

diesen wertvollen Untersuchungen geht hervor, daß sich der Riechstoff bei Jasmin und Tuberose während der Dauer der Enfleurage stets von neuem bildet und von dem Fett absorbiert wird. Es ergibt sich hieraus die Überlegenheit der Enfleurage gegenüber dem Extraktionsverfahren für einzelne Blütensorten. Bei anderen Blüten trifft dies jedoch nicht zu; so lieferten nach Hesse und Zeitschel¹⁾ 1000 kg Orangenblüten bei der Enfleurage rund 100, bei der Mazeration 400 und bei der Destillation mit Wasserdampf 1200 g Öl (von denen ca. 400 g in das Wasser übergehen).

A. Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln.

Der Erste, der die Verwendung flüchtiger Lösungsmittel zur Extraktion von Blüten vorgeschlagen hat, war Robiquet. In einer im Jahre 1835 erschienenen Abhandlung²⁾ führt er aus, daß einige Pflanzen, wie z. B. Jonquille, Jasmin, Heliotrop und Tuberose, trotz ihres lieblichen Geruchs, auf die gewöhnliche Weise kein ätherisches Öl liefern. Er fand, daß man den Riechstoff der Jonquillen durch Ausziehen mit Äther und Verdunsten dieses niedrig siedenden Lösungsmittels gewinnen könne. Im folgenden Jahre stellte L. A. Buchner³⁾, angeregt durch den erfolgreichen Versuch Robiquets, fest, daß die Extraktion mit Äther auch bei anderen Blüten mit leicht vergänglichem Aroma, z. B. denen von *Philadelphus coronarius*, *Tilia europaea* und *Reseda odorata* gut ausführbar sei. In derselben Weise verfuhr Favrot⁴⁾, als er im Jahre 1838 die Duftstoffe der „flores Acaciae“

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245.

²⁾ *Recherches sur l'arome de la jonquille*. Journ. de Pharm. 21 (1835), 335; Buchners Repert. f. d. Pharm. 54 (1835), 249; Pharm. Zentralbl. 1835, 553.

³⁾ Versuche zur Extraktion von Blüten mit Äther. Buchners Repert. f. d. Pharm. 56 (1836), 382.

⁴⁾ Journ. de Chim. méd. 1838, 221; Pharm. Zentralbl. 1838, 442.

(also wohl von *Robinia Pseudacacia?*) sowie der Blüten von *Syringa vulgaris* mit Äther auszog.

Sehr eingehend beschäftigte sich Millon¹⁾ in Algier mit der Extraktion von Blüten durch flüchtige Lösungsmittel. Er empfahl zu diesem Zweck Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Holzgeist und die flüchtigsten Anteile des Benzins.

Millon brachte die Blüten in einen „*appareil à déplacement*“, füllte mit Äther auf und erneuerte diesen nach 10 bis 20 Minuten. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Extrakt bewahrte er offen auf, weil er glaubte, daß der Zutritt der Luft günstig auf den Riechstoff wirke. Es ist dies aber nur eine Täuschung; wird nämlich das Lösungsmittel nicht sehr sorgfältig unter Zuhilfenahme des Vakuums entfernt, so riecht man die geringsten Spuren noch, wenn das Extrakt in einem geschlossenen Gefäße aufbewahrt wird. Es war Millon nicht unbekannt, daß die Hauptmenge des Extrakts aus Pflanzenwachs besteht, das in Alkohol fast unlöslich ist, und er bestimmte aus der Gewichts-differenz des Extrakts, vor und nach der Behandlung mit Alkohol, die Menge des in ihm enthaltenen Riechstoffs.

Auch auf die Bedeutung der Tageszeit für die Ernte machte Millon aufmerksam. Nelken müssen nach 2- bis 3stündiger intensiver Besonnung, Rosen des Morgens, wenn sie vollständig aufgeblüht sind, Jasminblüten vor Sonnenaufgang geerntet werden. Cassie riecht für ein geübtes Organ verschieden, je nachdem die Blüte morgens, mittags oder abends gesammelt ist. Zur Extraktion werden von Millon empfohlen: Orangenblüten, Tuberosen, Heliotrop, Levkojen und Narzissen.

