

✓ Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle II.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. d. 17./12. 1903.)

B. Ätherische Öle, ihre Prüfung und Verwendung; neuere Untersuchungen.

Die Zahl der Arbeiten über ätherische Öle im besonderen ist eine derart große gewesen, daß nur über die wichtigsten derselben Bericht erstattet werden kann, und zwar in erster Linie über Untersuchungen, die technisch und kommerziell wertvolle Öle behandeln, dann über die fast ebenso zahlreichen im Laufe der beiden letzten Jahre bekannt gewordenen Verfälschungen.

Den wertvollsten Bestandteil des zu etwa 90% aus Terpenen bestehenden Citronenöls bildet der von Schimmel & Co. 1888 darin aufgefundene Aldehyd Citral, neben dem in späteren Jahren weitere aldehyd- und ketonartige Körper, wie Citronellal, Methylheptenon, Oktyl- und Nonylaldehyd, ferner Terpeneol, Linalyl- und Geranylacetat, nachgewiesen werden. Diese Nebenbestandteile sind für das Aroma des Citronenöls von großer Bedeutung. Da nun das Öl vielfach mit Terpentinöl verfälscht wird, so war die Frage nach dem Vorkommen von Pinen im Citronenöl von besonderer praktischer Bedeutung. Eingehende, von verschiedenen Seiten ausgeführte Untersuchungen^{42a)} haben nun ergeben, daß sowohl l-Pinen wie l-Kampfen Bestandteile des Öls sind, beide aber in so geringer Menge, daß aus einem nur um wenig höheren Gehalt an diesen Terpenen mit großer Sicherheit auf eine stattgehabte Verfälschung mit Terpentinöl geschlossen werden kann. In Ölen anderer Jahrgänge scheinen die genannten Terpene jedoch zu fehlen. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis eines Zusatzes von bei der Darstellung des „terpenfreien Citronenöls“ abfallenden Terpenen. Das terpenfreie Öl hat vor dem gewöhnlichen außerdem den Vorzug der größeren Konzentration, den der leichteren Löslichkeit, ist aber kein einheitlicher Körper, sondern setzt sich als ein nach dem Abtreiben der leichtsiedenden Terpene zurückbleibender Rückstand aus den eingangs genannten Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Estern zusammen, unter denen Citral weitaus überwiegt. Es kann demnach der Citralgehalt des Citronenöls als Wertmesser für die Güte des Öls angesehen werden. Darüber, bis zu welcher Höhe eine diesbezügliche Garantie für das

Handelsöl zulässig ist, hat sich in den letzten Monaten eine lebhafte Debatte entsponnen zwischen englischen und italienischen Chemikern⁴³⁾, die vornehmlich darin ihren Grund hat, daß die verschiedenen Methoden zur Citralbestimmung meist wenig übereinstimmende Werte liefern. So behaupten die Chemiker der London Essence Company, der Citralgehalt betrage im Mittel 3- bis höchstens 4%, während ihre Gegner einen Gehalt von gegen 7% beobachtet haben wollen. Wie Schimmel & Co. in ihrem letzten Bericht hervorheben, übernehmen sie für einen bestimmten Citralreichtum ihres Öles keine Garantie, da es zur Zeit keine absolut sichere Methode zu obigem Zwecke gibt.

Zur Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl dienen mehrere Verfahren; das älteste von Thoms⁴⁴⁾ beruht auf der quantitativen Überführung des Eugenols in sein Benzoat, das gewichtsanalytisch ermittelt und auf Eugenol umgerechnet wird. Die etwas umständliche und zeitraubende Methode mußte in der Praxis der Umneyschen⁴⁵⁾ weichen, die von Schimmel & Co.⁴⁵⁾ modifiziert und vervollkommen wurde; sie gründet sich auf die Löslichkeit des Eugenols in 5%iger Kali- oder Natronlauge; die Nichtphenole bleiben ungelöst, deren Volumen verglichen mit dem zur Analyse dienenden, abgemessenen Öl unmittelbar durch Subtraktion den Phenolgehalt abzuleiten gestattet. Ein neuerdings von Verley und Bölsing⁴⁷⁾ ausgearbeitetes Verfahren basiert auf der Umsetzung des Eugenols mit einem titrierten Gemisch von Pyridin und Acetanhydrid zu Aceteugenol; das nicht verbrauchte Anhydrid wird mit Alkali zurücktitriert. Die verschiedenen Zahlen, die die einzelnen Methoden bei denselben Nelkenölen und bei künstlichen Gemischen aus Eugenol und Caryophyllen ergaben, und für die man keine befriedigende Erklärung fand, führt Spurge⁴⁸⁾ darauf zurück, daß bei den beiden erstgenannten Verfahren eine gänzliche oder teilweise Verseifung des im Nelkenöl in nicht unbedeutenden Mengen vorhandenen Aceteugenols erfolgt; er empfiehlt, das Aceteugenol vorher durch eine quantitative Verseifung festzustellen und dann die Verley-Bölsingsche Methode anzuwenden, die nur das freie Eugenol in Reaktion treten läßt. Bei der Nachprüfung

⁴³⁾ Chem. & Drugg. 63, 277, 341, 401, 439, 751 (1903).

