

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 8.

23. Februar 1912.

Bilder aus der Riechstoffindustrie¹⁾.

Von ALBERT HESSE.

(Eingeg. 20.12. 1911.)

Dem Wunsche unseres Hauptvorstandes, bei der diesjährigen Generalversammlung Ihnen einen Überblick über die Entwicklung der Riechstoffindustrie zu geben, bin ich sehr gern nachgekommen. Wenn man lange Jahre einem bestimmten Gegenstande ständige Aufmerksamkeit in seinen Bestrebungen geschenkt hat, benutzt man Feiertage, wie unsere gegenwärtige Tagung, gern dazu, sich selbst einmal über die historischen Entwicklungen Rechenschaft zu geben. Und was könnte es reizvolleres geben, als den Pfaden nachzugehen, die ein so interessanter Zweig der chemischen Industrie, wie die deutsche Riechstoffindustrie, wandeln mußte, um zu seinem heutigen wahrhaft glänzend zu nennenden Zustande zu gelangen. Wenn ich Ihnen die äußerer Erfolge mit den wenigen Zahlen vor Augen stelle, daß die deutsche Riechstoffindustrie ihre Produktion in den letzten 30 Jahren von ca. 10 auf ca. 50 Millionen, also auf das Fünffache vermehrte, während die der allgemeinen chemischen Industrie, die sich gewiß großartig entwickelt hat, sich in dem gleichen Zeitraume etwa verdoppelte, dann erhellt schon daraus, daß ganz besondere Faktoren diese außergewöhnlichen Erfolge der Riechstoffindustrie bedingt haben müssen.

Wollte ich Ihnen aber eingehender alle diese Faktoren schildern, so müßte ich fast so viel Stunden sprechen, als mir Minuten zur Verfügung stehen, und das dürfte Ihnen doch wohl etwas lang werden. Ich bitte daher um Nachsicht, wenn ich aus obigem Grunde nur einzelne Teile der Entwicklung in meine Betrachtungen einbeziehe²⁾.

Günstige äußere Bedingungen und besondere

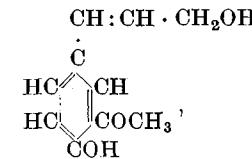
¹⁾ Anmerkung der Redaktion. Vortrag in der Festversammlung bei der Hauptversammlung in Stettin. Der Vortrag mußte damals einige Kapitel seines Vortrages ausfallen lassen, da die Zeit zu knapp wurde. Wir bringen in folgendem den Vortrag in der erweiterten Form, wie ihn Dr. Hesse auf Wunsch des Märkischen Bezirksvereins am 18./10. 1911 im Hofmannhause unter gleichzeitiger Vorführung einer reichhaltigen Präparatensammlung gehalten hat (vgl. Protokoll diese Z. 25, 73). Aus Raumangaben können nur einige zum Verständnis notwendige Bilder hier abgebildet werden; die in ihrer Farbenpracht sehr wirksamen Bilder der Blütenkulturen in Grasse müßten leider dabei ausfallen.

²⁾ Nähere Darlegungen und Literaturnachweise kann man in meinem Aufsatze: „Über die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle,“ in der Wallachfestschrift, Göttingen 1909, Vandenhoeck & Rupprecht, finden.

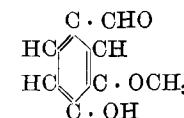
klimatische Verhältnisse, die unseren westlichen Nachbarn und den exotischen Ländern ihre natürlichen Riechstoffe schaffen, ständen nicht an der Wiege der deutschen Riechstoffindustrie und haben nicht ihren Weg fördern können. Wir Chemiker können es mit Freudigem Stolz feststellen, daß ganz allein die systematische chemische Forschung in den Universitäts- und Fabrikslabouratorien die wesentliche Ursache des Aufschwunges dieses Industriezweiges gewesen ist.

Grundlegend für das Eindringen der Chemie in die Riechstoffindustrie waren die Arbeiten Tiedemanns, der in den siebziger Jahren in Berlin, und Otto Wallachs, der am Anfang der achtiger Jahre in Bonn und später in Göttingen seine Untersuchungen durchgeführt hat.

Tiedemanns Arbeiten auf dem Riechstoffgebiete begannen mit der 1874 gemeinsam mit Wihl. H. a a r m a n n , dem heute noch rüstig wirkenden Inhaber der Firma Haarmann & Reimer, unternommenen Untersuchung des Comiferins, dessen Spaltungs- und Oxydationsprodukt als mit dem riechenden Prinzip der Vanille identisch erkannt wurde. Im folgenden sind die Reaktionen, welche zu dieser Darstellung von Vanillin aus Coniferin führen, näher dargelegt: Das Glucosid Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, gibt zunächst beim Behandeln mit verd. Säuren oder Emulsin: Glucose und Coniferylalkohol



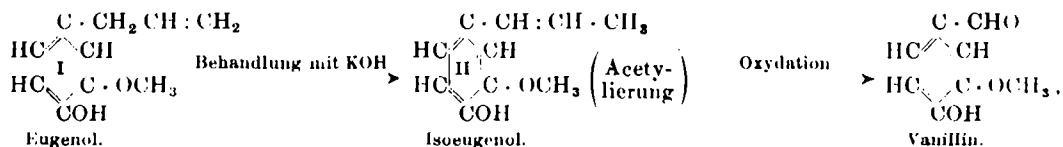
welcher, mit Chromatlösung, Ozon oder anderen Mitteln oxydiert, Vanillin



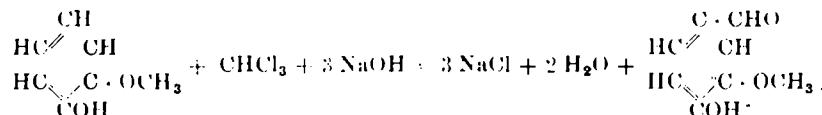
liefert.

Mit der Darstellung des Vanillins, das zunächst nach diesem Verfahren zu hohem Preise aus dem Cambialsaft der Coniferen aus der waldreichen Gegend Holzmindens, der Heimat Wihl. Haarmanns, gewonnen wurde, aus dem Aceteugenol nahm die chemische Forschung und die Synthese erst eigentlich ihren Einzug in die Technik der natürlichen Riechstoffe. Schon bei den Reduktionsversuchen mit Coniferylalkohol, bei der Nelkengeruch beobachtet wurde, kam Tiedemann zu den Beziehungen dieses Alkohols zu dem Hauptbestandteil des Nelkenöls, dem Eugenol (I). Durch die Unter-

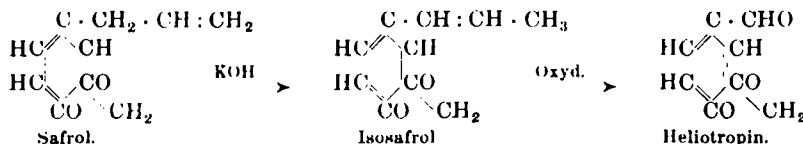
suchungen von Erlenmeyer und von Tiemann wurde die Konstitution dieses Phenols sowie seine Umlagerung in Isoeugenol (II) aufge-
 klärt.



