

Bericht
über die Fortschritte auf dem Gebiet der
Riechstoffe und ätherischen Oele i. J. 1900.

Von Dr. Ernst Erdmann.

[Schluss von S. 950.]

II. Ätherische Öle.

Der leichten Übersichtlichkeit wegen soll über die neuen an ätherischen Ölen angestellten Untersuchungen unter alphabetischer Anordnung der einzelnen Öle referirt werden. Zuvor aber sind solche litterarische Arbeiten zu besprechen, welche allgemeineren Charakter besitzen.

Allgemeines. E. Charabot hat umfassende und pflanzenphysiologisch sehr interessante Untersuchungen angestellt über die Änderungen, welche die Zusammensetzung ätherischer Öle mit der fortschreitenden Vegetation erleidet. Zu diesen Studien benutzte er hauptsächlich das Bergamottöl¹⁾, das Lavendelöl²⁾, das Pfefferminzöl³⁾, das Wermuthöl⁴⁾, und das Geraniumöl⁵⁾. Charabot geht von der Beobachtung aus, dass sich in ätherischen Ölen häufig Terpenbestandtheile neben einander vorfinden, welche in naher Beziehung zu einander stehen, Alkohole neben den zugehörigen Aldehyden oder Ketonen, sauerstoffhaltige Terpenverbindungen neben den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Er versucht die Frage, wie sich diese von einander abzuleitenden Bestandtheile in der Pflanze genetisch aus einander bilden, dadurch zu lösen, dass er die ätherischen Öle in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze oder auch aus verschiedenen Pflanzentheilen isolirt und ihre einzelnen Bestandtheile quantitativ bestimmt. — Als erste Gruppe werden von ihm die Linalool-haltigen Öle zusammengefasst, welche Terpenalkohole (Linalool, Geraniol), Ester dieser Alkohole, Limonen (Dipenten) und Citral enthalten. Beispiele hierfür sind die ätherischen Öle von *Citrus Bergamia*, *Citrus Bigaradia*⁶⁾ und *Lavendula vera*. Bei Untersuchung der grünen und reifen Früchte von *Citrus Bergamia*, welche das Bergamottöl liefern, ergab sich, dass beim Reifen eine Verminderung des Gehaltes an freier Säure, ebenso eine Verminderung des freien Linalools sowie des Gesamtlinalools eintritt, während sich der Gehalt an Linalyl-

¹⁾ Compt. rend. **129**, 728.

²⁾ Dasselbst **130**, 257.

³⁾ Dasselbst **130**, 518.

⁴⁾ Dasselbst **130**, 923.

⁵⁾ Dasselbst **131**, 806; eine zusammenfassende Veröffentlichung der Untersuchungen Charabot's findet sich Ann. Chim. Phys. (7), **21**, 207.

⁶⁾ Bull. Soc. Chim. Paris (3), **23**, 189.

acetat und an Terpen (Limonen und Dipenen) vermehrt.

Ganz Ähnliches ergab sich bei der Lavendelpflanze. Das Öl aus Pflanzen, welche eben erst Knospen trugen, hatte den höchsten Gehalt an freier Säure, der Estergehalt nahm zu bis zum Zeitpunkt der vollständigen Entfaltung der Blüthe: Linalylacetat und Terpen bildet sich während der Entwicklung der Pflanze.

Auch bei *Citrus Bigaradia* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Das ätherische Öl der Orangenblätter enthält viel Essigester des Linalools und Geraniols (ca. 60 Proc.), sowie freies Linalool und Geraniol (20 bis 25 Proc.); Limonen ist nur in geringer Menge vorhanden, erst wenn die Blätter völlig entwickelt sind, nimmt der Limonengehalt stark zu. Wenn das ätherische Öl in die Blüthe gelangt, lenkt es bereits die Ebene des Lichtes rechts ab; der Gehalt an r-Limonen nimmt in der Blüthe weiter zu, durch Oxydation bildet sich ferner aus dem Terpenalkohol Citral. — Als den zuerst entstehenden Terpenbestandtheil betrachtet Charabot das Linalool, welches seinerseits vielleicht aus dem von Power und Kleber⁷⁾ im ätherischen Öl von *Myrcia acris* aufgefundenen Myrcen oder einem analogen Terpen sich aufbaut. Das Linalool lässt das isomere Geraniol entstehen, dessen Oxydationsproduct das Citral ist; unter dem Einfluss der freien Säuren entstehen aus den Terpenalkoholen die Ester, andererseits durch Wasserabspaltung Terpene.

Eine andere Gruppe von Terpenverbindungen, die in ätherischen Ölen gemeinsam vorkommen, wird gebildet durch einen secundären Alkohol, Ester desselben und das entsprechende Keton. Dies ist der Fall bei dem Menthol- und Menthon-haltigen Pfefferminzöl. Charabot hat vier Öle in verschiedenen Entwicklungsstadien der *Mentha piperita* dargestellt und untersucht. Bei Beginn der Vegetation der Minze ist das Öl reich an Menthol (47,2 Proc. Gesammt-Menthol), arm an Ester. In dem Maasse, als die grünen Theile der Pflanze sich entwickeln, vermehrt sich der Gehalt an verestertem Menthol (Acetat, Valerianat), welches in den Blättern gebildet wird. Der Gehalt an Menthon, anfangs gering, vermehrt sich in dem Maasse, als sich der Gehalt an Gesammt-Menthol vermindert. Dieser Oxydationsvorgang findet nicht in den Blättern, sondern in den Blüthen statt⁸⁾. Daher ist

⁷⁾ Pharm. Rundschau **43**, 13.

