die mit Handelsproducten erhaltenen Resultate mit dem am Productionsort selbst dargestellten Material bestätigt habe. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma Heine & Co. für die Ueberlassung des kostbaren Materials auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen zu können.

Leipzig, April 1903. Laboratorium für angewandte Chemie.

---

272. D. Vorländer und E. Mumme: Ueber die Addition von Säuren an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Aus den umfangreichen Untersuchungen über Additionsreactionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone kann man den Schluss ziehen, dass Agentien der verschiedensten Art, Wasserstoff, Chlor, Brom, Ammoniak, Hydroxylamin, Malonester, Acetessigester u. a. sich zuerst an die Kohlenstoffdoppelbindung des ungesättigten Ketons anlagern und nicht an