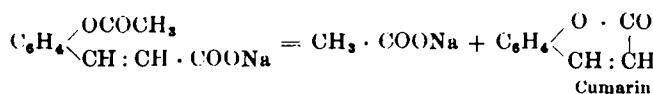
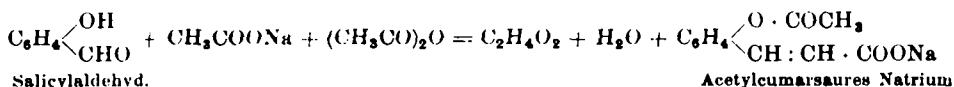
Zahlreiche andere Vanillinsynthesen sind im Laufe der letzten Jahrzehnte bekannt geworden. Konkurrenzfähig mit der vorstehenden Darstellung



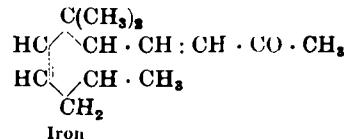
Die chemische Forschung hat seit diesem grundlegenden Erfolg ihren Siegeszug unaufhaltlich fortgesetzt. Zunächst den Arbeiten Tiemanns folgend, bemächtigte sie sich derjenigen Riechstoffe, bei denen ein einzelnes chemisches Individuum das Wesen und den Charakter des betreffenden Naturproduktes bestimmt. Die Synthese des Heliotropins, Cumarins und des Ionons, des Isomeren des Irons sind die glänzenden und auch materiell erfolgreichen Resultate der Arbeiten Tiemanns und seiner Schule, die in den Händen durch die Firma Haarmann & Reimer eingeführt



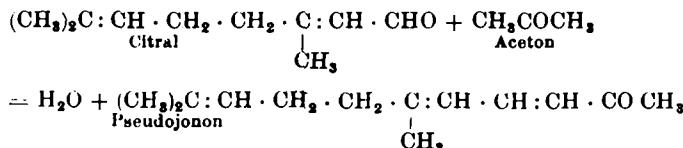
Das Cumarin, das riechende Prinzip der Tonkabohne, des Waldmeisters usw., wird vor allem nach der bekannten Perkin'schen Methode ge-



Das J onon (das Ergebnis der erfolgreichen Untersuchung Tie m a n n s über das Irisöl bzw. dessen riechenden Hauptbestandteil, das Iron)



wird künstlich dadurch gewonnen, daß das durch Kondensation von Citral mit Aceton entstehende Pseudojonon durch Säuren in α - und β -Jonon umgelagert wird:



klärt. Die Hauptmenge des heute und in den letzten Jahrzehnten dargestellten künstlichen Vanillins wird demnach auf folgendem Wege gewonnen:

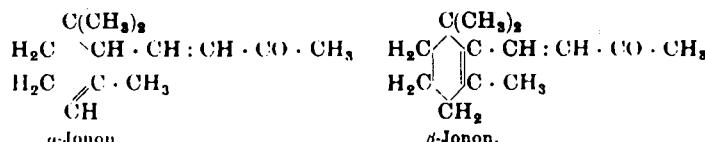
ist wohl nur der Aufbau des Vanillins aus Guajakol, welches, mit Chloroform und NaOH behandelt, Vanillin liefert:

wurden, später aber auch von mehreren anderen Firmen aufgenommen worden sind. In den folgenden Reaktionsgleichungen sind die Synthesen dieser wichtigen Riechstoffe behandelt:

Das zunächst aus dem Piperin, dem Alkaloid des Pfeffers, durch Oxydation gewonnene Piperonal oder Heliotropin wird nach folgender Methode gewonnen:

Das Safrrol, ein wesentlicher Bestandteil des Nassafraßöls, besonders aber des Campheröls wird zunächst durch Erhitzen mit Alkali in Isosafrol und dieses durch Oxydation in Heliotropin (Piperonal) verwandelt:

wonnen und auch heute noch im Großen hergestellt. Salicylaldehyd wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt:



Das Iron darzustellen, hat v. Merling in sehr schön durchgeführten Arbeiten versucht.

Die Chemie der komplexen Riechstoffe, die wir gewöhnlich unter dem Namen der „ätherischen Öle“ zusammenzufassen pflegen, hat bis ca. 1880 keine einheitliche Bearbeitung gefunden, obwohl sehr zahlreiche wichtige Einzeluntersuchungen über die ätherischen Öle und ihre Bestandteile schon seit Jahrzehnten bekannt waren. Den grundlegenden Arbeiten Otto Wallachs und seiner Schule war es vorbehalten, die wissenschaftliche Chemie der ätherischen Öle auf eine ganz andere Basis zu stellen: diese Arbeiten waren es aber auch, welche vor allen anderen Faktoren die Industrie der komplexen Riechstoffe so mächtig gefördert haben. Vor anderthalb Jahren haben wir Schüler Wallachs in Göttingen den 25jährigen Gedenktag an den Beginn dieser Studien, an das Erscheinen der hundertsten umfangreichen Arbeit Wallachs in den Annalen der Chemie gefeiert. In der bei dieser Gelegenheit veröffentlichten Festschrift habe ich eingehender die Verdienste Wallachs um die Entwicklung der Chemie und Industrie der ätherischen Öle geschildert, und es sei hier nur kurz das Wesentliche wiederholt: Vor den Arbeiten Wallachs bestand die Literatur über die ätherischen Öle aus zahlreichen, zwar äußerst interessanten, aber der inneren Beziehung entbehrenden Einzelarbeiten über die als voneinander verschiedenen betrachteten Terpene und Campher, denen die Forsther ebenso wie verschiedene Namen gegeben hatten, da sie mangels hinreichender Mittel, die einzelnen Verbindungen zu identifizieren, sich meist mit der Feststellung der Eigenschaften und mit belanglosen Abbauversuchen begnügt hatten. Sie hatten nicht erkannt und konnten mit ihren Methoden auch nicht erkennen, wie viele der anscheinend verschiedenen Individuen in der Tat identisch waren. Die innigen Beziehungen der zahlreichen Bestandteile der ätherischen Öle untereinander waren bis dahin aber fast gar nicht erkannt worden.

Sechs Jahre sichtender Bearbeitung der vorliegenden Beobachtungen nach einem klaren Programm über den einzuschlagenden Weg mit einer Fülle neuer Ergebnisse, mit zahlreichen prinzipiell neuen Methoden durch Wallach und seine Schüler genügten, um aus dem Gewirr der sich vielfach widersprechenden Beobachtungen ein System zu schaffen, welches Wallach in einem der ersten der bekannten zusammenhängenden Vorträge im Jahre 1891 der Deutschen Chemischen Gesellschaft unterbreiten konnte. Er konnte damals schon darlegen, daß der erste Teil seines Programms, „für alle wirklich voneinander verschiedenen Terpene so scharfe und bestimmte Merkmale der Eigenschaften festzustellen, daß eine Erkennung und Unterscheidung der chemischen Individuen möglich wurde,“ in seinen Grundzügen bereits erledigt war. Durch diese Pionierarbeit ist für alle folgenden Arbeiten Wallachs und der zahl-

reichen anderen Forscher, die sich dann seinem Vorgehen anschlossen, die richtige Weiterarbeit erst begründet worden.

Auch der zweite Teil des Wallachschen Programms, „auf Grundlage einer solchen genauen Charakteristik das Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe, namentlich in Rücksicht auf ihre Eigenschaft, ineinander übergehen zu können, zu ermitteln,“ war bereits Ende der achtziger Jahre begonnen und eifrig gefördert worden. Diese für die Terpene und ihre Derivate so charakteristische Eigenschaft, bei Einwirkung von anscheinend harmlosen Reagenzien leicht umgewandelt zu werden, war bei den früheren Arbeiten wenig beachtet worden, der modernen Terpenchemie hat sie ein ganz spezifisches Gepräge aufgedrückt.