⁸⁾ Vgl. die Studien Curtel's über die Physiologie der Blüthe, Ann. des sciences naturelles (8), **6**, 221.

das aus den Blüthenständen gewonnene Öl reich an Menthon; nur dann, wenn die Blüthen durch Insekteneiste verkümmern, erzeugen sie wenig Menthon.

Als Resultat ergibt sich, dass die Metamorphose der Terpenverbindungen in der Pflanze sich in zwei Phasen vollzieht, entsprechend den beiden Hauptphasen der Vegetation. Zuerst findet die Bildung der Terpenalkohole statt, aus denen sich unter Wasserabspaltung theils Ester, theils Terpene bilden. Diese Umformung hat ihren Sitz in den mit Chlorophyll versehenen Organen und entspricht der Periode der Entwicklung der grünen Theile, der Periode lebhafter Assimilation. Die zweite Phase fällt zusammen mit derjenigen Lebensperiode der Pflanze, während welcher die Athmungsenergie die Assimilation überwiegt. Die Quantität des durch die Gewebe gebundenen Sauerstoffs ist dann beträchtlich, die primären Alkohole verwandeln sich in Aldehyde, die secundären in Ketone.

Folgt auf eine lange Periode langsamer Entwicklung eine sehr active Vegetationsperiode, bei der reichliche Neubildung von Terpenalkoholen und Estern stattfindet, so tritt der Ketongehalt zurück, da der Oxydationsprozess mit jener Neubildung nicht Schritt halten kann. Dies wurde bestätigt durch Untersuchung des Wermuthöles in verschiedenen Stadien des Wachsthums von *Artemisia Absynthium L.* Das in einer Periode sehr langsamer Entwicklung der Pflanze gewonnene Öl war reicher an Thujon, während in der Periode starker Vegetationsentwicklung sich viel Thujylalkohol und Ester desselben bildeten, der Thujongehalt daher prozentisch geringer wurde.

Schlüsslich ergab sich bei Anwendung der Untersuchungsmethode auf diejenige *Pelargoniumspecies*, welche das südfranzösische Geraniumöl liefert, beim Reifen der Pflanze wiederum ein Wachsen des Estergehaltes unter Abnahme der freien Säure. Gleichzeitig tritt eine gewisse Zunahme des Citronellolgehaltes ein. Wahrscheinlich durch Oxydation des Citronellols bildet sich das im Geraniumöl in geringer Menge enthaltene 1-Menthon.

Basilicumöl. Im Jahresberichte des botanischen Gartens in Buitenzorg (Java) für 1898⁹⁾ wird über zwei verschiedene Basilicumöle berichtet: a) Eine grossblättrige Varietät von *Ocimum Basilicum*, von den Einheimischen „Selasih Mekah“ genannt, lieferte bei der Destillation 0,18 bis 0,32 Proc. ätherisches Öl, welches 30 bis 40 Proc. Eugenol, sowie

⁹⁾ Chem. Centr. 1900, I, 906 aus Schimmel & Co., Geschäftsbericht, 1900, I, 5.

einen um 190° siedenden, angenehm riechenden Körper enthielt. D²⁶. 0,90. Drehung — 15,25° bis — 18°. b) Das Öl einer zweiten Varietät (D²⁵. 0,948; Kp. 214—218°) bestand hauptsächlich aus Methylchavicol. Durch alkoholisches Kali wurde daraus Anethol, durch Oxydation Anissäure erhalten.

Das Cardamomöl aus Kamerun-Cardamom wird nach dem Bericht von Heinr. Haensel¹⁰⁾ aus den Früchten von *Amomum angustifolium* Sonnerat dargestellt und zeigt durch sein niedrigeres specifisches Gewicht (D¹⁵. 0,9071) und durch sein optisches Verhalten (Linksdrehung) grosse Verschiedenheit von dem Cardamomöl aus indischem Cardamom.

Cascarillöl. Auf der Münchener Naturforscherversammlung berichtete H. Thoms¹¹⁾ über eine auf seine Veranlassung von G. Fendler ausgeführte Untersuchung des Cascarillöles. Dieses Öl ist zu ca. 1 Proc. in der Rinde von *Croton Eluteria* enthalten. D¹⁵. 0,914; Drehung + 4,81. Das Öl enthält 2,1 Proc. freie Säure, hauptsächlich ölige „Cascarillsäure“ (eine ungesättigte Säure, welche isomer ist mit Undecylensäure C₁₁H₂₀O₂), daneben Palmitinsäure und Stearinsäure; ferner wurden isolirt Eugenol (0,3 Proc.), ein Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₈(OH) und von Kohlenwasserstoffen: 1-Limonen (8,8 Proc.), p-Cymol (13,2 Proc.), verschiedene Sesquiterpene und ein Terpen C₁₀H₁₆ (Kp. 155—157°), welches mit Pinen nicht identisch ist und ein festes Nitrosochlorid (F. 91—92°) liefert.

