

Das natürliche Moschusaroma;

von

Heinrich Walbaum.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Der natürliche Moschusgeruch gehört zu den wichtigsten und kostbarsten Wohlgerüchen. Obgleich verschiedene Stoffe pflanzlichen und animalischen Ursprungs nach Moschus oder moschusähnlich riechen, so ist doch bei keinem Naturprodukt dieser Geruch so ausgeprägt, wie bei dem eigenartigen Sekret, welches sich in dem am Bauche des männlichen Moschustieres (*Moschus moschiferus*) befindlichen Beutel absondert. Dieser kurzweg als Moschus bekannte Stoff ist eine fetthaltige, braunschwarze, krümelige Masse, die hauptsächlich in der Parfümerie, aber auch noch bisweilen in der Medizin Verwendung findet. Eine genaue chemische Untersuchung ist mit diesem Sekret bisher noch nicht vorgenommen worden, namentlich aber ist über den eigentlichen Träger des charakteristischen Moschusgeruches nichts bekannt¹⁾. Der einem frisch geöffneten Beutel des Moschustieres entnommene Moschus hat einen höchst unangenehmen, durchdringenden Geruch, der den feinen, wirklichen Moschusgeruch fast überdeckt und durch Ammoniak und andere noch nicht bekannte Stoffe hervorgerufen wird.

Um zu sehen, wie viel mit Wasserdämpfen flüchtige Riechstoffe der Moschus enthält, wurden zuerst 500 g Moschus mehrere Tage lang mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene Destillationswasser, auf dem nur sehr wenig Öl schwamm, lieferte beim Aussalzen und Ausschütteln mit Äther 7 g = 1,4 % rohes Moschusöl. Die dunkelbraune, stark aber sehr unrein nach Moschus riechende Flüssigkeit destillierte im Vakuum

¹⁾ Die Resultate dieser Abhandlung sind bereits im Bericht von Schimmel & Co., April 1906, S. 98 veröffentlicht. — Vgl. auch Patentanmeldung von Schimmel & Co., Nr. 23255, IV. Kl. 23a vom 26. Jan. 1905.

etwa zur Hälfte zwischen 200° und 210° bei 9 mm als ein gelb-braunes, dickes Öl über, das sich von der vorhergehenden Fraktion schon durch einen bedeutend reineren Moschusgeruch unterschied. In dieser Fraktion war demnach der Moschusriechstoff angereichert vorhanden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wurde der Moschusgeruch nicht zerstört, und das so behandelte Öl destillierte alsdann im Vakuum bei 7 mm zwischen 160°—164°. In dieser Fraktion ließ sich durch die Natriumprobe weder Schwefel noch Stickstoff nachweisen; mit Natriumbisulfit entstand keine Verbindung, und fuchsinschweflige Säure wurde nicht rot gefärbt. Dagegen reagierte die Fraktion mit Semicarbazid und lieferte ein gut kristallisierendes Semicarbazon. Beim Erwärmen dieses Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein starker, reiner Moschusgeruch. Somit hatte der Vorversuch ergeben, daß der Moschusriechstoff ein Keton ist, das zwar in sehr geringer Menge in dem kostbaren Moschus vorkommt, aber in der angegebenen Weise bei Anwendung größerer Mengen Rohmaterials sich jedenfalls rein darstellen lassen würde.

Es wurden daher nach und nach 7 kg Tonkin-Moschus verarbeitet, wobei es sich als zweckmäßig erwies, den Moschus zuerst mit Äther so lange zu extrahieren, bis der Rückstand nur noch nach faulem Harn roch und dann das nach Absieden des Äthers zurückbleibende Moschusextrakt, eine dunkelbraune, weiche Masse, mit Wasserdampf auszudestillieren. Es ergab sich, daß der Gehalt an ätherischem Moschusöl bei äußerlich anscheinend gleich gutem Moschus sehr verschieden sein kann. So erhielt ich z. B. aus einem Kilogramm Moschus 5 g = 0,5%, ferner aus 3 kg 21,2 g = 0,7% rohes Moschusöl, während eine andere Sendung aus 3,051 kg 62 g = 2,07% Öl ergab.

Das rohe Moschusöl, wie es durch Ausschütteln der Destillationswässer mit Äther erhalten wird, enthält noch freie Fettsäuren und verseifbare Bestandteile (Fette). Die Säurezahl des Öles war 8, die Esterzahl 16. Es wurde daher zur weiteren Reinigung mit etwas alkoholischem Kali kurze Zeit erwärmt und nach dem Abscheiden oder Auswaschen des Öles mit Wasser im Vakuum fraktioniert.