Die Verwendung des jetzt allgemein gebräuchlichen Petroläthers an Stelle von Äther ist von H. Hirzel²⁾ in Leipzig vorgeschlagen worden; seine zu diesem Zwecke konstruierten Apparate waren bereits im Jahre 1864 in Frankreich, England, Österreich und mehreren Staaten Deutschlands patentiert. Das Problem, die Extraktion unter Verwendung von Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther zu einem technisch brauchbaren Verfahren zu gestalten, versuchte auch um dieselbe Zeit A. Piver.³⁾ Die Benutzung von Methylchlorid als Lösungsmittel befürwortete Camille Vincent.⁴⁾

Zu Anfang der siebziger Jahre arbeitete Louis Roure⁵⁾ ein Verfahren aus, durch Extraktion von Blüten höchst konzentrierte

¹⁾ *Mémoire sur la nature des Parfums et sur quelques fleurs cultivables en Algérie.* Journ. de Pharm. et Chim. III. 30 (1856), 407; Compt. rend. 43 (1856), 197.

²⁾ Hirzels Toiletten-Chemie. III. Aufl. Leipzig 1874, S. 77.

³⁾ Ibidem S. 79.

⁴⁾ Piesse, *Chimie des parfums.* 1903, S. 69.

⁵⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1900, 27.

Parfüms in Gestalt alkohollöslicher Produkte zu gewinnen, die als „*Essences concrètes*“ im Jahre 1873 auf der Wiener Weltausstellung erschienen. Einen sehr komplizierten Apparat ließ sich Laurent Naudin¹⁾ 1875 patentieren, der unter anderem auch gestattete, die Destillation des mit Riechstoff beladenen Lösungsmittels im Vakuum vorzunehmen.

Industrielle Anwendung findet das Verfahren der Extraktion von Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln erst seit 25 bis 30 Jahren. Massignon errichtete zu dieser Zeit eine Extraktionsanlage in Cannes, deren Apparate den in der Zuckerindustrie gebräuchlichen Diffuseuren nachgebildet waren. Das mit dem Blumenduft gesättigte Lösungsmittel wurde in einer Vakuumdestillierblase verdampft. Als Extraktionsmittel versuchte Massignon zuerst Äther, Schwefelkohlenstoff, Methylchlorid und Benzol, schließlich kam er zu der Überzeugung, daß für seine Zwecke ein gereinigter Petroläther vom spez. Gewicht 0,650 am geeignetsten sei. Später verkaufte Massignon seine Fabrik und seine Patente an Léon Chiris. Allmählich wurden weitere Fabriken mit Blütenextraktionsanlagen ausgerüstet, und gegenwärtig zählt man in Grasse etwa 15 größere derartige Betriebe. In Jaffa errichtete Garnier eine Fabrik zur Extraktion von Cassieblüten und in Kara-Sarlii bei Karlovo in Bulgarien eine solche, um Rosen nach der Extraktionsmethode zu behandeln. Neuerdings ist auch in Neu-Caledonien eine Anlage zum Extrahieren von Cassie und anderen, hierzu auf der Insel angebauten Blumen eingerichtet worden.

Die praktische Ausführung des Verfahrens der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln zerfällt in vier Teile:

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels.
2. Methodische Erschöpfung der Blüten.
3. Verdampfung des Lösungsmittels und Gewinnung des mit Riechstoffen beladenen Blütenwaxes (*cire parfumée*).
4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels.

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels. Das in den meisten Fällen angewandte Lösungsmittel ist Petroläther vom spez. Gewicht 0,650 (15°); man reinigt ihn durch aufeinander-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. II. 38 (1882), 586 bis 600.

folgende Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und fraktioniert über festem Paraffin in einer mit Kolonne versehenen Blase, um die leichtesten und schwersten Anteile zu entfernen. Seltener benutzt man Benzol, da dies den Nachteil hat, stark gefärbte Extrakte zu geben. Schwefelkohlenstoff ist unbrauchbar, weil er stets einen unangenehmen Geruch hinterläßt. Ebenso wenig hat sich Tetrachlorkohlenstoff bewährt. Der Verwendung des Äthers steht sein hoher Preis im Wege.