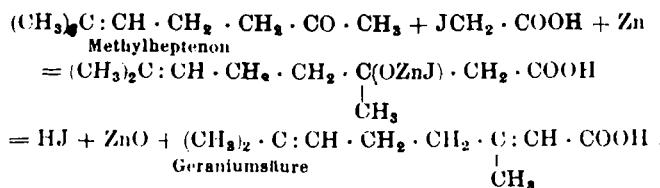
Wallach blieb aber bei seinen Arbeiten über die ätherischen Öle und ihre Bestandteile nicht allein, zahlreiche andere Chemiker schlossen sich seinem Vorgehen an. Ich nenne hier unseren Altmäister Bäeyer und auch wieder Ferdinand Tiemann, den seine Untersuchungen über den Riechstoff der Iriswurzel, das Iron, gemeinsam mit F. W. Semmler auf die aliphatischen, ungesättigten Verbindungen, diese wichtigen Bestandteile der ätherischen Öle, führte. Ich brauche nur Namen, wie Citral, Citronellal, Geraniol, Linalool, die wohl jedem Chemiker bekannt klingen, zu nennen, um die wichtigsten Typen dieser Verbindungen vor Augen zu führen.

Aber noch viele andere Namen von Forschern wären zu nennen, die mit großen Erfolgen sich den Arbeiten auf dem Gebiete der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile gewidmet haben, ich nenne Ihnen einige davon: Bertram, Barbier, Bouveault, Gildemeister, Harries, Klages, Helle, Perkin, Rupe, Stephan, Thomas, Walbaum usw.

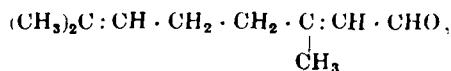
Es würde einen Vortrag von vielen Stunden erfordern, wenn ich Ihnen nur in den Grundzügen an Hand der Forschungen dieser Chemiker über Eigenschaften, Beziehungen und Konstitution der Terpenderivate darlegen wollte, wie weit die Chemiker in die Konstitution dieser interessanten Naturkörper eingedrungen sind.

Sie wissen nun aber, daß der Chemiker dann mit der Erforschung der Konstitution eines Körpers sich befriedigt erklärt, wenn es ihm gelungen ist, den Körper auch künstlich aufzubauen. Ich möchte Ihnen daher an einer kleinen Auswahl von Synthesen von Terpenverbindungen den Beweis erbringen, daß zahlreiche Terpene und Terpenderivate bereits aus niedermolekularen Verbindungen synthetisch darstellbar sind. Hieraus ergibt sich auch gleichzeitig, daß die Erforschung der Konstitution geglückt war.

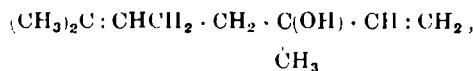
Das synthetisch (aus Amylenbromid und Natriumacetylaceton) darstellbare Methylheptenon gibt bei der Kondensation mit Zink und Jodessigsäure die Geranimsäure:



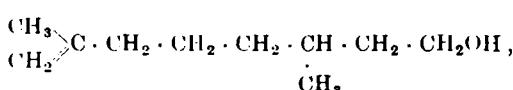
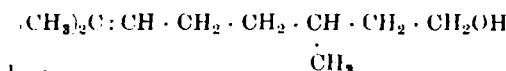
Durch Destillation des Calciumsalzes dieser Geranumsäure mit Calciumformiat entsteht Citral:



welches zu dem entsprechenden Alkohol, dem Geraniol, reduziert werden kann. Geraniol gibt seinerseits durch Umlagerung den tertiären Alkohol Linalool.



sowie durch Reduktion der einen Doppelbindung das *Citronellol*).



welches mit Chromatlösung zum entsprechenden Aldehyd, dem Citronellal, oxydiert werden kann. Hierach sind die wesentlichen Glieder der Reihe der sog. aliphatischen Terpenverbindungen synthetisch darstellbar.

Die Glieder der hydroaromatischen Terpenverbindungen können

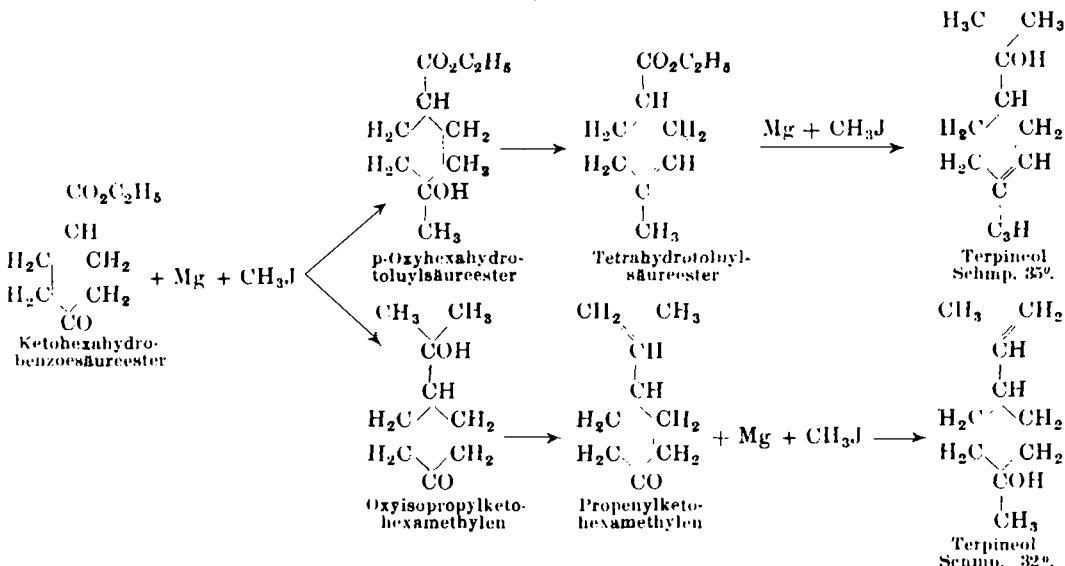
- a) einerseits gleichfalls aus niedermolekularen Verbindungen synthetisch aufgebaut,
- b) andererseits aus den synthetisch darstellbaren aliphatischen Verbindungen durch Umformungen und Umlagerungsreaktionen gewonnen werden.

Von den ersten Methoden führe ich im folgenden die Reaktionen an, welche nach Perkin zu den beiden isomeren tertiären Alkoholen α - und β -Terpineol führen:

δ -Ketohexahydrobenzoësäureester gibt mit Mg und CH_3J nach Grignard behandelt p-Oxyhexahydrotoluylsäureester bzw. als Nebenprodukt Oxyisopropylketohexamethylen. Der durch Chlorieren des Esters erhaltene Chlorhexahydrotoluylsäureester spaltet mit Pyridin HCl ab unter Bildung des entsprechenden Tetrahydroesters, der, nochmals mit CH_3J und Mg behandelt, Terpineol vom Schmp. 35° liefert. Das als Nebenprodukt entstehende Oxyisopropylketohexamethylen läßt sich in analoger Weise in Terpineol vom Schmp. 32° überführen. Beide Alkohole sind Bestandteile des flüssigen Terpineols des Handels.