Cassia-Fistula-Öl wurde von der Firma Heinr. Haensel¹²⁾ in Pirna aus den Früchten der Röhren-Cassia destillirt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fest (F. 41°), von fruchtartigem Geruch und schwach saurer Reaction, welche von Buttersäure herrührt.

Chrysanthemumöl. Durch Destillation der grünen Blätter von *Chrysanthemum japonicum* hat G. Perrier¹³⁾ 0,16 Proc. eines grünlichen Öles gewonnen, dessen Geruch an Minze und Camillen erinnert (D¹⁵. 0,932).

Citronellöl. Im Citronellöl von Ceylon, aus dem Citronellgrase „Lana Batu“ destillirt, fanden Schimmel & Co.¹⁴⁾ außer den bereits bekannten Körpern Camphen, Borneol, Geraniol und Citronellol neu auf: 1-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol und zwei Sesquiterpene. Ein anderes Citro-

¹⁰⁾ 1900, IV, 7.

¹¹⁾ Verhandl. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, II, 648; Arch. Pharm. 238, 671.

¹²⁾ Geschäftsbericht 1900, III, 10.

¹³⁾ Chem. Centr. 1900, I, 858 aus Bull. Soc. Chim. (3), 23, 216.

¹⁴⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1899, II, 12.

nellöl von feinerer Qualität, welches in Java aus einem „Maha pangiri“ genannten Citronellgras destillirt wird, enthält qualitativ dieselben Bestandtheile, aber die Mengenverhältnisse sind wesentlich andere¹⁵⁾. Während der Citronellalgehalt des Javaöles fast doppelt so gross ist, wie beim Lana-Batu-Öl, tritt der Gehalt an Methyleugenol bei ersterem sehr zurück. Im Lana-Batu-Öle wurden 8 bis 10,7 Proc. Methyleugenol und 28,2 Proc. Citronellal gefunden; im Javaöl 0,8 Proc. Methyleugenol und 50,4 bis 55,3 Proc. Citronellal.

Citronenöl. E. Theulier¹⁶⁾ untersuchte den sogen. Citronencampher (Citrapten), welcher bei Destillation des Citronenöles im Vacuum hinterbleibt, und isolirte daraus eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung (F. 145°) und geringe Mengen einer amorphen Substanz (F. 76°).

optischen Drehung und der Löslichkeit in Wasser. Am reinsten erwiesen sich die Präparate der Firma Heinrich Haensel in Pirna, welche zuerst (im Jahre 1876) terpenfreie Öle auf den Markt gebracht hat.

Darwinia-Öl. Baker und Smith²⁰⁾ untersuchten zwei ätherische Öle der Gattung Darwinia, eines in Neu-Süd-Wales (Australien) wachsenden Strauches. Die Blätter der Species *Darwinia fascicularis* Rudge liefern ein sehr angenehm riechendes Öl (D¹⁹. 0,915; Drehung + 1,2°), welches 57—65 Proc. Geranylacetat und ca. 13 Proc. freien Terpenalkohol enthält. In dem Öl von *Darwinia taxifolia* (D²¹. 0,8734; Drehung — 6,5°) wurde 1-Pinen nachgewiesen und Linalool wahrscheinlich genacht.

Eucalyptusöl. Aus den Blättern folgender Eucalyptusspecies ist ätherisches Öl neu dargestellt und beschrieben worden:

	Ölausbeute Proc.	D ¹⁵ .	Nachgewiesene Bestandtheile	Autor
<i>Eucalyptus Smithii</i>	1,353	—	Eucalyptol	Baker und Smith ²¹⁾
<i>Eucalyptus Dawsonii</i> („Slaty Gum“)	0,172	0,9414	Phellandren	Baker und Smith
<i>Eucalyptus Camphora</i> („Sally“, „Swamp Gum“)	0,398	0,916	Pinen, Eucalyptol, Eudesmol ^{21a)}	Baker und Smith
<i>Eucalyptus bicolor</i> (<i>Eucalypt. lar-</i> <i>giiflorens</i>)	—	0,8866	Phellandren, Eucalyptol	Schimmel & Co. ²²⁾
„Red Gum of Tenterfield“	—	0,9144	Eucalyptol (kein Phellandren)	Schimmel & Co.
<i>Eucalyptus oreades</i>	1,16	0,8869	Phellandren (kein Eucalyptol), Eudesmol	Baker ²³⁾
<i>Eucalyptus maculosa</i> („Spotted Gum“)	1,06	0,9075	Eucalyptol, d-Pinen	Baker

Auf die beachtenswerthen Vorschläge, welche zur Werthbestimmung des Citronenöles einerseits von Walther, andererseits von Parry gemacht worden sind, wurde schon beim Citral hingewiesen.

Nachdem bereits Idris¹⁷⁾ auf die Verschiedenartigkeit der Producte, welche unter der Bezeichnung „terpenfreies Citronenöl“ im Handel sind, aufmerksam gemacht hatte, sind die terpenfreien Citronen- und Pommeranzenöle des Handels auch von N. Wender und G. Gregor¹⁸⁾, sowie von Ernest J. Parry¹⁹⁾ untersucht worden. Das Resultat dieser Untersuchungen ist, dass die im Handel vorkommenden „terpenfreien“ Öle sehr oft verfälscht sind, und dass selbst die von renommirten Firmen bezogenen Proben grosse Differenzen zeigen hinsichtlich der

Frejaröl ist ein von Heinr. Haensel²⁴⁾ in Pirna in den Handel eingeführtes ätherisches Öl. Es stammt aus Ostindien und wird aus einem nicht näher bekannten Holz destillirt. Sein charakteristischer Wohlgeruch wird zur Verwendung in der Parfümerie- und Seifenfabrikation empfohlen.