2. Methodische Erschöpfung der Blüten. Die Extrakteure der feststehenden Extraktionsapparate sind zylindrische Gefäße von verschiedener Größe, in der Regel von etwa 500 Litern Inhalt, in die 3 bis 4 zur Aufnahme der Blüten bestimmte, niedrige Zylinder aus Drahtgeflecht oder gelochtem Blech übereinandergesetzt werden. Die Extrakteure sind luftdicht durch einen abnehmbaren Deckel verschließbar und werden in verschiedener Weise so aufgestellt, daß das Lösungsmittel mit Hilfe einer Pumpe zwischen den einzelnen Gefäßen zirkulieren kann. Sie stehen im Kreise oder in Reihen und sind entweder sämtlich nebeneinander (Fig. 55, S. 268) oder in zwei Etagen übereinander angeordnet (Fig. 54, S. 267).

Nachdem von jeder Füllung 3 bis 4 Auszüge (*lavages*) gemacht sind, werden die Blüten durch neue ersetzt, was in der Regel nach 24 Stunden geschieht, so daß das Extraktionsmittel jedesmal 6 bis 8 Stunden mit den Blüten in Berührung bleibt. Nur wenn während der hohen Ernte die Zeit drängt, wechselt man die Blüten alle 8 oder sogar alle 4 bis 5 Stunden, erzielt aber dann eine unvollständige Erschöpfung des Materials.

Jede Blütenfüllung wird in der Regel dreimal extrahiert, seltener zwei- oder viermal. Man nimmt zur dritten (oder letzten) Extraktion frischen Petroläther, zur zweiten Extraktion solchen, der zu einer früheren dritten gedient hat und zur ersten Extraktion (also zu den frischen Blüten) solchen, der einmal zur zweiten und einmal zur dritten Extraktion benutzt worden ist. Das Lösungsmittel einer jeden Extraktion wird in einem besonderen Behälter aufgefangen.

Ob dieselbe Blütenmenge zwei-, drei-, viermal oder noch öfter extrahiert wird, hängt von der Art der zu behandelnden Blüten und von der Ansicht des betreffenden Fabrikanten ab.

Ebenso sind die Meinungen darüber verschieden, wie häufig man denselben Petroläther benutzen kann, ehe man ihn der Destillation unterwirft.

In einzelnen Fällen hat man, um die Ausbeute zu erhöhen, die Extrakteure zum Anwärmen eingerichtet, hat dabei aber nur eine größere Ausbeute an Pflanzenwachs, nicht aber an Riechstoffen erzielt.

3. Verdampfung des Lösungsmittels. Man arbeitet in einer oder mehreren Blasen unter Atmosphärendruck oder im Vakuum. Gewöhnlich läßt man das Lösungsmittel zunächst in einer großen Blase unter Atmosphärendruck verdampfen, bis die Temperatur fast zu dem Punkt gestiegen ist, bei dem der Duft des Riechstoffes an Feinheit einbüßen würde, dann setzt man die Verdampfung in einer Vakuumblyase fort und beendet sie schließlich in einem Glaskolben.

Die letzten Spuren des Lösungsmittels werden entfernt, indem man in die geschmolzene Wachsmasse kleine Mengen absoluten Alkohols einführt, wodurch ein stürmisches Aufwallen entsteht.

Die so erhaltenen Blütenextrakte werden als „konkrete Öle“ (*Essences concrètes*) bezeichnet. Die daraus in der unten beschriebenen Weise hergestellten alkoholischen Auszüge heißen „Blütenextraits“ (*Extraits aux fleurs*) und die nach Entfernung des Alkohols verbleibenden reinen Öle „*Quintessences*“.¹⁾

4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Bei der Kostspieligkeit des Lösungsmittels sucht man durch zweckentsprechende Vorkehrungen Verluste möglichst zu vermeiden. Deshalb benutzt man recht große und gut gekühlte Schlangen, um die Dämpfe aus den Blasen, Extrakteuren und Reservoirs zu kondensieren. Auch muß das Auspuffrohr der Vakuumpumpe mit einem gut wirkenden Kühlsystem verbunden werden. Arbeitet man ohne Vakuum, so sind die Petrolätherverluste geringer, allein das Verdampfen unter Atmosphärendruck hat den bereits erwähnten Nachteil, daß die gegen Wärme sehr empfindlichen Blumendüfte durch die höhere Temperatur leiden.

Das nach beendigter Extraktion den Blüten noch anhaftende Lösungsmittel entfernt man, indem man in die durch Rohre mit dem Kühler verbundenen Extrakteure direkten Dampf einleitet,

¹⁾ Jeancard et Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums*. Paris 1904, S. 12.

oder indem man die Blüten aus den Extraktionsgefäßen in eine Blase füllt und dort das flüchtige Extraktionsmittel mit Wasserdampf abtreibt.