Die folgenden Formeln erläutern diese Reaktionen näher:

Synthese des α - und β -Terpinols:



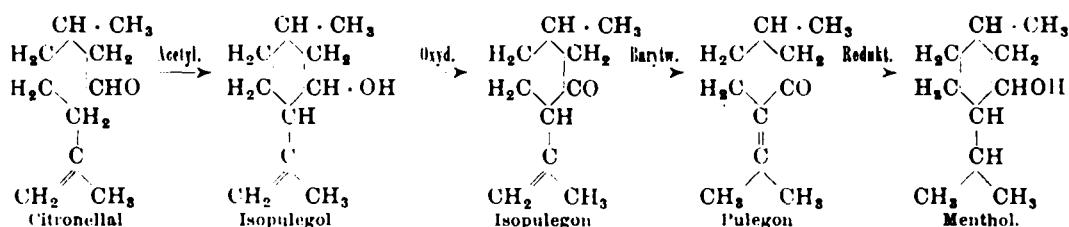
Von den Umwandlungsreaktionen, die von den aliphatischen ungesättigten Verbindungen zu den cyclischen, hydroaromatischen Terpenverbindungen führen, gebe ich folgende Beispiele:

1. Citral läßt sich im Cyclo-Citral, Geranumsäure in die Cyclo-Geranumsäure, diese in Cyclo-Geraniolen umwandeln.

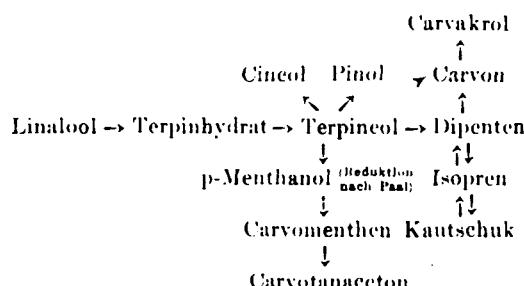
3. Citronellal gibt bei der Acetylierung die

Acetylverbindung des Isopulegols, die durch Oxydation Isopulegon liefert. Letzteres wandelt sich bei der Behandlung mit Barytwasser in Pulegon um, das zu Menthol reduziert werden kann, welches seinerseits bei der Oxydation Menthol gibt.

Diese Umwandlungen werden durch folgende Formeln erläutert:



3. Linalool gibt, mit verd. H_2SO_4 geschüttelt, Terpinhydrat, das in Terpineol und Diperten umgewandelt werden kann. Aus Terpineol und Diperten lassen sich zahlreiche Bestandteile von ätherischen Ölen durch einfache Reaktionen gewinnen:



Diese wenigen Beispiele, die ich noch ganz bedeutend vermehren könnte, zeigen, wie mannigfaltig die Umwandlungsreaktionen in der Terpenreihe studiert worden sind, aber auch daß zahlreiche Bestandteile der ätherischen Öle durch Synthese dem Chemiker bereits zugänglich geworden sind.

Fragen wir uns jetzt, welchen Einfluß diese wissenschaftlichen Forschungen auf die Entwicklung der Technik gehabt haben, so stehen wir zunächst vor der überraschenden Tatsache, daß der Erfolg nicht wie sonst in der Chemie war, daß, wenn die wissenschaftliche Forschung zur Möglichkeit der synthetischen Darstellung eines bestimmten Körpers gelangt war, die Bestrebungen der Technik dauernd darauf gerichtet waren, diese Synthese auch mit praktischen Erfolgen zu verwirklichen. Denken wir z. B. an die Synthese des Alizarins und des Indigos, die von der Technik alsbald nach ihrer Erforschung durch Graebe und Liebermann bzw. Bäeyer auch künstlich in großen Mengen dargestellt worden sind. Derartige Bestrebungen sind in der Riechstoffindustrie nur ganz vereinzelt zu finden. Sie sind unter den gegenwärtigen Verhältnissen minder wichtig und auch unsicher in ihren Erfolgen, und zwar aus folgenden Gründen:

Einmal handelt es sich bei den einzelnen Produkten der Riechstoffindustrie mit wenigen Ausnahmen nicht um eine große Massenfabrikation. Auch können die synthetisch darstellbaren Terpenverbindungen in den meisten Fällen auf chemischem Wege nur ganz erheblich teurer als aus natürlichen Quellen dargestellt werden. Man könnte nun meinen, daß sich durch Verbesserung der Methoden usw. diese Synthesen schließlich billig genug durchführen lassen könnten. Es werden aber stets immer noch wieder neue Quellen für diese Naturkörper entdeckt, so daß ihre Gewinnung daraus dann ev. billiger einsteht als die nach langen Mühen und

Arbeiten etwa zum Ziele gelangten synthetischen Methoden.

Sie werden mir einwenden: Die Technik stellt doch z. B. synthetisch Campher her, das widerspricht doch dem, was Sie da gerade sagen. Nein, die Geschichte des künstlich hergestellten Camphers beweist gerade, daß die eigentliche chemische Synthese für Terpenverbindungen gegenwärtig noch nicht allzuviel zu bedeuten hat. Denn die Synthese des Camphers ist keine eigentliche Synthese aus niedermolekularen Verbindungen, die allerdings möglich, aber so teuer ist, daß niemand sie im Großbetriebe durchführen wird. Bei der technischen Darstellung des Camphers handelt es sich darum, eine natürlich vorkommende Verbindung, das Pinen, den Hauptbestandteil der Terpentinöle, über Bornylderivate hinweg in Campher überzuführen. Dieses Problem ist in einer Hochflut von Patenten, die wenig wissenschaftlich Neues bieten, behandelt worden. Fast alle diese Patente enthalten nur Modifikationen einer seit 40 Jahren bekannten Methode, nach der auch wirklich der Campher in der Technik künstlich dargestellt wird. Das Ausgangsmaterial, das Pinen, ist aber gerade eine der ganz wenigen Terpenverbindungen, die aus niedermolekularen Verbindungen, die ihrerseits synthetisch zugänglich sind, bisher nicht aufgebaut werden können. Und wenn dieses einmal gelungen sein sollte, so wird der Preis des synthetischen Pinens sicher weit höher sein, als der z. B. in diesem Frühjahr exorbitant hohe Preis des natürlichen Pinens (ca. 1,20 M per Kilo). Das synthetische Pinen wird also nie mit dem natürlichen konkurrieren können. Und bereits jetzt ist ein derartiger Preis dieses Ausgangsmaterials zu hoch, um zu gestatten, den Campher künstlich zu einem mit dem gegenwärtigen Preise des natürlichen Camphers konkurrenzfähigen Preise herstellen zu können. In den vergangenen 4-5 Jahren wurde, wie Sie wissen, der künstlich dargestellte Campher (ich vermeide aus obigen Gründen die nicht richtige Bezeichnung „synthetischer Campher“), als eine große Campherhausse den Handel empfindlich beeinträchtigte, von einigen Firmen in den Handel gebracht. Als aber die japanische Regierung in der Erkenntnis der ihrem Monopol drohenden Gefahr den Preis des Camphers wieder auf die früheren niederen Preise brachte, als andererseits die zu gleicher Zeit aus spekulativen und natürlichen Gründen einsetzende Preisverteuerung des früher billigen Ausgangsmaterials, des Terpentinöls, mehr und immer mehr erschwerend hinzutrat, da waren die Tage der künstlichen Camphers gezählt, er war nicht mehr im Preise mit dem natürlichen konkurrenzfähig.

Immerhin hat diese Episode das Gute gehabt, daß die Preise des natürlichen Camphers wohl nicht

mehr so wie früher beliebig durch das japanische Monopol zum Verhängnis großer Industriezweige gesteigert werden können. Bei Preissteigerungen wird sofort die künstliche Darstellung des Camphers preisregulierend eingreifen.