Geraniumöl. Jeancard und Satie²⁵⁾ machen über die verschiedenen Geraniumöle umstehende Angaben.

Für die Bestimmung des Estergehaltes kommt in Betracht, dass die Geraniumöle einen bei Oxydation an der Luft allmählich zunehmenden Gehalt an freien Säuren besitzen.

²⁰⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, II, 16 aus Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33, 163.

²¹⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, I, 24 aus Proceedings of the Linnean Society of New South Wales 1899, 292.

^{21a)} Siehe oben S. 947.

²²⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, II, 30.

²³⁾ Daselbst 1900, II, 30 aus Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales 1899, 596.

²⁴⁾ Geschäftsbericht 1900, IV, 14.

²⁵⁾ Chem. Centr. 1900, I, 348 aus Bull. Soc. Chim. Paris (3), 23, 37.

¹⁵⁾ Daselbst 1900, I, 11.

¹⁶⁾ Chem. Centr. 1901, I, 113 aus Rev. gén. de Chim. pure et appliquée 3, 421.

¹⁷⁾ Chemikerzeit. 1899, 23, 642.

¹⁸⁾ Daselbst 1900, 24, 210.

¹⁹⁾ Terpeneless essential oils, London 1900; vgl. auch Ernest J. Parry, The chemistry of essential oils, London 1899, S. 340.

Geraniumöl von	Dts.	Drehung	Ester- gehalt Proc.	Alkohol- gehalt Proc.
Cannes . .	0,8972	- 9,40	9,80	61,31
Spanien . .	0,9073	- 7,30	7,84	66,28
Corsica . .	0,9012	- 8,00	7,00	68,55
Afrika . .	0,9006	- 8,06	8,08	63,19
Bourbon . .	0,8905	- 8,20	6,65	71,28
Indien . .	0,8960	- 0,48	11,30	84,62

Jasminöl. Untersuchungen über Jasminblüthenöl hat A. Hesse²⁶⁾ in einer Reihe sehr ausführlicher Abhandlungen veröffentlicht. Eine kurze Zusammenfassung ergibt Folgendes:

Die durch Enfleurage gewonnene Jasminpomade enthält 0,4 bis 0,6 Proc. ätherisches Öl. Dies durch Extraction und Destillation mit Wasserdämpfen isolirte ätherische Jasminblüthenöl hat nach Hesse folgende Zusammensetzung:

65	Proc. Benzylacetat ²⁷⁾
7,5	- Linalylacetat ²⁷⁾
6	- Benzylalkohol ²⁷⁾
15,5	- Linalool ²⁷⁾
3	- Jasmon C ₁₁ H ₁₆ O
2,5	- Indol
0,5	- Anthranilsäuremethylester.

Es gelang Hesse indessen nicht, die beiden letztgenannten Bestandtheile, Indol und Anthranilsäuremethylester, in einem von L. Pillot hergestellten Präparat, welches durch Extraction frischer Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel und Entfernen des letzteren gewonnen war, nachzuweisen. Seine zuerst ausgesprochene²⁸⁾ Ansicht, dass der geringe Gehalt an Anthranilsäuremethylester dem durch Enfleurage gewonnenen Jasminblüthenöl nicht eigenthümlich sei, sondern aus Orangenblüthen herstamme, welche bei der Vorbereitung des Enfleuragefettes benutzt werden²⁹⁾, hat er selbst nicht aufrecht erhalten³⁰⁾. Vielmehr wurde durch Hesse's Untersuchung einer unzweifelhaft aus reinen Jasminblüthen stammenden Jasminpomade die zuerst von E. Erdmann³¹⁾ gemachte Angabe, dass sich Anthranilsäuremethylester im Jasminblüthenöle finde, lediglich bestätigt. Die Annahme, dass der Anthranilsäureester sich erst bei der Enfleurage „bilde“, erscheint, so lange Hesse die

²⁶⁾ A. Hesse und Friedr. Müller, Ber. **32**, 565, 765; A. Hesse, Ber. **32**, 2611; **33**, 1585; **34**, 291.

²⁷⁾ Eine Angabe über das Vorkommen dieser Bestandtheile im Jasminblüthenöle findet sich bereits in dem D.R.P. von E. Erdmann und H. Erdmann No. 122 290 vom 28. Mai 1898.

²⁸⁾ Ber. **33**, 1589.

²⁹⁾ Vgl. auch Jeancard und Satie, Bull. Soc. Chim. Paris (3), **23**, 555.

³⁰⁾ Ber. **34**, 295.

³¹⁾ Verhandl. der Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in München 1899, I, 139; ferner D.R.P. No. 122290.

Frage offen lässt, woraus er sich denn bilden kann, nicht glaublich. Eher denkbar ist eine solche nachträgliche Bildung des Indols; es muss dann aber der primäre stickstoffhaltige Bestandtheil (Pyrrolderivat?³²⁾), welcher das Indol entstehen lässt, ebenfalls nachweisbar sein.