⁴⁴⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 26.

⁴⁵⁾ Ber. pharm. Ges. 1, 283 (1891).

⁴⁶⁾ Pharmaceutical J. III. 25, 950 (1895).

⁴⁷⁾ Berl. Berichte 34, 3354 (1901).

⁴⁸⁾ Pharmaceutical J. 70, 701, 757 (1903).

^{42a)} J. Soc. Chem. Ind. 20, 1176 (1901).

Schimmel & Co., Bericht April 1902, 24; Oktober 1902, 32; Oktober 1903, 24.

Chem. & Drugg. 60, 812 (1902); 62, 476 (1903).

dieser Angaben konnten Schimmel & Co.⁴⁹⁾ im allgemeinen die Behauptungen Spurges bestätigen, doch raten sie, bei hochprozentigen Nelkenölen statt der 5 prozentigen Lauge eine 3prozentige zu nehmen. Thoms hat seine Methode ganz neuerdings insofern verbessert (Arch. Pharm. **241**, 592 (1903)), als er das zu untersuchende Öl vor der Benzoylierung verseift und auf diese Weise Zahlen erhält, die bei Ölen mit einem Eugenolgehalt bis zu 70% herunter stimmen. Immerhin wird die Praxis die leichter ausführbare Probe von Umney-Schimmel & Co. vorziehen.

Zur Bestimmung hydroxylhaltiger Körper im allgemeinen, also Alkohole, Phenole, Phenolcarbonsäuren, Oxime usw., bringt Tschugaeff⁵⁰⁾ das zu untersuchende, getrocknete Öl mit magnesiumorganischen Verbindungen, wie CH_3MgI , zusammen. Hierbei gehen die OH-haltigen Körper in nicht-flüchtige Verbindungen der Formel ROMgBr über unter Bildung von Methan, das aufgefangen und gemessen wird. Die hydroxylfreien Bestandteile des Öls lassen sich, wenn flüchtig, von der Organometallverbindung durch Vakuumdestillation trennen. Nach Hesse⁵¹⁾ lassen sich Phenole und Phenolsäureester aus der ätherischen Lösung des Öls quantitativ mittels alkoholischen Kalis ab scheiden; die filtrierte und gewaschene Kaliverbindung wird mit Kohlensäure zerlegt und das in Freiheit gesetzte Phenol ausgezogen und gewogen, oder auch in Wasser gelöst und der Kaligehalt titrimetrisch bestimmt; bei letzterem Verfahren muß ein Überschuß an Kalilauge möglichst vermieden werden.

Handelt es sich um die Ermittlung des Gehalts einer Droge, eines Gewürzes oder ähnlichen Stoffes an ätherischem Öl, so empfiehlt sich die Anwendung eines von Mann⁵²⁾ ausgearbeiteten Verfahrens, nach welchem das feingepulverte abgewogene Präparat, mit Bimssteinstückchen gemengt, in einer Art Siedeaufsatz mit Wasserdampf bis zur Erschöpfung ausdestilliert wird. Das Destillat wird mit Rhigolen, der niedrigst-siedenden (20—31°) Fraktion des Petroläthers, ausgezogen; infolge seiner geringen Aufnahmefähigkeit für Wasser und bei seiner großen Flüchtigkeit ermöglicht dieses Extraktionsmittel schnelles, genaues Arbeiten und hinterläßt das ausdestillierte Öl in wägbarer Form.