Ein anderes Beispiel für das Gesagte: Früher konnte das bekannte Borneol, das einen relativ hohen Preisstand hatte, künstlich nur aus Campher auf umständlichen Wegen gewonnen werden. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches gestattete, das Borneol aus Terpentinöl künstlich so billig darzustellen, daß man bei den damaligen Campherpreisen umgekehrt Campher aus Borneol darstellen konnte. Kaum hatten die ersten größeren Mengen des künstlichen Borneols den Handel beglückt, da wurde aus Russland das bis dahin teure,

die Möglichkeit gegeben ist, über den Preis des Ausgangsmaterials zu herrschen, während andererseits der Preis des Endproduktes, das erst nach vielen kostspieligen chemischen Operationen aus dem Ausgangsmaterial gewinnbar ist, wiederum durch Auffinden anderer natürlicher Quellen oder auch von Gewalten bestimmt wird, die die betreffende Fabrik nicht lenken kann.

Es sei mir hier der Hinweis gestattet, daß für die künstliche Darstellung des als ein Polyterpen zu betrachtenden Kautschuks, die bekanntlich in dem von unserem Vorsitzenden geleiteten Werke mit Erfolg durchgeführt worden ist, analoge Schwierigkeiten bestehen. Immerhin liegt hier große Berechtigung vor, zu hoffen, daß man das als Ausgangsmaterial nötige Isopren oder ana-



Bild 2.

große Mengen Borneol enthaltende sibirische Fichtennadelöl zu so billigen Preisen in den Handel gebracht, daß man nun wieder viel billiger natürliches Borneol darstellen konnte.

Auch für den natürlichen Campher ist kürzlich eine billige natürliche Quelle entdeckt worden. In unseren Kolonien, in den wissenschaftlichen Instituten von Aman, ist kürzlich der Beweis geliefert worden, daß man nicht die Campherbäume wie bisher ganz zerstören muß, um den Campher zu gewinnen, sondern, daß man auch die Blätter des Baumes, die stets neu sich bilden, bei Vorhandensein rationeller Apparate mit wirtschaftlichem Erfolg auf Campher verarbeiten kann.

Die Schwierigkeit bei der künstlichen Darstellung eines solchen Naturproduktes wie des Camphers in großen Quantitäten, welche Darstellung wiederum von dem Vorhandensein eines anderen Naturproduktes abhängig ist, liegt eben darin, daß der darstellenden Fabrik nicht

logie Kohlenwasserstoffe oder Derivate desselben zu rationalen Preisen synthetisch darstellen können, was, wie gesagt, beim Pinen nicht anzunehmen ist. Aber auch beim Kautschuk liegt, wie beim Campher, die ständig drohende Möglichkeit vor, daß neue Quellen des Naturproduktes den Marktpreis drücken. So können wir aus unseren Kolonien und in einigen Jahren aus den neuen Plantagen in Ceylon große Mengen neuen Kautschuks (aus Ceylon ca. 80 000 tons pro Jahr) für den Weltmarkt erwarten. Die Produzenten des natürlichen Kautschuks werden nicht den Fehler der Indigoflanzer machen, die tatenlos der drohenden Konkurrenz des künstlichen Indigos entgegensehen, sondern sie bestreben sich, durch rationelle Kultursversuche ihre Produktion zu heben, zu verbessern und zu verbilligen.

Mit der Anführung dieser Beispiele will ich keineswegs darlegen, daß die chemische Synthese in der Industrie der komplexen Riechstoffe keine

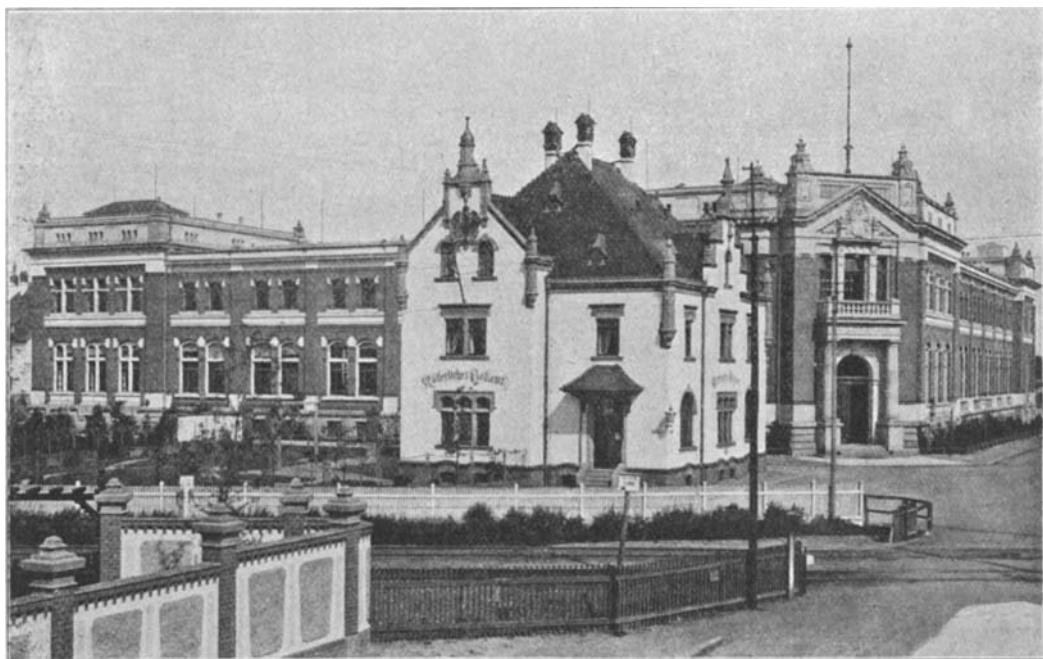


Bild 3.

wichtige Rolle spielt. Im Gegenteil werden, wie ich vorher dargelegt habe, zahlreiche Riechstoffverbindungen synthetisch dargestellt. Ich wollte Ihnen durch diese Beispiele nur vor Augen führen, daß die Aufgaben der Riechstoffindustrie sich nicht so ohne weiteres an die Vorbilder anderer Industriezweige anlehnen konnten, z. B. auch nicht an das Vorbild der Farbstoffindustrie, die dem Handel nur einige wenige Farbstoffe geliefert hat, welche synthetische Nachbildungen natürlicher Farbstoffe waren, die vielmehr im wesentlichen

Kunstprodukte geliefert hat, zu deren Gewinnung die Erkenntnis der sog. chromophoren Gruppen, die wir vor allem O. N. Witt verdanken, von ausschlaggebender Bedeutung gewesen ist. Es hat nicht an Chemikern gefehlt, die geglaubt haben, mit der Schaffung eines analogen Schlagwortes: „odorophore“ oder „aromatophore“ Gruppen der Riechstoffindustrie einen besonderen Dienst zu erweisen oder gar ihr ein Arbeitsprinzip zu bieten. Einsichtige Chemiker haben sich wohl gehütet, nach diesem Prinzip, das nicht nur nutzlos, sondern