Ausbeuten. Diese wechseln sehr stark, je nach dem angewandten Lösungsmittel, der Temperatur, bei der man arbeitet, und der Dauer der Extraktion.

Es werden bei der Extraktion mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur an konkreten Ölen erhalten von je 1 kg:

Viktoria-Veilchen	1,5 bis 1,8	g
Rosen	1,7	„ 2,5 „
Orangenblüten	2,0	„ 4,0 „
Jasmin	1,6	„ 2,25 „
Cassie	3,5	„ 5,0 „
Reseda	1,3	„ 1,5 „

Entfernung des Pflanzenwachses aus den konkreten Ölen. Zu diesem Zwecke behandelt man die erhaltenen Extrakte (*Essences concrètes*) mit starkem Alkohol, durch mehrtägiges Schütteln in Glasflaschen, meist unter Anwendung von Schüttelmaschinen (*batteuses*). Dann trennt man den Alkohol vom Ungelösten und kühlt ihn längere Zeit unter 0° ab; das dadurch ausgeschiedene Wachs beseitigt man durch Filtrieren, setzt eine Kochsalzlösung hinzu und hebt den obenauf schwimmenden Riechstoff ab, aus dem man, wenn notwendig, die letzten Spuren Alkohol im Vakuum entfernt.

Da sich beim Schütteln mit Alkohol das Pflanzenwachs zusammenballt und dann seine riechenden Bestandteile nur sehr schwer abgibt, so mischt man nach dem Vorschlage Massignons¹⁾ das Pflanzenwachs mit einem geruchlosen und sehr harten Mineralwachs, wodurch man eine Masse erhält, die im Mörser zerkleinert werden kann und die beim Behandeln mit Alkohol in diesem suspendiert bleibt und sich leichter ausziehen läßt.

Beschreibung der Arbeitsweise in der in Fig. 54 S. 267 abgebildeten Extraktionsbatterie.

In der schematischen Zeichnung sind die Extrakteure mit E_1 und E_2 bezeichnet. Sie haben einen Inhalt von etwa 500 l und sind innen durch 3 bis 4 Siebböden aus gelochtem Blech oder durch Drahtkörbe abgeteilt.

¹⁾ P. Jeancard, *Volatile solvents applied to flowers*. The American Perfumer 1 (1907), 10.

An dem luftdicht schließenden Deckel sind zwei Rohre angebracht, von denen das eine zum Einführen des Lösungsmittels, das andere zur Entlüftung des Apparats dient. Die Rohre haben ein biegsames Endstück und können durch Schrauben leicht auf dem Deckel befestigt werden. Der Boden des Extraktors verläuft schwach konisch, was ein vollständiges Entfernen des Lösungsmittels durch das in der Mitte angebrachte Rohr ermöglicht.

S stellt einen Kühler dar, in dem die entweichenden Dämpfe verdichtet werden; das Kondensat sammelt sich bei V und fließt in das Reservoir R_4 ; die nicht kondensierten Gase und die Luft entweichen durch das Rohr s. S_1 und S'' sind die zu den Blasen A und A_1 gehörigen Kühler.