62 g des rohen Öles destillierten nach dieser Behandlung folgendermaßen:

490 Walbaum: Das natürliche Moschusaroma.

I. Fraktion. 65°—160° bei 7 mm	12,5 g
II. Fraktion. 160°—166° bei 7 mm	36,3 g
	48,8 g.

Außerdem blieb ein ziemlich bedeutender Rückstand im Destillationsgefäß zurück.

Nach nochmaligem Fraktionieren wurden im ganzen 37,5 g = 1,2% des Moschus einer bei 3—4 mm von 145°—147° siedenden Fraktion erhalten, welche fast ganz aus dem neuen Keton bestand; denn beim Behandeln mit Natriumacetat und salzsaurem Semicarbazid erstarrte sie fast vollständig zu dem festen Semicarbazon. Von dieser Hauptfraktion destillierten dann bei einer aufs neue vorgenommenen Destillation 30 g von 142°—143° bei 2 mm; der Rest ging bis 145° über.

Die physikalischen Konstanten des Ketons, welches den Namen Muskon erhalten hat, waren folgende:

Siedep. 142°—143° bei 2 mm; 327°—330° bei 752 mm. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck schien teilweise Zersetzung einzutreten.

$$d_{15}^0 \text{ 0,9268; } n_{D25}^0 \text{ 1,47900; } n_{D15}^0 \text{ 1,4644; } \alpha_D - 10^0 6'.$$

- I. 0,1202 g Substanz gaben 0,3544 g CO₂ und 0,1356 g H₂O.
 II. 0,1593 g Substanz gaben 0,4706 g CO₂ und 0,1818 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₅ H ₂₈ O:	C ₁₆ H ₃₀ O:	I.	II.
C	80,25	80,57	80,41
H	12,60	12,70	12,54
			12,68 „.

Schwefel und Stickstoff waren in dem Keton nicht nachzuweisen.

Auch bei der Verbrennung des Ketons mit Kupferoxyd nach Dumas wurde kein Stickstoff erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode in Benzollösung gab für das Keton folgende Werte:

235,7	234	226	249.
Berechnet für			
C ₁₅ H ₂₈ O:	C ₁₆ H ₃₀ O:		
224,28	238,30.		

Als Molekularrefraktion ergibt sich nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$$

für das Molekül C₁₅H₂₈O 69,68, berechnet 69,19; für das Molekül C₁₆H₃₀O 73,61, berechnet 73,69.

Das Muskon ist ein dickes, farbloses Öl, welches sich in Wasser nur sehr wenig, dagegen in Alkohol leicht und in jedem Verhältnis löst. Es hat einen kräftigen, aber höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der in seiner Konzentration etwas an den Duft trockener Tannennadeln erinnert und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt; z. B. in der sehr dünnen wäßrigen Lösung oder bei 0,1 bis 0,01 Teil in 100 Teilen 50 Prozent. Alkohol.

Das Muskon teilt mit dem Ionon die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden. Man ist daher immer nur kurze Zeit imstande, den Moschusgeruch des Muskons wahrzunehmen.

Unter den Bestandteilen des ätherischen Moschusöles ist das Muskon der einzige Träger des eigentlichen Moschusaromas. Die in den niedriger siedenden Anteilen von 65°—160° bei 7 mm sich vorfindenden Stoffe haben einen abstoßenden, widerlichen Geruch, der die Entfaltung des keineswegs aufdringlichen Muskongeruchs sehr beeinträchtigt. Diese Fraktion ist noch nicht genauer untersucht, doch scheinen pyrrolartige Verbindungen darin zu sein; denn die Dämpfe derselben verursachen auf einem mit Salzsäure benetzten Fichtenspan eine deutliche Rotfärbung.

Muskonoxim und Muskonsemicarbazon.

Mit Hydroxylamin und Semicarbazid bildet das Muskon kristallisierende Verbindungen. $\frac{1}{2}$ g Muskon wurde mit $\frac{1}{2}$ g Hydroxylaminchlorhydrat und einer Lösung von 1 g KOH in 5 g Alkohol gekocht. Nach einer Stunde war der Muskongeruch verschwunden, und auf Zusatz von Wasser fiel ein zähes Öl aus, das allmählich erstarrte. In Alkohol ist das Oxim leicht löslich und wurde daraus in Nadeln vom Schmelzp. 46° erhalten. Zu mehrmaligem Umkristallisieren reichte die Menge nicht aus; es ist daher nicht sicher, ob das Oxim schon ganz rein war und den richtigen Schmelzpunkt hatte.