Eine Reihe von Ölen, die seit Jahren, ja zum Teil seit Jahrzehnten oder Jahrhunderten bekannt sind, sind neuerdings wiederum einer genauen Durchforschung unterworfen worden und haben neue Bestandteile aufweisen können. Vornehmlich sind es die für die Parfümerie so wertvollen Öle, deren Untersuchung im Hinblick auf die Nachbildung, die „synthetische“ Darstellung des Öles, von neuem vorgenommen wurde. In erster Linie gilt dies vom Neroli- oder Orangenblütenöl. Wie schon oben erwähnt, ist von den Chemikern der Firma Heine & Co. in genanntem Öl das Nerol nachgewiesen worden, dessen Verwendung zu synthetischen Blumengerüchen von der Entdeckerin zum Patent angemeldet ist⁵³⁾. Von anderen für den Geruch wesentlichen Komponenten verdienen Phenyläthylalkohol, 1-Terpineol, Decylaldehyd, Jasmon und Linalool erwähnt zu werden, dessen Vorhandensein neben weniger wichtigen Körpern Schimmel & Co. feststellten⁵⁴⁾. Die Gewinnung des Orangenblütenaromas erfolgt in Südfrankreich, dem Hauptproduktionsgebiet, fast nur durch Destillation, selten mittels Enffleurage oder nach der Extraktionsmethode. Über die Unterschiede der nach diesen Verfahren gewonnenen Öle bringen Hesse und Zeitschel⁵⁵⁾ in mehreren Abhandlungen interessante Mitteilungen. Der charakteristische Bestandteil des Neroliöls, der bläulich fluoreszierende Anthranilsäuremethylester, der im gewöhnlichen, durch Destillation gewonnenen Handelsöl gegen 1% ausmacht, war in Extraktöl zu 7,6%, im Enffleurageöl zu 5,2%, in dem durch Mazeration mit Fett dargestellten Öl sogar zu 9,2% vorhanden; annähernd denselben Gehalt, 8,9%, zeigte das aus dem Destillationswasser durch Ätherextraktion gewonnene „Wasseröl“, das außerdem gegenüber dem direkt abgehobenen Öl einen größeren Gehalt an wasserlöslichen Körpern (Alkoholen, Basen) aufwies. Zur Bestimmung des Anthranilsäureesters empfehlen Hesse und Zeitschel⁵⁶⁾ die Kombination ihrer schon früher angegebenen Methode mit dem Verfahren E. Erdmanns⁵⁷⁾, das auf der Fähigkeit des Esters beruht, als primäre Base sich diazotieren zu lassen und so mit Phenolen, wie β -Naphtol, Azofarbstoffe zu bilden. Schimmel & Co. haben erneute Untersuchungen vorgenommen an Ylang-Ylangöl, Ceylonzimtöl und Kassieblütenöl. An geruchlich wichtigen Körpern wurden in

⁴⁹⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 50.

⁵⁰⁾ Berl. Berichte **35**, 3912 (1902).

⁵¹⁾ Chem. Zeitschr. **2**, 434 (1903).

⁵²⁾ Ar. d. Pharmacie **240**, 149, 161 (1902).

⁵³⁾ Siehe unten S. (Spalte 14).

⁵⁴⁾ Bericht April 1903, 56; Oktober 1903, 52.

⁵⁵⁾ J. prakt. Chem. **64**, 245 (1901); 66. 481 (1902).

⁵⁶⁾ Berl. Berichte **35**, 2355 (1902).

⁵⁷⁾ Berl. Berichte **35**, 24 (1902).

erstgenanntem Öle⁵⁸⁾ aufgefunden Kreosol, Eugenol, Isoeugenol, Benzylalkohol und dessen Essig- und Benzoësäureester, sowie Anthranilsäuremethylester und andere. Aus Ceylonzimtöl⁵⁹⁾ wurden isolierte Methyl-n-amylketon, Terpene, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Cuminaldehyd, Linalool und dessen Acetat, und das Öl der Akazienblüte⁶⁰⁾ lieferte neben ca. 50 % Eugenol und 8 % Salicylsäureester, Benzylalkohol, Geraniol, Anisaldehyd und ein jononähnliches Veilchenketon.

Die Familie der Eukalypten, die nach den Ergebnissen der letzten Untersuchungen gegen 120 Arten in sich vereinigt, ist fortgesetzt Gegenstand reger chemischer und botanischer Forschung. Hauptsächlich sind australische Forscher auf diesem Gebiet tätig: Deane und Maiden, ferner Baker und Smith, denen wir ausführliche Monographien und viele Einzelabhandlungen über die Eukalypten und die einzelnen Spezies und Varietäten dieser weitverzweigten Familie verdanken. In chemischer Hinsicht ist von Interesse die Auffindung mehrerer neuer Bestandteile in einigen Eukalyptusölen, so eines Ketons Piperiton, einer Eudesmiasäure und eines Aromadendral genannten Aldehyds, der jedoch nach Schimmel & Co. mit Cuminaldehyd identisch ist.