Die fernere Hypothese Hesse's, dass die Jasminblüthen während der 24 stündigen Enfleurage noch neunmal so viel Öl produciren, als sie beim Abpfücken enthielten, ist durch seine Versuche nicht bewiesen, da die Ausbeutebestimmungen nicht mit demselben Extraktionsmittel (thierischem Fett, Vaselinöl) ausgeführt wurden, sondern nach ganz verschiedenen, mit nicht controlirten Fehlerquellen behafteten Methoden.

Künstliches Jasminblüthenöl ist seit einigen Jahren im Handel. Das „Narceol“ der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ist ein solches synthetisches Product, hergestellt unter Benutzung der Patente 110 386 und 122 290. Die Untersuchungen Hesse's hat die Firma Heine & Co. für ihre Handelsprodukte praktisch verwortheit.

Ingweröl. Nach H. von Soden und W. Rojahn³³⁾ ist der hauptsächlichste Bestandtheil des Ingweröles ein fast geruchloses Sesquiterpen C₁₆H₂₄, das Zingiberen (D¹⁵.0,872; Kp. 269—270°; Drehung —69°). Der Vorlauf des Ingweröles enthält geringe Mengen von Aldehyden.

Kadeöl. Studien über das Wachholderbeeröl von Juniperus Oxycedrus, auch Kadeöl oder Oleum cadinum genannt, dem das Sesquiterpen „Cadinin“ seinen Namen verdankt, sind von Cathelineau und Haussler veröffentlicht worden³⁴⁾.

Kaempferia-Öl ist aus der Wurzel der in Java wachsenden Kaempferia Galanga L. von P. van Romburgh³⁵⁾ dargestellt und untersucht worden. Neben Terpenen enthält das Öl p-Methoxyzimmtsäureäthylester.

Lavendelöl (französisches) enthält, wie Schimmel & Co.³⁶⁾ nachgewiesen haben, Cumarin.

Lemongrasöl besteht nach Tieemann³⁷⁾ aus ca. 73 Proc. Citral a³⁸⁾, 8 Proc. Citral b, 19 Proc. Terpenen und Alkoholen.

³²⁾ Ein Pyrrolderivat wurde im Pommeranzenöl aufgefunden.

³³⁾ Chem. Centr. 1900, II, 97 aus Pharm. Ztg. **45**, 414.

³⁴⁾ Bull. Soc. Chim. Paris (3), **19**, 577; **21**, 378; **23**, 557.

³⁵⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, II, 37.

³⁶⁾ Daselbst 1900, II, 40.

³⁷⁾ Mitgetheilt von M. Kerschbaum, Ber. **38**, 884.

³⁸⁾ Vgl. unter Citral, S. 940.

Limettblüthenöl, ein Öl von grün-gelber Farbe (D. 0,870, Drehung + 21° 30') enthält einen basischen, in ätherischer Lösung fluorescirenden Bestandtheil, welchen Ernest J. Parry³⁹⁾ für Anthranilsäuremethylester anspricht.

Linaloë-Öl wurde von Schimmel & Co. untersucht⁴⁰⁾. Die höchstsiedende Fraction des verseiften Öles enthielt Geraniol und viel festes Terpineol. Letzteres wurde in krystallisirtem Zustande isolirt, wie dies schon früher bei einigen anderen ätherischen Ölen, wie Cardamomen-, Liebstöck-, Cajeputöl gelungen ist. Die Zusammensetzung des Linaloë-öles berechnet sich etwa zu

90	Proc. l-Linalool
6,5	- d-Terpineol
3,5	- Geraniol.

Löffelkrautöl wurde von Schimmel & Co.⁴¹⁾ aus frischem, sorgfältig zerkleinerterem Löffelkraut destillirt und in einer Ausbeute von 0,04 Proc. des frischen Krautes gewonnen. D. 0,933 bis 0,950.

Melilotenöl ist von H. Haensel⁴²⁾ aus getrockneten Blüthen des Steinklees (*Melilotus officinalis*) destillirt worden. Es enthält Cumarin und hat das intensive Aroma des Steinklees.

Oleanderblätteröl⁴³⁾, aus den Blättern des gewöhnlichen *Nerium-Oleanders* (Apocynacee) destillirt, wird in einer Ausbeute von 0,025 Proc. als schwach rechts-drehendes, dunkelfarbiges Öl gewonnen. Es hat stark gewürzhaften Geruch und Geschmack und wird bei gewöhnlicher Temperatur theilweise fest.

Orangenblüthenöl. Auf den Prioritätsstreit zwischen Walbaum und E. und H. Erdmann, betreffend den Nachweis von Anthranilsäuremethylester im Orangenblüthenöl, sei verwiesen⁴⁴⁾. Die Thatsache ist unabänderlich bestehen geblieben, dass in E. und H. Erdmann's Patentanmeldung E. 5958 vom 28. Mai 1898⁴⁵⁾, inzwischen ertheilt als D. R. P. No. 122290, das älteste öffentliche Document für dies bemerkenswerthe natürliche Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters vorliegt.

Künstliche Riechstoffe, welche nach dem genannten Patente von der Actiengesell-

³⁹⁾ Chemist and Druggist **56**, 993.

⁴⁰⁾ Geschäftsber. 1900, II, 42.

⁴¹⁾ Daselbst 1900, I, 31, vgl. Gadamer, Arch. Pharm. **237**, 92.

⁴²⁾ Heinr. Haensel, Geschäftsber. 1900, II, 16.

