

reinigtes Dibenzyl erkannt wurde. Dagegen scheint das von Houben¹⁾ aus Chlorkohlensäureester und Benzylchlorid gewonnene Product, Schmp. 108—111°, wirklich Tribenzylcarbinol zu sein.

0.1298 g Sbst.: 1.4194 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₂₂H₂₂O. Ber. C 87.41, H 7.34.

Gef. » 87.7, » 7.24.

Heidelberg, Universitätslaboratorium

227. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. VII.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März vom Verfasser.)

Am Schlusse meiner VI. Mittheilung über Jasminblüthenöl²⁾, auf welche ich, um Wiederholungen zu vermeiden, verweise, habe ich die eigenartigen Resultate besprochen, welche die Untersuchung der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Jasminriechstoffe bezüglich ihres Gehaltes an Indol und Anthranilsäuremethylester ergeben hatte: Das Indol, welches ich als einen der wesentlichsten riechenden Bestandtheile des aus Jasminpomade gewonnenen ätherischen Oels erkannt hatte³⁾, konnte trotz eingehender Untersuchung in dem durch Extraction und Destillation frischer Jasminblüthen⁴⁾, in dem aus verwelkten Jasminblüthen nach 24-stündigem Lagern im offenen Raum⁵⁾ und auffallenderweise auch in dem aus den Abfallblüthen der Enflourage destillirten Oel⁶⁾, nicht nachgewiesen werden. Der Anthranilsäuremethylester dagegen war ein Bestandtheil des Jasminpomadenöls⁷⁾, des aus frischen und verwelkten Blüthen destillirten Oels^{5, 6)}, konnte aber in den durch Extraction frischer Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnenen Producten⁸⁾ nicht aufgefunden werden.

Diese Resultate habe ich s. Z. mit den Beobachtungen anderer Chemiker verglichen⁹⁾, welche ebenso wie meine erwähnten Unter-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3089 [1903].

²⁾ Diese Berichte 34, 2929 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 32, 2612 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1587 [1900], 34, 2921 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2925 [1901]. ⁶⁾ Diese Berichte 34, 2926 [1901].

⁷⁾ Diese Berichte 32, 2616 [1899].

⁸⁾ Diese Berichte 33, 1588 [1900]; vergl. auch die Chemische Industrie 25, 1 [1902].

⁹⁾ Molisch, Ber. der botan. Ges. 6, 353; 19, 350; Gadamer, Archiv der Pharm. 235, 44; 237, 92; Carles, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 12, 148.

suchungen darauf hindeuteten, dass manche Riechstoffe in den Pflanzen nicht in freier Form vorkommen, sondern sich erst beim Trocknen, Lagern, Destilliren etc. durch Spaltung complexer Verbindungen zu bilden scheinen.

Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse bei der Jasminblüthe, sowie insbesondere der Frage, welcher Art denn die Reactionen sind, die bei der Enfleurage der Jasminblüthen zu der Bildung grösserer Mengen Riechstoff führen, habe ich in dem inzwischen in Grasse errichteten Untersuchungslaboratorium der Firma Heine & Co. an Ort und Stelle im August und September 1902 eine Reihe von Präparaten selbst dargestellt. Leider habe ich meine auf breiter Grundlage angelegten Untersuchungen nicht in der beabsichtigten Weise durchführen können, weil ich gleich beim Beginn dieser ersten Versuche durch die Uebernahme der Redaction des Centralblattes meiner damaligen Thätigkeit entzogen wurde.

Einige dieser Präparate habe ich aber soweit untersuchen können, dass weitere Analogien im Verhalten der beiden Bestandtheile des Jasminriechstoffes mit den von den genannten Chemikern untersuchten Riechstoffen zu erkennen sind. Zwar habe ich ebensowenig wie jene Forscher die complexen Verbindungen, deren Zerfall als Ursache der Bildung der betreffenden Riechstoffe angenommen wird, isoliren können. Die Resultate der folgenden Versuche lassen sich meines Erachtens nach aber wohl am einfachsten durch die Annahme erklären, dass sowohl Indol wie Anthranilsäuremethylester primär nicht im freien Zustande in der Jasminblüthe vorhanden sind, sondern in Form complexer Verbindungen, welche leicht (z. B. bei der Destillation, beim Verweilen der Blüthe in den »chassis« bei der Enfleurage, unter Umständen auch bei der Extraction, s. unten) in ihre Componenten zerfallen.