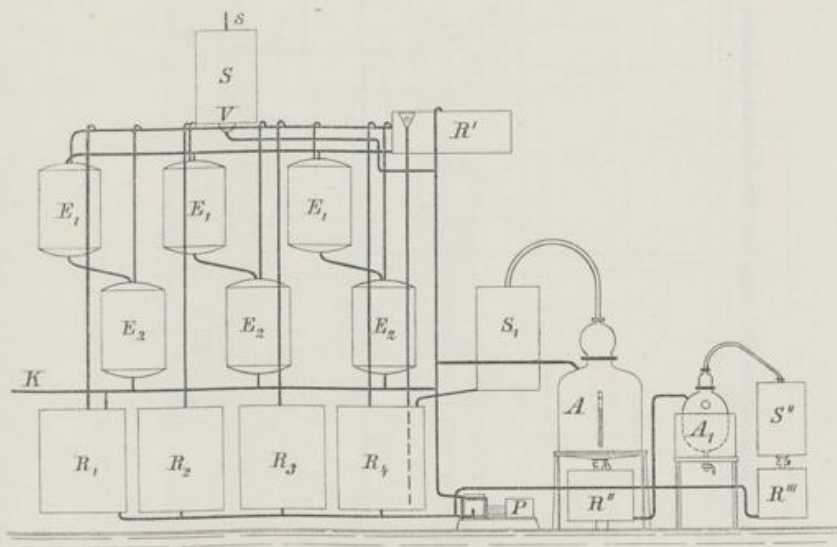


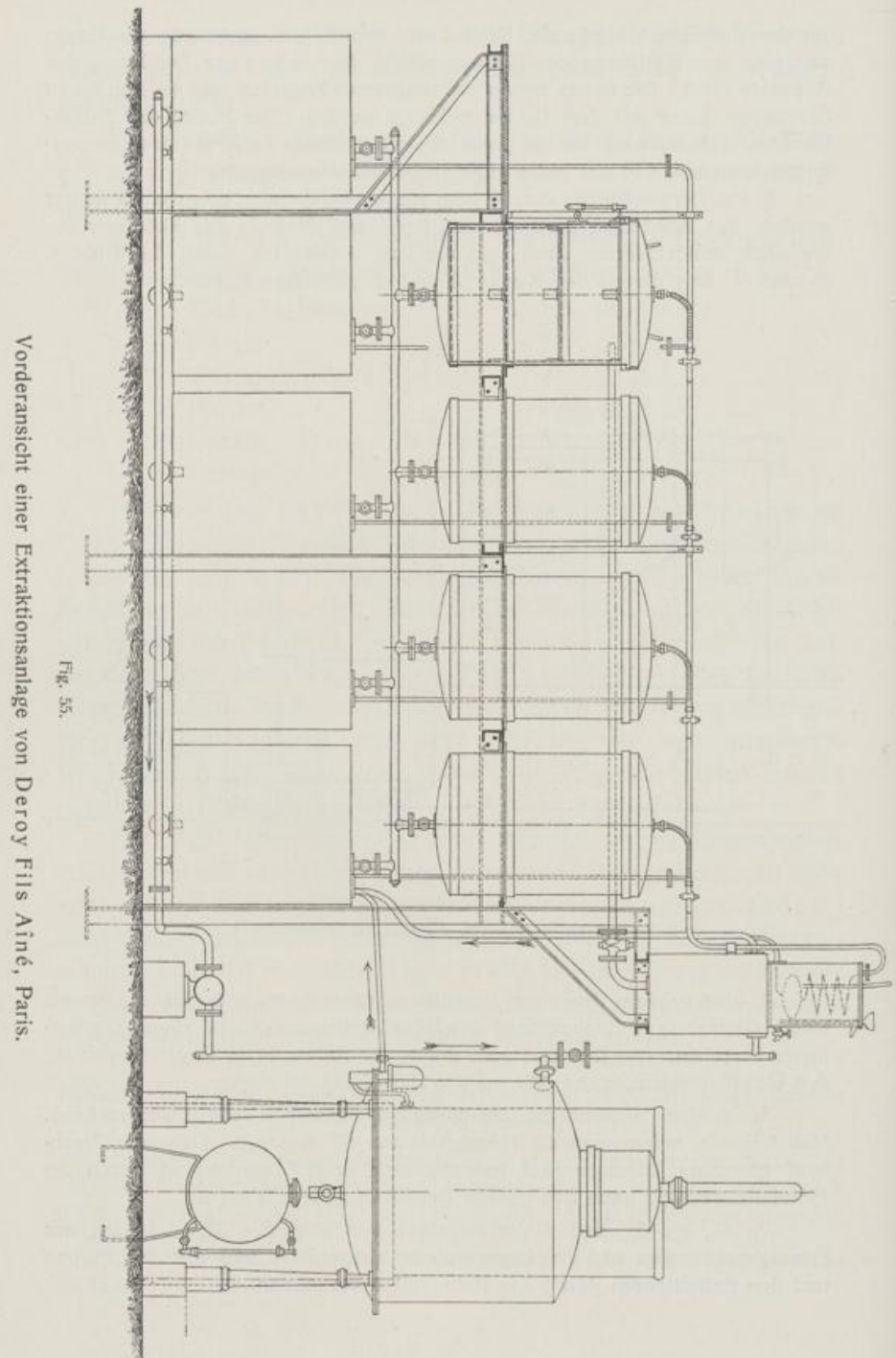
Fig. 54.