⁴³⁾ Daselbst 1900, IV, 20.

⁴⁴⁾ Ber. **32**, 1512; **33**, 2061, 2994; Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 419, 813, 937, 1057.

⁴⁵⁾ Nicht vom 28. Mai 1899, wie Walbaum (Ber. **33**, 2994) irrthümlich behauptet.

schaft für Anilinfabrikation in Berlin hergestellt und in den Handel gebracht werden, sind ausser dem früher genannten Narceol (S. 988) die Marken Irolène extra, ein dem natürlichen Neroliöl genau nachgebildetes Präparat, und Irolène seifenecht, speciell für die Seifenfabrikation bestimmt.

Pappelknospenöl enthält nach einer Untersuchung von Fichter und Katz⁴⁶⁾ rechtsdrehendes Humulen, jenes Sesquiterpen C₁₅H₂₄, dessen inactive Modification den Hauptbestandtheil des Hopfenöles bildet. Die Substanz, welche den angenehmen Geruch des Öles bedingt, geht nach Schimmel & Co.⁴⁷⁾ bei der Fractionirung mit den niedrigst siedenden Anteilen über.

Petersilienöl. Mit dem bereits wiederholt untersuchten Öl der Umbellifere *Apium petroselinum* L. haben sich auch C. Bignani und G. Testoni⁴⁸⁾ beschäftigt. Sie halten es nach ihren Versuchen für wahrscheinlich, dass das Petersilienöl zu 50 Proc. aus einem Körper

C₆H₂(OCH₃)(O₂CH₂)(C₃H₅) besteht.

Pommeranzenschalenöl. Im Öl der süßen Pommeranzenschalen (*Oleum Aurantii dulcis*) ist, wie oben bereits bemerkt wurde, Anthranilsäuremethylester vorhanden.

Eine ausführlichere Untersuchung dieses Öles ist von Karl Stephan⁴⁹⁾ veröffentlicht worden. Die sauerstoffhaltigen Körper betragen nicht mehr als 1 Proc. des Öles. Hiervon sind nach Stephan etwa 5,7 Proc. Decylaldehyd, 8,5 Proc. Caprylsäureester, 7,0 Proc. Nonylalkohol, 39,4 Proc. d-Terpineol, 37,4 Proc. d-Linalool (schon von Parry nachgewiesen).

Rosenöl. Im deutschen Rosenöle wurden von H. Walbaum und K. Stephan⁵⁰⁾ ausser Rhodinol (Geraniol) nachgewiesen: Normaler Nonylalkohol, Citral, l-Linalool, Phenyläthylalkohol⁵¹⁾, l-Citronellol⁵²⁾.

Auf Grund der neueren Untersuchungen über Rosenöl ist von Schimmel & Co. ein künstliches Rosenöl hergestellt und auf den Markt gebracht worden.

Rubidol ist der gesetzlich geschützte Name für eine alkoholische, nach Himbeeren riechende Lösung von Riechstoffen unbekannter Herstellung, welche die Firma Hein-

⁴⁶⁾ Ber. **32**, 3183.

⁴⁷⁾ Geschäftsber. 1900, I, 35.

⁴⁸⁾ Chem. Centr. 1900, I, 975 aus Gazz. chim. ital. **30**, I, 240.

⁴⁹⁾ J. pr. Chem. **62**, 523.

⁵⁰⁾ Ber. **33**, 2302.

⁵¹⁾ Zuerst aufgefunden von Soden und Rojahn, vgl. S. 944.

⁵²⁾ Vgl. Tiemann und Schmidt, Ber. **29**, 923.

rich Haensel⁵³⁾) als Grundstoff für Extraits und Toiletteseifen in den Handel bringt.

Sadebaumöl. Über das Öl von Juniperus Sabina liegen ausführliche Untersuchungen vor von Emil Fromm⁵⁴⁾ und von F. W. Semmler⁵⁵⁾. Es wurden in dem ätherischen Öl (Oleum Sabinae) interessante neue Verbindungen aufgefunden:

1. ca. 25 bis 30 Proc. eines Terpens $C_{10}H_{16}$, welches mit keinem bekannten Terpenkohlenwasserstoff zu identifizieren war und von Semmler Sabinen genannt wird.

2. Als Hauptbestandtheil der Essigsäureester eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$, des Sabinols⁵⁶⁾.

3. Unter den Verseifungsproducten des Sadebaumöls lassen sich außer Essigsäure in geringer Menge andere, mehrbasische Säuren⁵⁷⁾ nachweisen, von denen die eine flüssig ist, die andere krystallisiert (F. 181°).

4. Schimmel & Co.⁵⁸⁾ fanden in der von 220—250° siedenden Fraction einen Bestandtheil, welcher sich mit Natriumbisulfatlösung verbindet, ein Oxim (F. 85°) und ein Phenylhydrazon liefert. Es handelt sich also um einen Aldehyd oder ein Keton. Im Vorlauf des Sadebaumöles findet sich ferner Diacetyl⁵⁹⁾.

Saffloröl. Das ätherische Öl von Carthamus tinctorius enthält gesättigte und ungesättigte Säuren der Fettsäure, welche von H. Rondel Le Sueur⁶⁰⁾ näher untersucht wurden.