1. Versuch¹⁾. Extraction mit Petroläther. Am 21. August 1902 extrahirte ich in Grasse 40 kg ausgesucht frische Jasminblüthen dreimal mit

¹⁾ Die Untersuchung der Präparate, welche mir die Firma Heine & Co. bei meinem Austritt überliess, erfolgte, mit Ausnahme der Versuche 2 und 4, im Wintersemester 1902/3 im Laborat. f. angew. Chem. in Leipzig. Auch an dieser Stelle sei der genannten Firma für ihr Entgegenkommen bestens gedankt.

In Folge meiner Uebersiedelung nach Berlin konnte ich erst vor wenigen Wochen die unterbrochene Untersuchung wieder aufnehmen. Inzwischen hatte H. v. Soden sich mit einem Theil des im Versuch 3 beschriebenen Extracts beschäftigt. Er theilte mir mit, dass das daraus gewonnene, ätherische Oel eine Pikratreaction gegeben habe. Die daraufhin unternommenen Versuche 2 und 4, bei welchen mich Hr. Dr. H. Volland bestens unterstützte, bestätigten diese Beobachtung und führten zur quantitativen Bestimmung des Indols.

leicht siedendem Petroläther. Der letzte Extract war fast geruchlos. Durch vorsichtiges Abdestilliren des Petroläthers wurden 78 g Extract erhalten. Nach Entfernung des Pflanzenwaxes in der früher¹⁾ beschriebenen Weise wurde der Extract, ohne ihn behufs Trennung des flüchtigen Oels von nicht flüchtigen Extractivstoffen mit Dampf zu behandeln, in Aether gelöst und nach der Methode von Hesse und Zeitschel²⁾ mit Aether-Schwefelsäure versetzt. Ein krystallinischer Niederschlag entstand nicht, sondern nur eine braunrothe, barzige Fällung, welche, nach der Methode von E. Erdmann³⁾ geprüft, völlige Abwesenheit von Anthranilsäuremethylester ergab.

Die ätherische Lösung wurde dann nach dem Ausschütteln mit Wasser⁴⁾ und Natriumbicarbonatlösung mit Wasserdampf behandelt. Durch Extrahiren des circa 5 L betragenden Destillats mit Aether wurden 17.9 g [= 447 g aus 1000 kg Blüten] ätherisches Oel erhalten, welches folgende Eigenschaften zeigte: Spec. Gew. 1.015 bei 15°, $\alpha_D = +1^{\circ}45'$ ($l = 100$ mm), Verseifungszahl: 222.04.

10 g dieses ätherischen Oels wurden in 60 g Aether gelöst, mit 0.5 ccm Aether-Schwefelsäure gefällt, wobei ein gut abfiltrirbarer, krystallinischer Niederschlag erhalten wurde. $\frac{1}{10}$ der wässrigen Lösung des Niederschlags wurde mit positivem Erfolg auf Anthranilsäuremethylester nach Erdmann (l. c.) geprüft; $\frac{2}{10}$ nach der Methode von Hesse und Zeitschel titirt, ergaben einen Gehalt von 0.42 pCt. Anthranilsäuremethylester. In der durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser erhaltenen wässrig-schwefelsauren Lösung liess sich nicht die geringste Spur Anthranilsäuremethylester mittels der sehr empfindlichen Erdmann'schen Reaction nachweisen, ein Beweis, dass der Ester durch das Aether-Schwefelsäure-Gemisch quantitativ ausgefällt wird.

2. Versuch. Von der durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung neutralisirten ätherischen Lösung wurde der Aether vorsichtig abdestillirt und das nunmehr anthranilsäuremethylesterfreie Oel mit 0.6 g Pikrinsäure versetzt. Der genau wie früher⁵⁾ behandelte, rothe Niederschlag (0.9 g) ergab 0.21 g = 2.1 pCt. reines Indol. Bei einem Vergleichsversuch mit einem Gemisch von 0.2 g Indol, 4.8 g Benzylalkohol und 5.0 g Benzylacetat wurden 0.19 g reines Indol erhalten. Bei diesem Gehalt an Indol ist also die Bestimmung durch das Pikrat, wenn sie sorgfältig durchgeführt wird, annähernd quantitativ.