Schematischer Aufbau einer Extraktionsbatterie.

A , eine größere Blase zur Destillation unter Atmosphärendruck, ist mit einem Glasrohr zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes und einem Thermometer versehen. Das Destillat geht durch den Kühler S_1 in das Reservoir R_4 , den Destillationsrückstand läßt man in das Gefäß R' fließen.

A_1 ist eine Vakuumblaste, die durch ein Wasserbad geheizt werden kann. Man füllt sie, indem man die Flüssigkeit aus R'' einsaugt. Das vom Riechstoff getrennte Lösungsmittel befindet sich in R''' , von wo es durch die Zirkulationspumpe nach den großen Behältern geschafft wird.

R_1, R_2, R_3, R_4 sind 4 Vorratsgefäße von ungefähr 2000 l Inhalt, mit Flüssigkeitsständen und Entlüftungsrohren ausgerüstet und mit der Pumpe und den Extraktoren durch das Rohrsystem verbunden.



Vorderansicht einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Ainé, Paris.

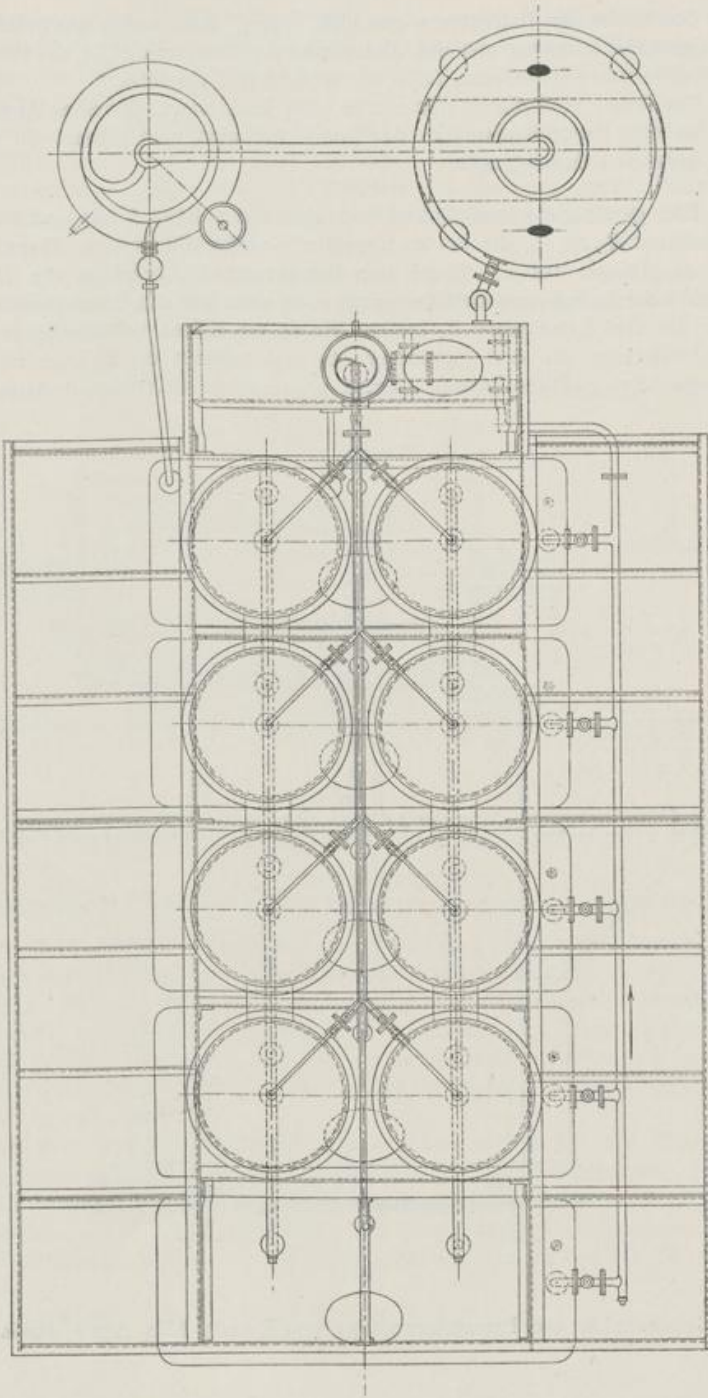


Fig. 56.