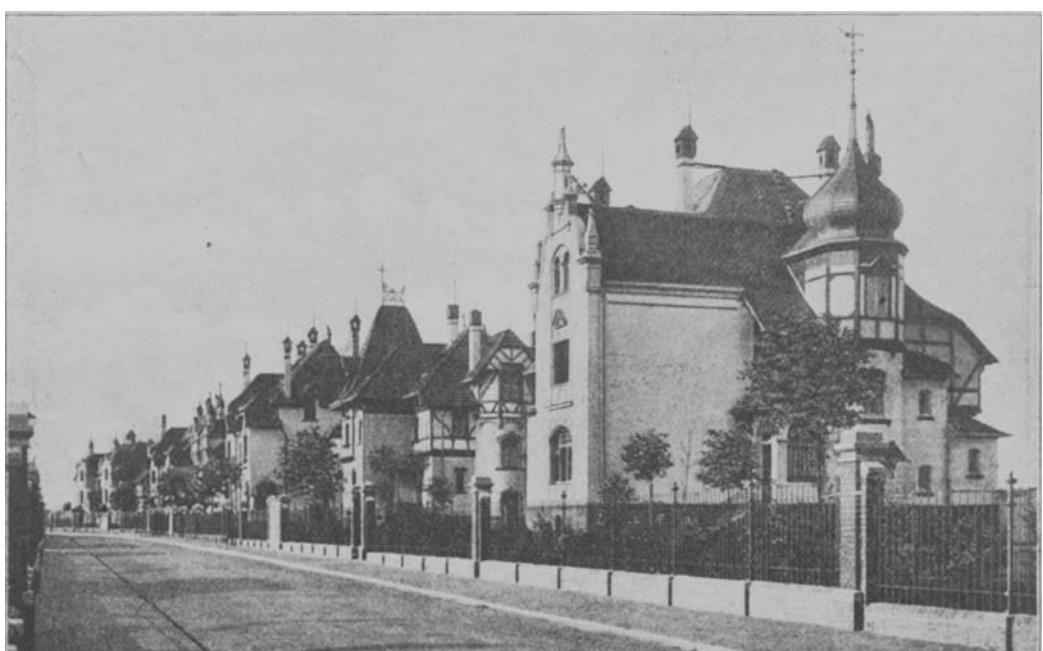


Bild 4.

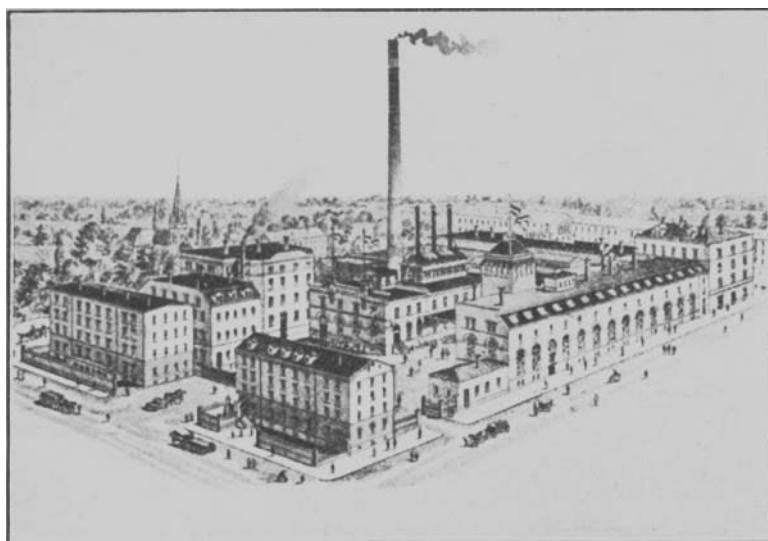


Bild 5.

auch direkt falsch ist, auf die Suche nach verwertbaren Riechstoffen zu gehen. Es soll nicht gelegnet werden, daß man auf diesem Wege wohl einmal einen Riechstoff entdecken kann, aber ich glaube, daß man seine Zeit besser anwenden kann.

Für die Riechstoffindustrie gab es in ihrer bisherigen Entwicklung, und gibt es auch noch für die nächsten Jahrzehnte vor allem das Problem zu lösen: sorgsame, planmäßige Erforschung der natürlichen einfachen und komplexen Riechstoffe und deren künstliche Nachbildung.

Bevor ich Ihnen kurz schildere, auf welchen Wegen die Riechstoffindustrie unter planmäßiger Ausnutzung der Erfahrungen der wissenschaftlichen Forschungen über die Terpene und deren Derivate und unter systematischer Weiterbildung derselben auch bei der Darstellung künstlicher komplexer Riechstoffe große Erfolge erzielt hat, muß

ich Ihnen einiges über die in Betracht kommenden wesentlichen Fabriken mitteilen, sowie Ihnen die Verfahren schildern, auf welchen Wegen in der Industrie die natürlichen Riechstoffe gewonnen wurden und werden. Ich bin in der angenehmen Lage, durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Geh. Rat Beckmann, des Herrn Kollegen Dr. Volz und auch der Fabriken selbst, Ihnen diesen Teil meiner Darlegungen mit einigen Lichtbildern erläutern zu können.

Die jetzt so bedeutenden Fabriken ätherischer Öle haben sich fast allgemein aus kleinen Anfängen entwickelt: Vielfach ist die Be-

schäftigung mit der Gewinnung der ätherischen Öle durch Destillation der Samen, Drogen usw. anfänglich eine Nebenbeschäftigung eines Drogengeschäftes gewesen, die sich der Bereitung von Extrakten, Tinkturen usw. aus den Rohmaterialien angeschlossen hat. Der Beginn der Entwicklung zu einer Fabrikation erfolgte erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts.

Der örtliche Mittelpunkt dieser Entwicklung war und ist bis heute geblieben die alte Handelsstadt Leipzig, wo zahlreiche bedeutende Firmen, z. B. Schimmel & Co., Heine & Co., E. Sachsse & Co., Eduard Büttner u. a. m. sich mit der Gewinnung von ätherischen Ölen beschäftigen. Auch nicht weit von Leipzig ist die alte Firma Heinrich Haensel in Pirna seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in blühender Entwicklung.

Daß sich außerdem ein zweites Zentrum dieser Industrie in Hamburg gebildet hat, ist im

wesentlichen in der Lage dieser Stadt und in den manchmal recht störend gewesenen Zollverhältnissen begründet, da wichtige Rohmaterialien zur Destillation der ätherischen Öle und auch die meisten fertigen Rohöle von überseischen Ländern geliefert werden.

Die älteste und größte der Leipziger Fabriken ist die Firma Schimmel & Co., von der ich Ihnen hier eine Gesamtansicht der neuen Fabrik-Anlagen, die inmitten ihrer Rosenplantagen in Miltitz bei Leipzig (Bild 1, s. S. 360—361) errichtet worden sind, das Hauptlaboratorium (Bild 2), das Verwaltungsgebäude mit eige-



Bild 6.

nem Postamt (Bild 3) und die Rosenstraße (Bild 4) mit den Eigenheimen der Chemiker und der übrigen Beamten vorführen kann. Sie sehen am letzten Bilde, daß wir über das Wohl und Wehe unserer Kollegen dort wohl ganz beruhigt sein dürfen.

Von der alten Fabrik der Firma Heine & Co. in Leipzig, bei der ich zehn meiner Chemikerjahre verbracht habe, zeige ich Ihnen die Ansicht (Bild 5) der Fabrik in der Schreberstraße. Außerdem kann ich Ihnen die Neuanlagen vorführen, die die Firma bei dem stets größer werdenden Betrieb in Gröba a. d. E. errichtet hat, wo sie die zur Destillation nötigen Sämereien usw. direkt per Schiff beziehen kann (Bilder 6 u. 7). Nähere Erläuterung der Bilder.

Weitere bedeutende Firmen dieses Industriezweiges sind die Firma E. Sachsse & Co. in Leipzig, Haarmann & Reimer in Holzminden, und die Riechstoffabteilung der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin. Leider kann ich Ihnen von diesen Firmen keine Bilder vorführen. Wohl aber haben sie ebenso wie Schimmel & Co. und Heine & Co. mir ausgezeichnete Proben ihrer Fabrikate zur Verfügung gestellt, die ich hier aufgestellt habe, und die ich zum Riechen herumgeben werde.