3. Versuch. Ein den im Versuch 1 und 2 erhaltenen Resultaten ganz entsprechendes Resultat ergab die Untersuchung eines bei einem grösseren Versuch mit 230 kg Jasminblüthen erhaltenen Extracts mit Petroläther. Diesen Versuch, welcher sich auf einen längeren Zeitraum (ca. 14 Tage) er-

¹⁾ Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 512 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 296 [1901]; 35, 2355 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 24 [1902].

⁴⁾ Die wässrig-schwefelsaure Lösung wurde gleichfalls mit negativem Resultat nach E. Erdmann auf Anthranilsäuremethylester geprüft.

⁵⁾ A. Hesse, diese Berichte 32, 2612 [1899].

streckte, habe ich bei meiner Anwesenheit in Grasse nicht vollständig zu Ende geführt. Bei der Verarbeitung der Extracte wurde aber ganz genau nach meinen Angaben gearbeitet. In 135 g des im Ganzen 985 g betragenden Extractes konnte in der oben beschriebenen Weise nicht die geringste Spur freien Anthranilsäuremethylesters nachgewiesen werden. Das aus diesem Extract in der oben angegebenen Weise mit Dampf gewonnene Oel (14.3 g = 442 g pro 1000 kg Blüten) hatte das spec. Gewicht 1.001, die Verseifungszahl 199.3.

4. Versuch. Dieses aus dem Extract destillierte Oel enthielt wieder wie das vorige Indol und Anthranilsäuremethylester. Die quantitativen Bestimmungen ergaben 2.0 pCt. bzw. 0.377 pCt.

5. Versuch. Extraction mit Schwefeläther. Am 25. August extrahirte ich in ganz analoger Weise 40 kg frische Jasminblüthen mit Aether. Dieser ist zur praktischen Extraction der Jasminblüthen ungeeignet, da dieses Lösungsmittel ausser dem Oel, den harzigen Extractivstoffen und dem Pflanzenwachs auch noch einen Theil des wässrigen Zellinhaltes der Blüthe aufnimmt. Die Verarbeitung des Extractes war daher eine sehr unangenehme, und das ätherische Oel liess sich nur durch sehr häufiges Ausschütteln mit Petroläther von den übrigen Extractstoffen trennen. Der primäre Extract liess sich auch nicht auf Anwesenheit oder Abwesenheit von Anthranilsäuremethylester untersuchen; vielmehr konnte ich dazu erst das durch Abdestilliren mit Dampf gewonnene Oel verwenden. Die Ausbeute an Letzterem betrug 15.4 g = 385 g pro 1000 kg Blüten. Spec. Gew.: 0.9935, opt. Drehung: + 2°36'. In dem Oel liess sich weder Anthranilsäuremethylester, noch Indol nachweisen. Um zu untersuchen, ob vielleicht sehr geringe Mengen Indol vorhanden waren, wurde das Oel im Vacuum fractionirt und das über 110° bei 12 mm Druck Uebergelende auf Indol geprüft. Auch diese Fraction war absolut indolfrei. Ein Gehalt von 0.2 pCt. hätte sich auf diesem Wege positiv nachweisen lassen müssen¹⁾.

6. Versuch. Oelgehalt der Blüten nach der Extraction.

Durch Destillation der nach Versuch 1 und 5 extrahirten Blüten mit Dampf wurden noch 2 g eines ätherischen Oeles erhalten, dessen Eigenschaften nicht bestimmt werden konnten, weil es durch Ausscheidung von Pflanzenwachs²⁾ erstarrte. Die ätherische Lösung des Oeles ergab aber mit Aetherschwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag in reichlicher Menge. Aus der Verseifungszahl der Hälfte des Niederschlages ergab sich ein Gehalt von 4.5 pCt. Anthranilsäuremethylester. Die andere Hälfte ergab, diazotirt und mit β -Naphthol gekuppelt, sehr starke Farbstoffbildung.

7. Versuch. Extraction von Abfallblüthen mit Petroläther. Das durch Destillation der bei der Enflourage entstehenden Abfallblüthen gewonnene ätherische Oel war, wie ich früher³⁾ zeigte, indolfrei, aber es enthielt Anthranilsäuremethylester. Ein durch Extraction von Abfallblüthen gewonnenes Oel enthielt weder Indol noch Anthranilsäuremethylester.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 34, 2923 [1901].