Grundriß einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Ainé, Paris.

Das Füllen der Extrakteure geschieht von R' aus, wohin das betreffende Lösungsmittel jedesmal aus den anderen Reservoirs mit Hilfe der Pumpe P geschafft wird. Am oberen Teile ist ein Überlauf angebracht.

Die Rohre sind durch eine starke Linie bezeichnet. An allen Apparaten und an den Kreuzungspunkten der Rohre befinden sich Hähne mit einem oder mehreren Durchgängen.

Das gereinigte Lösungsmittel tritt durch das Rohr K ein und fließt in die Behälter R_2, R_3, R_4 , die bis zu ungefähr $\frac{4}{5}$ vollgefüllt werden. Dann bringt man die Blüten auf die Siebe der Extrakteure E_1 , befestigt die Deckel, schraubt die Zufluß- und Entlüftungsrohre an und läßt das Lösungsmittel aus R' in die drei Extrakteure E_1 laufen, bis es die Blüten vollständig bedeckt. Dann füllt man die drei Extrakteure E_2 und bedeckt die Blumen mit dem Lösungsmittel aus den oberen Extrakteuren, deren Blüteninhalt darauf mit

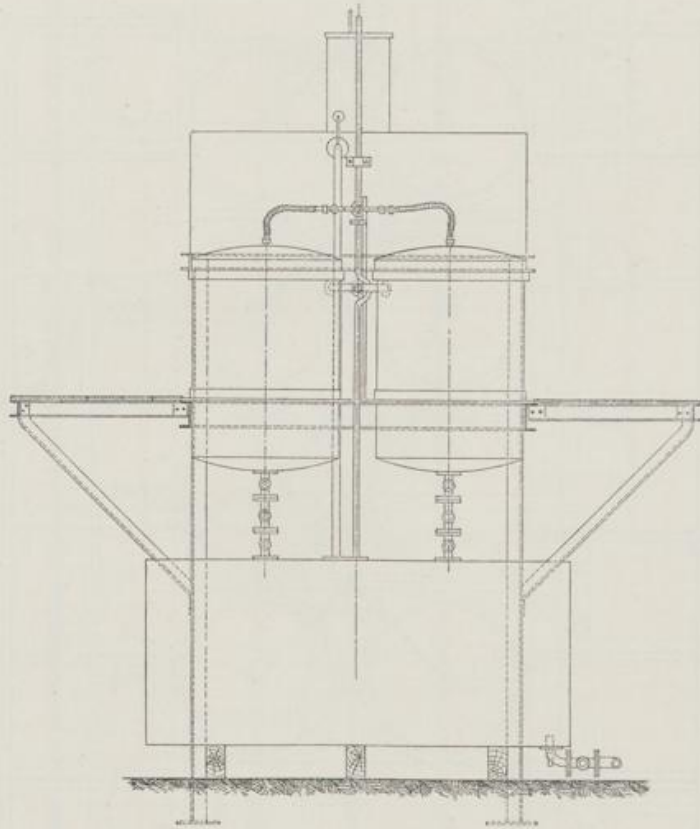


Fig. 57.

Seitenansicht der Extraktionsanlage von Deroys Fils Aîné, Paris.

neuem Lösungsmittel zusammengebracht wird. In dieser Weise werden die Blüten gewöhnlich dreimal hintereinander extrahiert. Diese drei Extraktionen macht man in 24 Stunden, nur wenn man sehr eilig ist, in 8 Stunden oder gar in 4 bis 5 Stunden.

Die von jeder Extraktion erhaltene Flüssigkeit wird getrennt aufbewahrt, der Behälter R_1 enthält die erste Extraktion, und wenn der Petroläther genügend mit Riechstoff beladen ist, destilliert man ihn in der großen Blase A , dann unter vermindertem Druck in der Blase A_1 und schließlich in einem Glaskolben ab.

Von den ausgezogenen Blüten läßt man das Lösungsmittel gut abtropfen und destilliert sie dann in einer großen Blase mit Wasserdampf, um den ihnen noch anhaftenden Petroläther zu gewinnen.