Besonders charakteristisch und zum Nachweis geeignet ist das Semicarbazon. Dieses wird erhalten, wenn man 1 g Muskon mit 1 g Natriumacetat und 1 g Semicarbazidchlorhydrat und wenig Alkohol zu einem Brei anrührt und einen Tag lang

stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Semicarbazon als feste, weiße Masse aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 133° — 134° schmilzt. Das Muskonsemicarbazon kristallisiert in feinen, weißen Prismen, die vollkommen geruchlos sind. Wird eine Spur derselben mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so macht sich die Abspaltung von Muskon alsbald durch einen kräftigen Moschusgeruch bemerkbar. Die Analyse des Semicarbazons gab Zahlenwerte, aus denen sich die Formel $C_{16}H_{31}ON_3$ oder die Formel $C_{17}H_{33}ON_3$ berechnen läßt.

Analysen des zweimal umkristallisierten Semicarbazons, Schmelzpunkt 131° — 132° .

- I. 0,1213 g Substanz gaben 0,3032 g CO_2 und 0,1264 g H_2O .
 II. 0,1250 g Substanz gaben 0,3142 g CO_2 und 0,1270 g H_2O .
 III. 0,1636 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 13° und 756 mm = 0,02386 g N.

	I.	II.	III.
C	68,17	68,55	— %
H	11,66	11,29	— „
N	—	—	14,58 „.

Durch weiteres Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt noch etwas, und es wurden folgende Werte erhalten:

Schmelzpunkt des Muskonsemicarbazons 133° .

- I. 0,1467 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1390 g H_2O .
 II. 0,1243 g Substanz gaben 0,3130 g CO_2 und 0,1196 g H_2O .
 III. 0,1531 g Substanz gaben 0,3840 g CO_2 und 0,1516 g H_2O .
 IV. 0,1315 g Substanz gaben 0,3292 g CO_2 und 0,1326 g H_2O .
 V. 0,1799 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 14° und 767 mm = 0,02684 g N.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	68,60	68,68	68,40	68,24	— %
H	10,53	10,69	11,00	11,20	— „
N	—	—	—	—	14,92 „.

Schließlich lieferte das noch mehrmals umkristallisierte Präparat, dessen Schmelzpunkt nicht über 134° stieg, folgende Zahlen:

- I. 0,1396 g Substanz gaben 0,3534 g CO_2 und 0,1412 g H_2O .
 II. 0,1252 g Substanz gaben 0,3161 g CO_2 und 0,1284 g H_2O .
 III. 0,1258 g Substanz gaben 0,3180 g CO_2 und 0,1242 g H_2O .
 IV. 0,1238 g Substanz gaben 0,3112 g CO_2 und 0,1278 g H_2O .
 V. 0,1843 g Subst. gaben 23 ccm N bei 13° und 755 mm = 0,0270 g N.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	69,04	68,86	68,94	68,56	— %
H	11,24	11,39	10,97	11,47	— „
N	—	—	—	—	14,65 „.

Berechnet für $C_{16}H_{31}ON_3$:

Mol.-Gew. 281,43; O = 16.

Berechnet für $C_{17}H_{33}ON_3$:

Mol.-Gew. 295,45; O = 16.

C	68,22	69,05 %
H	11,13	11,28 „
N	14,96	14,25 „.

Die geringen Unterschiede, welche die beiden in Betracht kommenden Formeln in dem Prozentgehalt des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aufweisen, erschweren die Entscheidung für die eine oder die andere Formel. Mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt des Ketons sowie aus anderen Gründen halte ich es jedoch für wahrscheinlicher, daß das Muskon die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O$ hat. Weitere Aufschlüsse über das Muskon gaben die Resultate der Reduktion und Oxydation, doch müssen die Einzelheiten dieser Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Die Frage, ob der natürliche Moschusriechstoff mit dem vielfach als Ersatz für Moschus verwendeten sog., „künstlichen Moschus Baur“¹⁾ Trinitroisobutyltoluol oder dessen Homologen oder einem der verschiedenen Derivate dieser Nitrokohlenwasserstoffe identisch sei, eine Ansicht, die sich nach H. Zwaardemaker²⁾ nicht von vornherein zurückweisen läßt, ist somit durch die Isolierung des Muskons entschieden. Der „künstliche Moschus“ und das Muskon sind nicht identisch und haben nicht die geringste Beziehung zu einander. Es besteht hier vielmehr eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche zweier ganz verschiedener Körper, wie man sie ja häufiger beobachten kann.

Miltitz bei Leipzig, im April 1906.

¹⁾ Ber. 24, 2832 (1891); 31, 1344 (1898); 32, 3647 (1899).

²⁾ Die Physiologie des Geruches, Leipzig 1895, S. 225.