²⁾ Siehe diese Berichte 36, 1461 [1903], Fussnote 4.

³⁾ Dasselbst S. 2927.

Aus den vorstehenden Versuchen mit selbst dargestellten Extracten frischer Jasminblüthen ergeben sich also folgende Resultate:

1. Die mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen Extracte frischer Jasminblüthen enthalten, wenn sie nicht mit Wasserdampf behandelt werden, nicht die geringste Menge freien Anthranilsäuremethylesters. Das durch Destillation dieser Extracte gewonnene ätherische Oel enthält aber quantitativ bestimmbare Mengen (ca. 0.4 pCt.) dieses Esters. Gute Handelsproducte verhalten sich ganz analog¹⁾.

2. Auf den Gehalt an freiem Indol habe ich die nicht destillirten Jasminextracte bisher nicht untersucht. Aus den Versuchen 1—4 ergibt sich aber das anscheinend widerspruchsvolle Resultat, dass bei der Extraction von frischen Jasminblüthen und Destillation des Extracts indolhaltiges und bei einem wenige Tage darauf vorgenommenen Extractionsversuch indolfreies Jasminöl erhalten wurde. Zwar wurden die beiden Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln angestellt, aber dieser Unterschied bietet allein keine Erklärung für die verschiedenen Resultate. Denn die früher und auch neuerdings untersuchten indolfreien Jasminextracte des Handels waren mit Petroläther gewonnen, welches Lösungsmittel bei meinen Versuchen gerade indolhaltiges Oel ergeben hatte. Die weitere, für die Bildung der Riechstoffe und die technische Gewinnung derselben sehr wichtige Aufklärung dieser Versuchsergebnisse, welche nur durch sehr sorgfältige Versuche mit frischen Blüthen an Ort und Stelle erfolgen kann, ist mir augenblicklich nicht möglich. Wie schon früher erwähnt²⁾, gedachte ich, diese Untersuchungen in der Weise durchzuführen, dass die Jasminblüthen nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahirt werden sollten. Die obigen Versuche waren die ersten nach dieser Richtung hin.

Einige neuerdings veröffentlichte Arbeiten anderer Forscher geben Hinweise, wie man solche Extractionsproducte untersuchen kann, aber auch im Verein mit meinen früheren Untersuchungen, wie die obigen Resultate zu deuten sind. Bourquelot und Herissey³⁾ haben bei der Maceration der Wurzel von *Geum urbanum* mit Wasser und darauf folgender Destillation mit Wasserdampf die Bildung von Eugenol

¹⁾ Ich habe in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe von Jasminextracten des Handels untersucht. Bezüglich des Gehalts an Anthranilsäuremethylester verhielten sich dieselben genau so wie die selbst dargestellten Präparate. In keinem dieser Producte habe ich aber Indol auffinden können. Der Kürze wegen habe ich nur die Untersuchung meiner eigenen Präparate beschrieben. Vergl. auch *Die chemische Industrie* 25, 1 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 2931 [1901].

³⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 18, 369.

beobachtet. Ein alkoholischer Extract der Wurzel war dagegen geruchlos, nahm aber bei Einwirkung eines Fermentes Geruch nach Eugenol an. Nach den Untersuchungen von Desmoulière¹⁾ befindet sich in einigen Violaceen ein leicht spaltbares Glucosid des Salicylsäuremethylesters, welcher bekanntlich schon sehr häufig in Form derartiger complexer Verbindungen aufgefunden worden ist²⁾.

Durch Untersuchung eines Jasminextracts auf Indol und Anthranilsäuremethylester vor und nach der Einwirkung eines glucosidspaltenden Fermentes wird sich jetzt leicht feststellen lassen, ob das wechselnde Auftreten dieser beiden Verbindungen in den Producten der Destillation, Extraction und Enfleurage der Jasminblüthen sich darauf zurückführen lässt, dass in der Jasminblüthe Glucoside oder andere complexe Verbindungen enthalten sind, welche durch fermentative Spaltung in ihre Componenten zerlegt werden können.