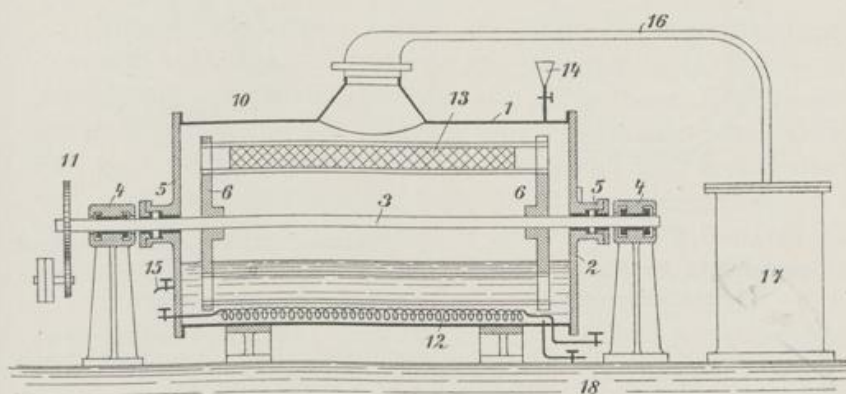


Fig. 58.

Längsansicht des Garnierschen Extraktionsapparates.

Beschreibung des Garnierschen Apparats zur Extraktion von Blüten.

Der in Fig. 58 bis 60 abgebildete, von Garnier¹⁾ konstruierte Apparat zur Extraktion von Blüten besteht aus einem feststehenden äußeren Zylinder 1 (Fig. 58 u. 59), der an der Stirnseite bei 2 eine durch einen Mannlochdeckel dicht verschließbare Öffnung hat. Im Innern des Zylinders befindet sich eine durch eine Welle 3 (Fig. 58) um die Längsachse drehbare Trommel. Die Welle geht mittels Stopfbüchsen 5 durch den äußeren Zylinder 1 hindurch und läuft in den Lagern 4.

Auf dem äußeren Rande der Stirnscheiben 6 (Fig. 60) der Trommel sind 12 kreisrunde, kranzförmig angeordnete Löcher 7 angebracht. Jedes dieser Löcher ist mit dem ihm auf der anderen Seite der Trommel gegenüberliegenden Loche durch einen Kranz von Stäben verbunden, die zusammen einen Hohlzylinder bilden. In diese Hohlzylinder, von denen die Trommel

¹⁾ Vgl. S. 263.

12 Stück enthält, können walzenförmige, aus gelochtem Blech angefertigte, korbartige Gefäße 13 (Fig. 58) hineingeschoben werden.

Die Trommel wird durch die Zahnradübersetzung 11 in rotierende Bewegung versetzt. Eine Schlange 12 erlaubt die im Zylinder enthaltene Flüssigkeit anzuwärmen. Der ganze Apparat ist durch ein Übersteigrohr 16 mit einem Kühler 17 verbunden und kann deshalb auch als Destillierapparat benutzt werden.

Soll der Apparat in Tätigkeit gesetzt werden, so schiebt man die mit Blüten gefüllten, zylindrischen Körbe 13 durch das Mannloch 2 (Fig. 59) in

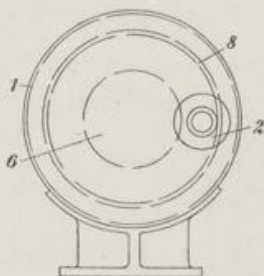


Fig. 59.

Seitenansicht des Garnierschen
Extraktionsapparates.

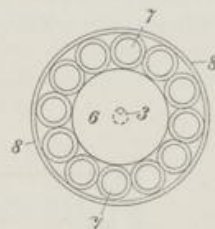


Fig. 60.

Seitenansicht der inneren Trommel
des Garnierschen Extraktions-
apparates.

die Trommel. Nun wird die Extraktionsflüssigkeit, also Petroläther, durch den Trichter 14 (Fig. 58) eingeführt, bis sie so hoch steht, daß der unterste, mit Blüten gefüllte Korb vollständig davon bedeckt wird. Wird die Trommel jetzt gedreht, so werden alle Körbe nach der Reihe in die Flüssigkeit eingetaucht. Nach Erschöpfung der Blüten wird die Flüssigkeit durch den am unteren Teile des Zylinders befindlichen Hahn 18 abgezogen. Dann läßt man durch ein ebenfalls unten angebrachtes Rohr direkten Dampf einströmen, um das den Blüten noch anhaftende Lösungsmittel durch Destillation wiederzugewinnen.