Sandelholzöl. a) Ostindisches⁶¹⁾. Das bisher in seiner Zusammensetzung noch wenig bekannte ätherische Öl des Holzes von Santalum album L. ist neuerdings von verschiedenen Seiten studirt worden. Am eingehendsten sind die Untersuchungen von Guerbet⁶²⁾, sowie namentlich die mit sehr grossen Quantitäten ausgeführten Untersuchungen aus dem Leipziger Laboratorium von Heine & Co., veröffentlicht durch H. von Soden⁶³⁾ und Fr. Müller⁶⁴⁾.

⁵³⁾ Geschäftsber. 1900, II, 29.

⁵⁴⁾ Ber. 31, 2025; 33, 1191.

⁵⁵⁾ Ber. 33, 1459.

⁵⁶⁾ Siehe unter Alkohole, S. 943.

⁵⁷⁾ Ber. 33, 1210.

⁵⁸⁾ Geschäftsber. 1900, I, 40.

⁵⁹⁾ Schimmel & Co., Geschäftsbericht 1900, II, 59.

⁶⁰⁾ Chem. Centr. 1900, I, 857 nach J. Soc. Chem. Ind. 19, 104.

⁶¹⁾ Über die Production des ostindischen Sandelholzes sind gelegentlich der Pariser Ausstellungen authentische Mittheilungen der englischen Colonialregierung erschienen, welche der Hauptsache nach wiedergegeben sind im Geschäftsber. 1900, I, 41 von Schimmel & Co.

⁶²⁾ Compt. rend. 130, 417, 1824; Bull. Soc. Chim. Paris (3), 23, 540.

⁶³⁾ Arch. Pharm. 238, 353. An dieser Stelle

Wenngleich die Ergebnisse des französischen Forschers mit den deutschen nicht völlig übereinstimmen, so steht doch soviel fest, dass das Öl zwei verschiedene linksdrehende Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ enthält, das α -Santalol (Kp. 253—254°) und β -Santalol (Kp. 263 bis 264°), sowie zwei verschiedene primäre Terpenalkohole, das α -Santalol (Kp. 301°) und β -Santalol (Kp. 310°). Das α -Santalol hat nach Soden die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}(OH)$, nach Guerbet $C_{15}H_{25}(OH)$ ⁶⁵⁾. Von Säuren wurden im ostindischen Sandelholzöl theils verestert, theils frei aufgefunden: Ameisensäure, Essigsäure, Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (F. 157°), ölige Santalsäure ($C_{15}H_{24}O_2$?).

Ferner wurde ein Aldehyd festgestellt, das pfefferartig riechende Santalal, dem Guerbet die Formel $C_{15}H_{24}O$ giebt; er liefert ein krystallisiertes Semicarbazone (F. 212°). Der Vorlauf enthält nach Müller Santen C_9H_{14} (Kp. 139—140°), ein dem Pinen ähnliches Terpen, dessen Nitrosochlorid (F. 108°) sich in kornblumenblauen Krystallen ausscheidet, sowie geringe Mengen verschiedener Ketone (Santalon).

Durch Oxydation des Sandelholzöles mit Kaliumpermanganat erhielt A. C. Chapman⁶⁶⁾ die Santalensäure.

b) Westindisches. In dem westindischen Sandelholzöl von Amyris balsamifera L. hat E. Deussen⁶⁷⁾ einen Gehalt von 16 bis 17 Proc. Cadienen nachgewiesen.

H. von Soden⁶⁸⁾ isolirte aus diesem Öl das Amyrol, wahrscheinlich ein Gemisch zweier secundärer oder tertärer Sesquiterpenalkohole, von denen der höher siedende (Kp. 299°) die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}(OH)$ hat. Aus den Verseifungslaugen wurde noch das krystallisierte Amyrolin $C_{14}H_{12}O_3$ isolirt, ein lactonartiger Körper, dessen alkoholische Lösung blau fluorescirt.

Sellerieöl war bisher nur aus Samen destillirt worden. H. Haensel⁶⁹⁾ hat es auch aus Selleriewurzeln dargestellt und in einer Ausbeute von 0,009 Proc. der geschälten Knollen erhalten.

Spargelaroma soll nach einem Patent von G. Kleine⁷⁰⁾ durch Destillation von zer-

beindet sich auch eine vollständige Angabe der bisherigen Litteratur über ostindisches Sandelholzöl.

⁶⁴⁾ Daselbst 366.

⁶⁵⁾ Nach einer Analyse des Santalyacetates durch Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, I, 44 kann die Formel $C_{15}H_{25}(OH)$ nicht richtig sein.

⁶⁶⁾ Chem. Centr. 1901, I, 183.

⁶⁷⁾ Arch. Pharm. 238, 149.

⁶⁸⁾ Pharm. Zeit. 45, 229 und 878.

⁶⁹⁾ Geschäftsber. 1900, IV, 26.

⁷⁰⁾ D. R. P. No. 114498, Kl. 53.

kleineren Spargeln oder Spargelabfällen, welche zweckmässig mit Kochsalzlösung angefeuchtet sind, gewonnen werden können und sich, durch Rectificiren concentrirt, als Würzmittel für Speisen eignen.