Die in der Jasminblüthe nach obigen Versuchen von mir angenommenen complexen Verbindungen des Indols und Anthranilsäuremethylesters verhalten sich, wie man bereits aus den bisher erlangten Resultaten folgern muss, augenscheinlich nicht bei allen Operationen gleichmässig. Die den Anthranilsäuremethylester liefernde Verbindung ist durch Behandlung mit Wasserdampf leicht spaltbar³⁾; sie lässt sich aus den Jasminblüthen mittels Petroläther extrahiren, aber nur zum Theil, denn das nach der möglichst erschöpfenden Extraction der Blüthen durch Destillation noch in Spuren gewonnene Oel (s. oben Versuch 6) enthält relativ reichliche Mengen Anthranilsäuremethylester.

Die Indol bildende Verbindung wird durch Wasserdampf anscheinend aber nicht leicht zerlegt, denn das durch Destillation frischer Jasminblüthen (l. c.) erhaltene Oel war indolfrei. Die bei der Enfleurage stattfindenden Reactionen, sowie auch unter Umständen die bei der Extraction ohwaltenden Verhältnisse führen dagegen zur Bildung von Indol. Welche Einflüsse hierbei mitwirken, ob vielleicht Diastasen in Betracht zu ziehen sind, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Bezüglich des Gehalts der frischen Jasminblüthen an ätherischem Oel haben die oben beschriebenen Extractionsversuche übereinstimmend eine doppelt so grosse Ausbeute ergeben, als die

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 19, 121.

²⁾ Siehe insbesondere die Untersuchungen von van Romburgh (Bericht von Schimmel & Co., October 1898, S. 51). Der Ester ist zweifellos auch in analoger Form in den Tuberosenblüthen enthalten (vergl. diese Berichte 36, 1465 [1903]).

³⁾ Siehe auch diese Berichte 34, 2925 und 2927 [1901].

früheren Versuche¹⁾. Abgesehen von der sorgfältigeren Versuchsanordnung ist vielleicht der Umstand eine Erklärung für diese Differenzen, dass obige Versuche mit ausgesuchtem Material zu einer Zeit gemacht worden sind, als die Blüten ihre volle Entwicklung erreicht hatten. Zu einer genauen Bestimmung der zu dieser Zeit mit den entsprechenden Blüten bei der Enfleurage erhaltenen Oelmengen, wie sie früher²⁾ durchgeführt worden war, hatte ich keine Gelegenheit. Vergleicht man diese bei obigen Versuchen gewonnene Ausbeute mit der früheren Ausbeute bei der Enfleurage³⁾, so würde sich ergeben, dass bei der Enfleurage nicht 9 Mal, sondern nur 4—5 Mal soviel ätherisches Oel in das Pomadenfett übergeht⁴⁾, als in der Blüte enthalten ist. Die Zahlen sind aus obigen Gründen und auch weil der je nach der Temperatur 10—15 pCt. betragende Fettverlust bei der Enfleurage nicht in die Calculation eingesetzt worden war, ungenau und eigentlich nicht vergleichbar. Ich habe aber in allen meinen Versuchen nur die wirklich ermittelten Zahlenwerthe angegeben, und ich will daher diese diesmal nicht ermittelten Daten nicht weiter berücksichtigen. Selbstredend würde diese Verminderung des Factors 9 auf 4—5, auch wenn die letztere, kleinere Zahl sich be nochmaliger, genauer Durchführung von Vergleichsversuchen bestätigen sollte, die neue Auffassung des Enfleurageprocesses⁵⁾ nicht wesentlich beeinflussen.

Berlin, 10. März 1904. Laboratorium des Hofmann-Hauses.

228. Johannes Thiele und Hans Balhorn:
Ueber einen chinoïden Kohlenwasserstoff.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut Strassburg.]

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Während chinoïde Verbindungen, welche statt des einen doppelt gebundenen Sauerstoffs Kohlenstoff enthalten, vielfach dargestellt sind, ist es bisher nicht gelungen, beide Sauerstoffatome des Chinons durch Kohlenstoff zu ersetzen und so zu Abkömmlingen des Chinon-bismethylenids oder *p*-Xylylens, $\text{CH}_2:\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array} \text{C}:\text{CH}_2$, zu gelangen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2921 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2922 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 293, 2929 [1901].

⁴⁾ Also ungefähr die bei den ersten Vergleichsversuchen (diese Berichte 33, 1589 [1900]) ermittelten Werthe.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 293, 2928 [1901]; 36, 1459 [1903]; Die chemische Industrie 25, 1 [1902].