Von neuen Ölen, über die die Firmen Schimmel & Co., Heinrich Haensel und Roure-Bertrand fils in ihren Veröffentlichungen regelmäßig Bericht erstatten, seien genannt Mandarinenblättröl aus Südfrankreich, das sich durch seinen hohen, 50 bis 65 % betragenden Gehalt an Methylantranilsäuremethylester auszeichnet⁶¹⁾; ferner das Öl der Atlaszeder (*Cedrus atlantica* Manetti), das bei Erkrankungen der Luftwege und als Ersatzmittel für Sandelholzöl therapeutisch wertvoll ist⁶²⁾. Chinesisches Neroliöl, in seiner Zusammensetzung dem französischen Öle ähnlich, wurde von Umney und Bennett⁶³⁾ bearbeitet. Sein Aroma steht dem des französischen Neroli- oder des Petitgrainöls nach. Aus gerösteten und gemahlenden Kaffeebohnen destillierte E. Erdmann⁶⁴⁾ ein braunes, stark nach Kaffee riechendes Öl in einer Ausbeute von 0,06 %. Es bestand zu

über 50 % aus Furfuralkohol, ferner aus einem Phenol, einer Valeriansäure und einer Base, dem Träger des Kaffeearomas. Die physiologischen Wirkungen des Furfuralkohols, im Anschluß hieran ebenfalls von E. Erdmann⁶⁵⁾ untersucht, bestehen in einer Lähmung des Atemzentrums und Herabsetzung der Körpertemperatur. Die Firma Schimmel & Co. beschreibt in ihren Veröffentlichungen eine große Anzahl neuer Öle, von denen genannt seien Majoran-, Spik-, Salbei-, Rosmarinöl, sowie Süß- und Bitter-Orangenblütenöl (sämtlich spanischen Ursprungs); ferner Öle aus wild im Jordantal wachsenden Pflanzen, südfranzösisches Petitgrainöl, sodann mehrere Öle aus Japan und von der Riviera. Sehr bemerkenswert ist das von der genannten Firma beobachtete reichliche Vorkommen des schwer zugänglichen Skatols in dem Holz eines in Deutsch-Ostafrika heimischen Baumes von bisher unbekannter Abstammung. An neuen Destillaten verzeichnen die Haenselschen Berichte u. a. Birken- und Fichtenknospenöl, Ginsteröl, Ingwer- und Hopfenöl, sowie mehrere Harz- und Wurzelöle. Technisches Interesse könnte das Apopinöl beanspruchen, das in großen Mengen auf Formosa von den Eingeborenen gewonnen wird, und dessen Darstellung und Eigenschaften Keimazu⁶⁶⁾ beschreibt. Die Stammpflanze, aus der das Öl destilliert wird, ist noch nicht ermittelt; allem Anscheine nach ist sie eine Lauracee, eine Auffassung, die durch die Zusammensetzung des Öls gestützt wird. Als Hauptbestandteil enthält das Öl gewöhnlichen d-Kampfer, außerdem Safrol, Eugenol, Cineol und Dipenten. Qualitativ steht das Öl also dem Kampferöl nahe, und sollte es als Quelle für Kampfer und Safrol in Frage kommen, so dürfte es wohl bald das Schicksal des Kampferöls teilen und seitens der japanischen Regierung monopolisiert werden.

Mehrere Mitteilungen⁶⁷⁾ indischer Zeitschriften berichten über eine unter den Sandelbäumen herrschende, zum Teil weitverbreitete Krankheit, der schon große Waldkomplexe zum Opfer gefallen sind. Über ihre Natur ist man noch im Unklaren; teils wird sie auf eine durch die Wurzelspitzen erfolgte Infektion zurückgeführt, teils wird sie als das natürliche Ende des Baumes infolge Altersschwäche angesehen. Angesichts

⁵⁸⁾ Bericht April 1903, 65.

⁵⁹⁾ Bericht April 1902, 64. Walbaum und Hühlig, J. prakt. Chem. 106, 47 (1902).

⁶⁰⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 14. Walbaum, J. prakt. Chem. 68, 235 (1903).

⁶¹⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1902, 88. — Roure-Bertrand fils, Bericht Oktober 1902, 20. — Hesse, Chem. Zeitschr. 2, 497 (1903).

⁶²⁾ Schimmel & Co., Bericht April 1902, 11: Oktober 1902, 25.

⁶³⁾ Pharmaceutical J. 69, 146 (1902).

⁶⁴⁾ Berl. Berichte 35, 1846 (1902).

⁶⁵⁾ Arch. exper. Pathol. 48, 233 (1902).

⁶⁶⁾ J. pharm. Soc. Japan, Nr. 253 v. März 1903; nach Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 9.

⁶⁷⁾ The Ind. Forester 1903, Nr. 1; Beilage zu Nr. 4; The Planters Opinion, 25. Juli 1903; The Ind. Forester 1903, 340.

der hohen Bedeutung des Sandelholzes und des Sandelöles wendet die indische Regierung diesem Übel ihre volle Aufmerksamkeit zu, ohne daß es ihr indes bis jetzt gelungen wäre, desselben Herr zu werden.