Als

Fabrikationsverfahren

kam und kommt heute noch für die Industrie ätherischer Öle vor allen Dingen das Verfahren der

Destillation

in Betracht. Diese wurde früher in primitiver Weise derart ausgeführt, daß die entsprechend zerkleinerten und vorbearbeiteten Kräuter, Stengel, Samen, Blätter, Blüten usw. mit Wasser in großen Gefäßen übergossen wurden, und das Ganze mit direktem Feuer angeheizt wurde. Das in den Ölzellen abgelagerte ätherische Öl wird durch Sprengen der Zellen frei und geht mit den sich entwickelnden Wasserdämpfen über; Öl und Wasser werden in Kühlslängen kondensiert und in sog. Florentiner Flaschen aufgefangen und voneinander getrennt.

Die Bilder 8a und 8b zeigen diese primitive Art, die folgenden Bilder 9a und 9b die verbesserte Methode (Nähere Erläuterung der Bilder). Einen Blick in einen Destillationssaal der Firma Schimmel & Co. zeigt Bild 10, die Bilder 11 und 12 Destillationssäle der Firma Heine & Co., und Bild 13 einen der jetzt üblichen Riesendestillationsapparate, mit dem 40 000 kg Öl auf einmal destilliert werden können. Sie werden es mir wohl glauben, daß diese modern eingerichteten Fabriken bessere Produkte liefern können, daß auch bei wertvollen Substanzen, z. B. den Rosen, die beide Firmen in großer Menge verarbeiten, bessere Öle erzielt werden müssen, als mit den primitiven Apparaten der Bulgaren, die Ihnen das Bild 14 zeigt.

Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen haben sich mit dem Prinzip der Dampfdestillation beschäftigt. Näheres darüber ist in dem kürzlich erschienenen wertvollen Handbuch des Dr. von Rechenberg, Direktor der Firma Schimmel & Co., nachzulesen.

Andere Studien haben die bekannte Erscheinung untersucht, daß ein durch Destillation gewonnenes ätherisches Öl den Geruch des betreffenden Pflanzenteiles in vielen Fällen nur unvollkommen wieder gibt. Diese Erscheinung wird dadurch hervorgerufen, daß 1. die in den ätherischen Ölen vielfach vorkommenden Ester durch die Dampfdestillation zum Teil verseift werden, und zwar anscheinend in weit höherem Maße, als man bisher annahm, 2. einige für den Geruch des betreffenden Öles gerade sehr wichtige Bestandteile in das Destillationswasser übergehen und aus demselben nach dem bisher üblichen Kohobationsverfahren nicht quantitativ und teilweise zersetzt



Bild 7.

wieder gewonnen werden, und 3. bei der Destillation flüchtige, unangenehm riechende Zersetzungspprodukte entstehen, welche den Geruch der Destillate beeinträchtigen.

Eine sehr wichtige Errungenschaft der letzten Jahrzehnte ist die Einführung der Vakuumdestillation in großem Maßstabe seit ca. 1890.

Das Verfahren der Destillation ist aber nicht das einzige, welches zur Gewinnung ätherischer Öle dient. Die Essenzen aus Messina (Citronenöl, Orangenschalenöl, Bergamottöl) werden durch Auspressen gewonnen. Sie enthalten daher auch, wenn auch in geringer Menge, nicht flüchtige Anteile.

Von ganz besonderem Interesse für die feinere Riechstoffindustrie sind aber die in Südfrankreich üblichen Verfahren der Maceration, Enfleurage und Extraktion. Diese Verfahren sind von der südfranzösischen Industrie für ihre Spezialfabrikate ausgearbeitet worden, um die mit der Destillation verbundenen Nachteile zu vermeiden.

Meine Damen und Herren: Ich bitte Sie, sich mit mir in den Nord-Süd-Express zu setzen und von

Leipzig über die Alpen an die blühenden Gestade des Mittelmeeres, an die Riviera, zu fahren. In Cannes verlassen wir den Express und fahren durch den Tunnel von La Bocca und sehen nach einer halben Stunde das kleine, malerisch gelegene Städtchen Grasse (Bild 15). Hier blüht seit mehr als 150 Jahren eine Industrie, welche sich mit der Gewinnung einiger der kostbarsten und geschätztesten Riechstoffe beschäftigt. In diesem kleinen ca. 15 000 Einwohner zählenden Städtchen befinden



Bild 8a.

sich ca. 30 Riechstofffabriken (vgl. Bild 16, Fabrik von Roure Bertrand fils), welche jährlich für 30 bis 40 Mill. Francs Riechstoffe produzieren. Dazu werden ca. 2 000 000 kg Rosenblüten, 3 000 000 kg Orangenblüten, 600 000 bis 1 000 000 kg Jasminblüten, 200 000 kg Veilchenblüten usw. verbraucht — ungeheure Zahlen, besonders wenn man bedenkt, daß auf 1 kg Orangenblüten 1000—1200, auf 1 kg

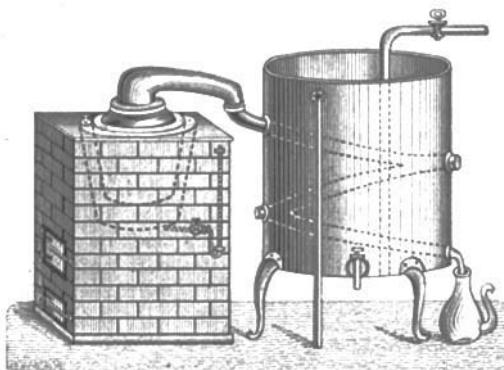


Bild 8b.

Jasminblüten 8—10 000 einzelne Blüten gehen. 1000 kg Orangenblüten geben bei der Destillation ca. 1 kg Neroliöl, bei der Maceration ca. 200—400 kg Pomade je nach Stärke. Ein Orangenblütenbaum liefert ca. 10 kg Blüten, eine Veilchenpflanze ca. 20 g Blüten. Eine Arbeiterin kann in 4 Frühstunden 20 kg Rosen-, 3 kg Jasmin- oder 6 kg Tuberoseblüten pflücken. Aus den angegebenen Blütenmengen werden im ganzen 5—600 000 kg Pomaden und parfümierte fette Öle gewonnen; außerdem durch Dampfdestillation 2—3000 kg Neroliöl und 50 kg Rosenöl.

In Grasse werden verschiedenartige Verfahren angewandt, um die natürlichen Riechstoffe zu gewinnen. Zunächst auch wie in Leipzig die Destillation.

Ich zeige Ihnen die primitive Destillation des Lavendelöls (Bild 17), die in den Alpen 2000 m hoch oberhalb Grasse ausgeführt wird, die Ernte (Bild 18) und Destillation (Bild 19) der Orangenblüten, die Ernte der Rosenblüten (Bild 20) und die Destillation von Geraniumöl.

Ganz anders ist das Verfahren der

Maceration.

Es besteht darin, daß die Blüten systematisch mit ca. 70—80° heißem Fett oder Olivenöl ausgezogen werden. Die Blüten, z. B. Rosen, werden, wie Sie in Bild 20 sehen, gepflückt, dann durch Triage

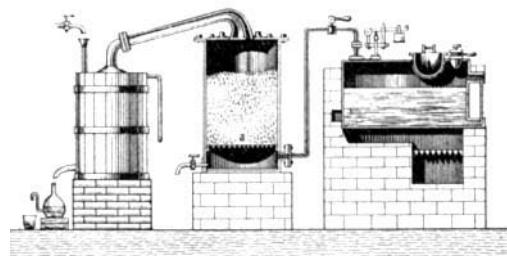


Bild 9a.