Terpentin. Durch die ausführlichen Untersuchungen von A. Tschirch und seinen Mitarbeitern über den Harzbalsam von *Larix decidua* (Lärchenterpentin)⁷¹⁾, *Abies pectinata* (Strassburger Terpentin)⁷²⁾, von *Abies canadensis* (Canadabalsam)⁷³⁾, von *Picea vulgaris* Link (Juraterpentin)⁷⁴⁾ und von *Pinus Pinaster* (Bordeauxterpentin)⁷⁵⁾ wurden eine Anzahl von Harzsäuren und Resenen, welche neben ätherischem Öl, Bitterstoffen und Farbstoffen die Bestandtheile der verschiedenen Terpentinsorten bilden, näher charakterisiert.

Verbenaöl. Zwei verschiedene Sorten Verbenaöl sind von M. Kerschbaum⁷⁶⁾ untersucht worden. Südfranzösisches, linksdrehendes Verbenaöl enthielt 26 Proc. Citral, welches sich ebenso wie das Citral des Lemongrasöles mit Hülfe alkalischer Cyanessigsäurelösung in zwei isomere Aldehyde zerlegen liess. Citral a⁷⁷⁾ wurde durch die Ci-

tralidencyanessigsäure (F. 122°) identifiziert, Citral b (der Menge nach $\frac{1}{4}$ von Citral a) durch das Semicarbazon (F. 171°).

Ein zweites, aus spanischen Pflanzen destillirtes Öl zeigte ein höheres specifisches Gewicht als das französische und drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Es enthielt nur 13 Proc. Citral (ebenfalls ein Gemisch aus ca. 4 Thln. Citral a und 1 Th. Citral b), daneben ein optisch actives Keton, das Verbenon.

Vetiveröl. In den Destillationswässern des Vetiveröles haben Schimmel & Co.⁷⁸⁾ Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachweisen können. Durch eine frühere Untersuchung⁷⁹⁾ war bereits das Vorkommen von rracetyl im Kümmel und Nelkenöl-Vorlauf wahrscheinlich geworden.

Wartara-Öl, destillirt aus Wartara-Samen, den Früchten einer Xanthoxylum-Species, ist nach Schimmel & Co.⁸⁰⁾ ein nach Coriander riechendes Öl (D. 0,8714), welches Dipenten und das bisher nur im Corianderöl aufgefundene rechtsdrehende Linalool (Coriandrol) enthält.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau.

Berlin. Die Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands fand am 19. d. M. im Hofmann-Hause statt. Nach dem erstatteten Geschäftsberichte waren in der Berichtsperiode fast alle chemischen Betriebsstätten gut beschäftigt und zeigte sich starke Nachfrage nach chemischen Producten. In den letzten Monaten machte sich indess, namentlich in Folge der schwierigen Lage der Textilindustrie, eine Abnahme des Absatzes bemerkbar. Die Durchschnittsdividende von 121 Actiengesellschaften mit 348,5 Mill. M. eingezahltem Capital stellt sich um 1,27 Proc. niedriger als im Jahre zuvor. Die Befreiung des Entwurfs des Zolltarifgesetzes führte zur Annahme einer Resolution, nach welcher die deutsche chemische Industrie nur einem Zolltarif zustimmen kann, der der Reichsregierung den Abschluss von Handelsverträgen unter günstigen Bedingungen ermöglicht. Dieser Bedingung entspreche aber nicht der vorliegende Entwurf. *S.*

⁷¹⁾ Tschirch und Weigel, Arch. Pharm. 238, 387.

⁷²⁾ Dasselbst 411.

⁷³⁾ Tschirch und Brüning, dasselbst 487.

⁷⁴⁾ Dasselbst 616.

⁷⁵⁾ Dasselbst 630.

⁷⁶⁾ Ber. 33, 885.

⁷⁷⁾ Vgl. oben S. 940.

Manchester. Die Lage der Calico Printers Association, die vor ungefähr 2 Jahren mit einem Actienkapital von £ 5 000 000 gegründet wurde, gestaltet sich immer ernster. Dieselbe hat überhaupt noch keine Dividende vertheilt, der Werth der Actien ist auf £ 2 000 000 gesunken und der Ausweis über die letzten 6 Monate zeigt neuerdings einen Betriebsverlust von £ 66 000. — Neugegründet wurden: Altenkirchen, Limited mit einem Capital von £ 20 000 zur Exploitirung der Blei- und Zinkgruben in Altenkirchen; Runcorn White Lead Co., Limited, Actienkapital £ 90 000, zur Errichtung von Bleiweissfabriken; New Berca Petroleum Co., Limited, mit einem Capital von £ 120 000, zur Petroleumgewinnung in Rumänien. *N.*

Rotterdam. Seit 1. Juli d. J. dürfen in Holland Zündhölzchen mit weissem Phosphor weder angefertigt noch eingeführt werden.

— Zur Verwerthung der Patente Henry Tindal's (Sterilisation von Trinkwasser mittels Ozon) ist in Amsterdam eine Gesellschaft gegründet worden mit einem Capital von Fr. 5 000 000. — Weiter ist in Amsterdam die Ozon-Maatschappij systeem A. Vosmaer (Ozon-Gesellschaft, Sterilisation von Trinkwasser mittels Ozon) mit einem Capital von Fr. 100 000 ins Leben getreten. — Endlich wurden in Am-

⁷⁸⁾ Geschäftsber. 1900, I, 46.

⁷⁹⁾ Dasselbst 1899, II, 32.

⁸⁰⁾ Dasselbst 1900, I, 50.