Die genauen Prüfungsvorschriften, die im Laufe der Zeit für die meisten ätherischen Öle ausgearbeitet worden sind, haben es ermöglicht, daß die zahlreichen Fälschungen, wie sie früher auf diesem Gebiete fast traditionell waren, erheblich seltener geworden sind. Trotzdem ist in der letzten Zeit eine starke Zunahme der Verfälschungen festgestellt worden, so namentlich bei Pfefferminzöl (infolge der eingangs erwähnten Konjunktur), ferner bei Eukalyptusöl, Citronellöl, Bayöl, Lemongrasöl und den beliebten Fälschungsobjekten Lavendelöl und Rosenöl. Anfang 1903 war das erstgenannte Öl kaum zu beschaffen, der Preis stieg aufs Doppelte, und die Fälscher hatten eine gute Zeit und leichten Gewinn. Bei amerikanischen Pfefferminzölen beobachteten Schimmel & Co., sowie Parry⁶⁸⁾ von bis zu 60% Mineralöl, und Bennett⁶⁹⁾ wies darin Acetine, Essigsäureester des Glycerins, nach, welche bei der quantitativen Verseifungsanalyse den Gehalt an Menthylacetat erhöhen sollten. Auch wurde, ebenso wie beim Eukalyptusöl, eine Verfälschung mit leichtem Kampferöl festgestellt⁷⁰⁾. Citronellöl ist schon lange ein Gegenstand des Mißtrauens geworden, und erst neuerdings ist man mehrfach⁷¹⁾ auf einen besonders kühnen Zusatz von leichten Mineral- oder Harzölen aufmerksam geworden. Petroleum wurde in Mengen von 5% in Bayölen aufgefunden⁷²⁾. Französisches Lavendelöl, dessen Gehalt an Estern (größtenteils Linalylacetat) ein Maßstab für die Güte des Öles ist, ist vor einigen Jahren mit Bernsteinsäureester versetzt angetroffen worden, nunmehr gesellen sich als Fälschungsmittel hinzu Benzoesäure⁷³⁾ (künstliche, chlorhaltige) und Salicylsäure⁷⁴⁾. Lemongrasöl, als Quelle für Citral von Bedeutung, dessen Menge für den Wert des Öles maßgebend ist, kam mit Aceton verfälscht⁷⁵⁾ vor, offenbar zwecks Erhöhung des Citralgehalts bei

der Bestimmung mittels Natriumbisulfit. Während in den meisten dieser Fälle der Nachweis der Fälschung dem Fachmann nicht schwer fiel und meist leicht zu erkennen war, ist man hinsichtlich des Rosenöls in dieser Frage nur wenig weitergekommen. Daß eine ausgedehnte „Verlängerung“ dieses kostbaren Öles in Bulgarien stattfindet, geht schon allein aus der Tatsache hervor, daß die Händler den Produzenten das Öl mit etwa 7—800 Franks bezahlen und es, meist zoll- und frachtfrei, zu 5—600 Franks verkaufen. Wie der Vergleich der bulgarischen Produktions- und der Ein- und Ausfuhrziffern ergibt⁷⁶⁾, findet, wenigstens im vorigen Jahre, eine „Taufe“ mit rund 2000 kg Geraniumöl statt, eine Manipulation, die ihren Urhebern einen Gewinn von etwa 1 Mill. Mark einbringt. Leider hat bei der Ähnlichkeit des Geraniumöls mit Rosenöl bisher kein Versuch, im Handelsprodukt diesen Machenschaften auf die Spur zu kommen, ein positives Ergebnis geliefert. Zur Erhöhung des Erstarrungspunktes, der eine Zeitlang als Kriterium der Reinheit betrachtet wurde, wurde kürzlich einem Öl Salol, ein anderes Mal Antipyrin zugesetzt⁷⁷⁾. Parry glaubt, in dem Brechungsindex des Öles einen Verräter einer Verfälschung gefunden zu haben, und setzt für diese Konstante eine bestimmte Grenze fest⁷⁸⁾.

Neben ihrer Verwendung in der Parfümerie, der Likör- und der Seifenfabrikation finden die ätherischen Öle in der Pharmazie ausgedehnten Verbrauch. Entsprechend den Fortschritten der Wissenschaft sind die Anforderungen, die die Pharmakopöen der einzelnen Länder an die officinellen Öle stellen, stetig verschärft worden. Die letzte Ausgabe des schwedischen Arzneibuches vom Jahre 1902 geht in dieser Beziehung weiter als das 1900 erschienene deutsche Arzneibuch insofern, als es auf die optische Drehung des Öls Rücksicht nimmt, eine Konstante, die für manche Öle, wie Citronen- oder Pomeranzenöl, namentlich aber für die einheitlichen Bestandteile einiger Öle von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. Auch hier sind in mehreren Fällen statt der Öle ihre wirksamen Bestandteile aufgenommen, so (außer bei den entsprechenden Ölen des D. A. B.) bei Eukalyptus und bei Kassiaöl. In anderen Staaten, in denen Neuausgaben der Pharmakopöen bevorstehen, z. B. Frankreich, Holland, Belgien, den Vereinigten Staaten, hat man ebenfalls mit der Zeit größere Ansprüche an die Reinheit der ätherischen Öle

⁶⁸⁾ Bericht April 1903, 62. Chem. u. Drugg. 61, 520 (1902).

⁶⁹⁾ Chem. & Drugg. 62, 591 (1903).

⁷⁰⁾ Chem. & Drugg. 61, 520 (1902).

⁷¹⁾ Chem. & Drugg. 63, 630, 689, 985, 999 (1903). Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 19.

⁷²⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1902, 14.

⁷³⁾ Schimmel & Co., Bericht April 1902, 39.

⁷⁴⁾ Chem.-Ztg. 26, 875 (1902).

⁷⁵⁾ Parry, Chem. & Drugg. 62, 768 (1903).

⁷⁶⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 62.

⁷⁷⁾ J. pharm. Anvers 59, 20 (1903).

⁷⁸⁾ Chem. & Drugg. 63, 246 (1903).

gestellt, wenn auch in einzelnen Fällen nicht das Richtige getroffen ist⁷⁹⁾. Die zur Aufnahme in das Arzneibuch der Vereinigten Staaten bestimmten Öle bespricht Kremers sehr eingehend in einer Reihe von Aufsätzen der *Pharmaceutical Review*, indem er bei jedem einzelnen Öl Gewinnungsweise, physikalische und chemische Eigenschaften, Anforderungen anderer Arzneibücher, endlich die üblichen Prüfungen auf Verfälschungen aufzählt und kritisiert.

Angeichts dieser vielfachen Verwendung der ätherischen Öle zum innerlichen Gebrauch ist die Frage nach dem Schicksal dieser Körper im Organismus nicht ohne Bedeutung. So haben Fromm, Hildebrandt und Clemens, teils für sich, teils gemeinschaftlich, in einer Reihe von Abhandlungen des *Archivs für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* die Veränderungen beschrieben, welche Terpene und deren sauerstoffhaltige Verwandte beim Durchgang durch den Tierkörper erleiden. Es ergab sich, daß in den meisten Fällen diese Verbindungen als gepaarte Glucuronsäuren ausgeschieden werden. Das verfütterte Terpendderivat war hydroxyliert worden, und zwar war diese Oxydation teils durch Anlagerung der Elemente des Wassers, teils durch Ersatz eines H-Atoms durch OH erfolgt. Das auf diese Weise gebildete „Terpenol“ tritt dann mit Glucuronsäure zusammen und verläßt in dieser Form den Organismus. Über die Pharmakotherapie der Aethereo-Oleosa bringt eine Abhandlung von Kobert⁸⁰⁾ sehr interessante Mitteilungen. Er sucht die von mancher Seite als „veraltet“ angesehenen, aber in vielen Fällen bewährten Öle wieder zu Ehren zu bringen und legt dar, in wie vielfacher Hinsicht die Verwendung ätherischer Öle in der Therapie von Erfolg begleitet ist: außer dem üblichen Zweck der Geruchs- und Geschmacksverbesserung, zur innerlichen und äußerlichen Desinfektion, als Beruhigungs-, Schlaf- oder Reizmittel, als verdauungsfördernde, schweiß- oder harn-treibende, schweißhindernde Agenzien usw. Die antibakteriellen Wirkungen einiger Öle und ihrer Komponenten behandeln zwei Arbeiten von Calvillo⁸¹⁾ und von Marx⁸²⁾, welche nachweisen, daß namentlich Terpene, besonders wenn in Verbindung mit Kaliseife angewendet, virulente Keime, wie Anthrax,

Staphylococcus pyog. aur., binnen wenigen Stunden abzutöten vermag.

Ein wesentlicher Teil der industriellen Tätigkeit auf dem vorliegenden Gebiet spiegelt sich wieder in den zahlreichen angemeldeten oder erteilten Patenten, welche teils neue oder verbesserte Verfahren, teils die Verwendung bestimmter Bestandteile oder die Zusammenmischung mehrerer Körper zu Riechstoffen schützen. In die erstgenannte Kategorie fällt eine große Anzahl von Verfahren⁸³⁾ zur Darstellung von dem Jonon mehr oder weniger nahestehenden Verbindungen, meist der Firma Haarmann & Reimer gehörend. Von dem vielbesprochenen Kampfer-Patent der *Ampère Electrochemical Co.* ist oben (S. 145) die Rede gewesen. Die Verwendung des Indols⁸⁴⁾ und eines neuen Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O^{85)}$ zu synthetischen Blumen-gerüchen ist der Firma Heine & Co. patentiert worden, ersteres zu Jasminblütenöl, letzteres zu Orangenblütenöl. Die Nachbildung natürlicher Öle auf Grund ihrer künstlichen Zusammensetzung ist mehrfach geschützt worden; so der Firma Heine & Co. Jasminblütenöl⁸⁶⁾ und Citronenöl⁸⁷⁾, der Firma Schimmel & Co. Ylang-Ylangöl⁸⁸⁾ Ceylonzimmtöl⁸⁹⁾ und Kassiablütenöl⁹⁰⁾. Zur Desinfektion von biologisch oder chemisch vorgereinigten Abwässern verwendet Nördlinger⁹¹⁾ an Stelle fixer Desinfektionsmittel leichtflüchtige ätherische Öle, wie Terpentinöl, Eukalyptusöl, Kampferöl, welche den Abwässern in Fettsaugern oder Ölsiphons zugeführt werden. Weber⁹²⁾ will den üblen Geruch von Petroleum und dessen Destillaten, der durch bloßes Beimischen gewisser Öle nicht immer zu verdecken ist, durch eine Behandlung mit terpenreichen Ölen (Terpentin-, Citronen-, Eukalyptusöl) in der Wärme bei Gegenwart von Alkalien beseitigen. Hierdurch soll eine Kondensation der übelriechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Petroleums mit dem Terpen erfolgen. Die Beseitigung des brenzlichen Geruches des sog. russischen Terpentins (Kienöls) behandelt eine ganz kürzlich bekannt gewordene Anmeldung von Heber⁹³⁾.

Wie die Zahl der Arbeiten auf dem Gebiet der Terpene und ätherischen Öle dartut, auf welche dieser Bericht einen möglichst gedrängten Rückblick werfen soll,

⁸³⁾ D. R. P. 138 160, 138 939, 139 957 9, 143 742.

⁸⁴⁾ D. R. P. 139 822, 139 869.

⁸⁵⁾ Frz. P. 326 658, 329 529.

D. R. P. a. H. 29 207. ⁸⁶⁾ D. R. P. 132 425. ⁸⁷⁾ D. R. P. 134 788. ⁸⁸⁾ D. R. P. 142 859. ⁸⁹⁾ D. R. P. 134 789. ⁹⁰⁾ D. R. P. 139 635 und Zusatzanmeldung. ⁹¹⁾ D. R. P. 138 638. ⁹²⁾ D. R. P. 141 298. ⁹³⁾ D. R. P. a. H. 30 434.

⁷⁹⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1903, 71.
⁸⁰⁾ Beilage zum Oktoberbericht 1903 von Schimmel & Co.

⁸¹⁾ Pharm. Ztg. 47, 759 (1902).

⁸²⁾ Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 33, I, 74 (1903); vgl. Chem. Report. 27, 28 (1903).

Anmerkung: 1 S. 142. Sp. links, Z. 13 v. o. lies Reduktion statt Reaktion. ebenda Z. 14 lies Apokampfersäure; ebenda Sp. rechts, Z. 12 v. u. lies $C_{10}H_{14}O$ und Z. 18 v. u. lies $-94^{\circ}30'$.

ist dieser Zweig chemischen Wissens immer noch im Wachstum begriffen und hat wieder manche schöne Früchte gezeitigt. Mit besonderer Befriedigung kann festgestellt werden, daß der deutschen Wissenschaft an dieser Entwicklung der größte Anteil zukommt, und daß deutscher Initiative die segensreiche Verbindung von Theorie und Praxis auch auf diesem Felde zu verdanken ist.

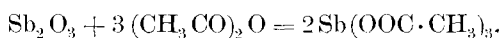
✓ Über Salze des Antimons mit organischen Säuren II.

VON EDUARD JORDIS UND WILHELM MEYER.

(Eingeg. d. 5. 12. 1903.)

Zur Prüfung der in der Abhandlung I (s. S. 41) entwickelten Anschauungen des einen von uns wurden mit einer Anzahl Säuren, Alkohole, Aldehyde usw. Versuche begonnen.

Man kann dabei das zu erwartende Gleichgewicht erreichen durch Sättigung einer bestimmten Lösung der Säuren usw. mit Sb_2O_3 oder durch Auflösen eines auf anderem Wege dargestellten Antimonsalzes zu der gleichen Konzentration. Der letztere Weg ist, wie sich schließlich herausstellte, der einfachere, gibt auch ohne weiteres Aufschluß über die Natur des Bodenkörpers. Denn diesen muß man stets wohl beachten, da Verbindungen ähnlich den Oxychloriden oder basische Salze darin erwartet werden und die Resultate, die man auf dem ersten Wege durch Bestimmung der gelösten Antimonmenge erhält, wesentlich trüben können. Die Darstellung der nötigen Antimonsalze ist nicht so schwierig, da Sb_2O_3 mit Anhydriden¹⁾ glatt reagiert, z. B. mit Essigsäureanhydrid:



Aus dem Produkt lassen sich die Salze nicht flüchtiger Säuren gewinnen. In anderen Fällen führt doppelte Umsetzung zum Ziel. Die Hauptschwierigkeit bereitet immer der Abschluß von Wasserdampf, der die Körper mehr oder weniger schnell zersetzt.

Das große Arbeitsgebiet, welches sich eröffnet, wurde vorerst nur angeschnitten, weil der Übertritt des anderen von uns in die Technik den Abbruch der Versuche herbeiführte. Doch bietet das umfangreiche vorliegende Material des Interessanten genug,

¹⁾ Inzwischen haben die Herren Amé Pietet und P. Genequand dieselbe Reaktion mit P_2O_5 , SO_3 , As_2O_3 u. a. ausgeführt. Berl. Berichte 36, 2216 (1903). — Die Darstellung eines kohlen-sauren $\text{Sb}_2(\text{CO}_3)_3$ oder eines arsenigsauren Antimons, AsSbO_3 , hätte besonderes theoretisches Interesse.

um seine Veröffentlichung zu rechtfertigen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Um unsere Versuche mit denen der Herren Moritz und Schneider²⁾ vergleichbar zu machen, wurde zuerst die Löslichkeit von Sb_2O_3 in verschiedenen Säuren geprüft. Die Herren haben meist Normallösungen verwendet, in denen aber schon fast völlige Zersetzung eintritt. In konzentrierteren Lösungen bleiben sehr merkliche Mengen Antimon gelöst.

Der Gang der Versuche, bei denen zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden waren, wurde schließlich wie folgt eingerichtet. Das benutzte Antimonoxyd, Sb_2O_3 , war von Kahlbaum bezogen worden; da es einen sehr geringen Gehalt an Chlor aufwies, wurde es mit Ammoniak durchgeschüttelt, sorgfältig ausgewaschen und im Wassertrockenschrank getrocknet. Es war chlorfrei, enthielt aber noch etwas Wasser und daher nur 98,3% Sb_2O_3 . Für die Versuche war das offenbar ohne Bedeutung. Um festzustellen, ob ein Hydroxyd andere Zahlen ergeben würde, als das Oxyd, was nicht wahrscheinlich ist, wurde eine Paste davon vor jedem Versuch frisch bereitet: Sb_2O_3 wurde dazu in Salzsäure gelöst, die kalte Lösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak gegossen, wobei sich der Niederschlag rasch absetzte, der wiederholt mit ammoniakalischem Wasser bis zur Chlorfreiheit dekantiert, dann genutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion kalt ausgewaschen wurde. Die so auf der Nutsche erhaltene Paste zeigte bei sechs Darstellungen stets zwischen 72—73% Sb_2O_3 , so daß 72,5% als Mittelwert angenommen werden konnte; $\text{Sb}(\text{OH})_3$ fordert 83,64% Sb_2O_3 .

Je nach der Verdünnung der Säure usw. wurden 500, 250, 100 oder 50 ccm Lösung mit angemessenen Mengen Sb_2O_3 und in einem Parallelversuch $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Paste an der Schüttelmaschine geschüttelt. Die angewandte Menge Lösung richtete sich nach der vermuteten Löslichkeit des Antimons, um zur definitiven Sb_2O_3 -Gehaltsbestimmung nach Entnahme täglicher Stichproben eine reichliche Menge Lösung zurückzubehalten. Bei schwachen Säuren usw. wurden davon 100 bis 200 ccm mit Jodlösung titriert. Ebenso richtete sich die Menge Sb_2O_3 , bzw. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ nach der erwarteten Löslichkeit; bei schwachen oder verdünnten Säuren usw. wurden 2,0 g, sonst entsprechend mehr genommen. Hierdurch erreichte man, daß sich die Lösungen über Nacht klar absetzten und am Morgen ohne weiteres Stichproben von 1 ccm bei

²⁾ Z. f. physikal. Chem. 41, 129—138 (1902).