(Bild 21) in Kelche und Blätter zerlegt und letztere ca. eine Viertelstunde in dem erhitzten Fett herumgerührt, dann in hydraulischen Pressen abgepreßt. In das abgepreßte Fett oder Öl werden neue Blüten

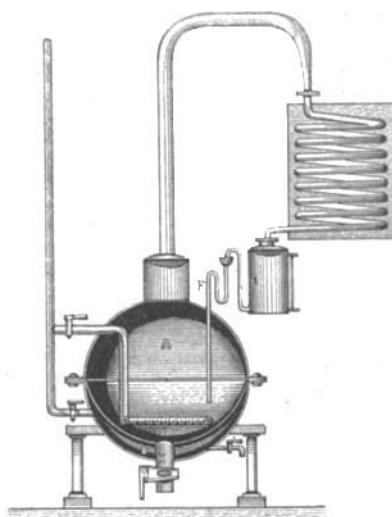


Bild 9b.

gegeben (Bilder 22 u. 23). Dieses Verfahren wird bis zur Sättigung des Fettes mit Blumenduft je nach der gewünschten Stärke der Pomade bis zu fünfundzwanzigmal wiederholt. Das zur Ausführung der Maceration (und auch der später zu beschreibenden Enfleurage) benutzte Fett ist ein Gemisch von Rinder- und Schweinefett. Die Vorbehandlung dieses „corps“ genannten Fettgemisches besteht in mehrfachem Umschmelzen, Auswaschen

und Reinigen des besten Fettmaterials. Dann wird das geläuterte Fett mit Rosen- oder Orangenblütenwasser unter Umrühren erhitzt und noch heiß mit ca. 10% Benzoeharz gemischt, wodurch angeblich das Ranzigwerden vermieden werden soll.

Vielfach wendet man an Stelle des Öles und Fettes auch halbfeste Vaseline oder flüssiges Paraffinöl zu den Operationen an. Dem Verfahren der Maceration werden Rosenblüten, Orangenblüten, Cassieblüten, Veilchenblüten und Resedablüten unterworfen. Die nach dem Verfahren erhaltenen Produkte, die eine Lösung sehr geringer Mengen

Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln,

bei welchem die Blüten in geeigneten Apparaten, wie z. B. das folgende Bild 25 zeigt, mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Petroläther, extrahiert werden. Durch möglichst sorgfältige Entfernung des Lösungsmittels werden nach diesem Verfahren die sog. „essences solubles“ gewonnen, welche je nach ihrer Konzentration zu 500—10 000 Francs („essences absolus“) pro Kilogramm verkauft werden. Die nach diesem Verfahren, dem alle Blütenarten in Grasse unterworfen werden, gewonnenen Riechstoffe sind qualitativ unstreitig die fein-

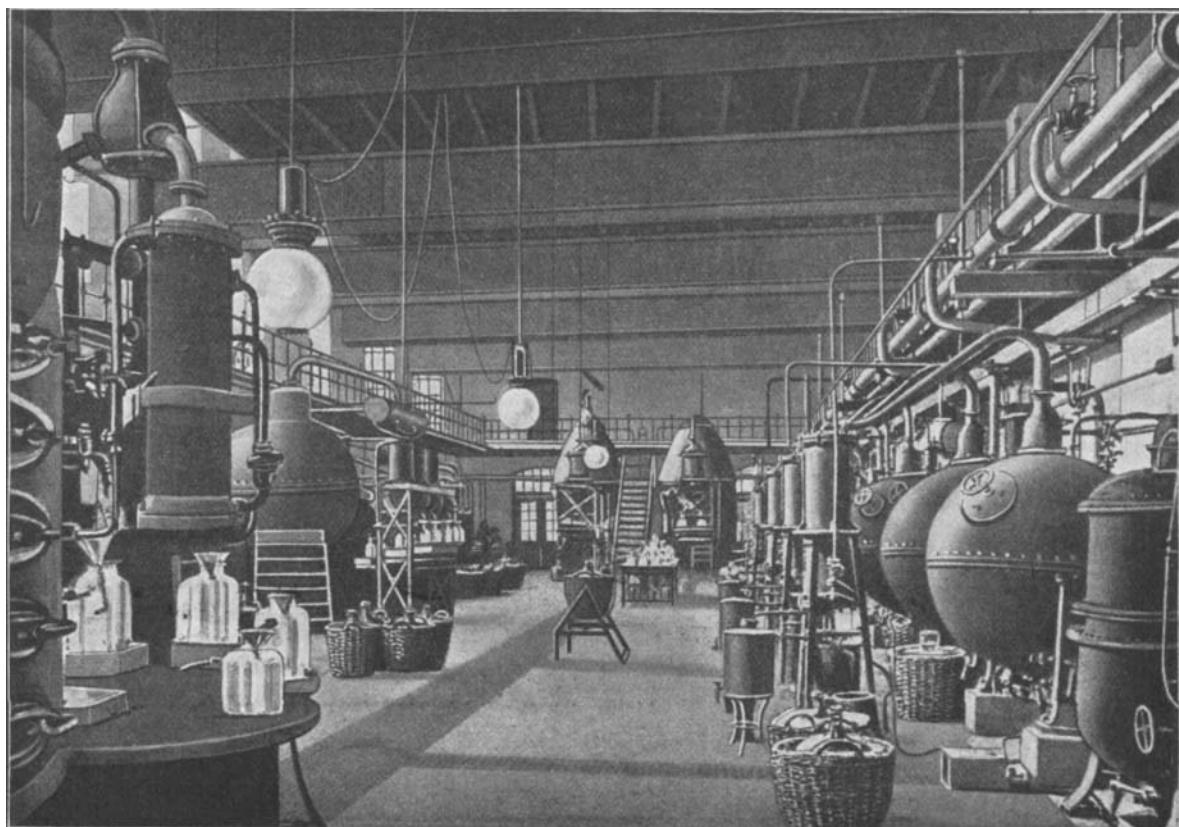


Bild 10.

ätherischen Öles und Extraktivstoffe in viel Fett darstellen, sind die, je nach der Blütenart gelb, grün bis orange gefärbten Pomaden des Handels.

Ich zeige Ihnen noch in dem folgenden Bilde das Pflücken der Veilchen, Lagerung derselben in luftigen Räumen (das Bild zeigt 3000 kg Veilchen, schätzungsweise ca. 40—50 Mill. einzelne Blüten!) und Verarbeitung nach dem Verfahren der Maceration. Außerdem die Gewinnung der Cassieblüten, aus denen die Cassiepomade dargestellt wird. In modernerer Weise wird die Maceration von der Firma Schimmel & Co. zur Fabrikation von Rosenpomade (Bild 24) durchgeführt. Nähere Erläuterung.

Ein der Maceration analoges Verfahren ist das neuerdings mehr in Aufnahme gekommene Verfahren der

sten, die man aus den betreffenden Blüten erhalten kann. In dem folgenden Bilde zeige ich ein kleines Lager derartiger Riechstoffe vor, daß die Kleinigkeit von 500 000 Francs Wert repräsentiert. Einige Proben der durch Extraktion erhaltenen Riechstoffe gebe ich herum.

Das letzte der in Grasse im Gebrauch befindlichen, das unstreitig interessanteste Verfahren, ist die

Enfleurage.

Sie findet in der Weise statt, daß die abgepflückten locker auf kaltes Fett gestreuten Blüten einen bis drei Tage lang in geschlossenen Hohlräumen verweilen können, welche unten am Boden eine mit Blüten bestreute, dünne Fettschicht und oben ca. 5 cm oberhalb der Blüten eine zweite Fettschicht ohne Blüten aufweisen. Diese Hohlräume (ungefähr 50 × 50 × 5 cm) entstehen dadurch, das zahl-

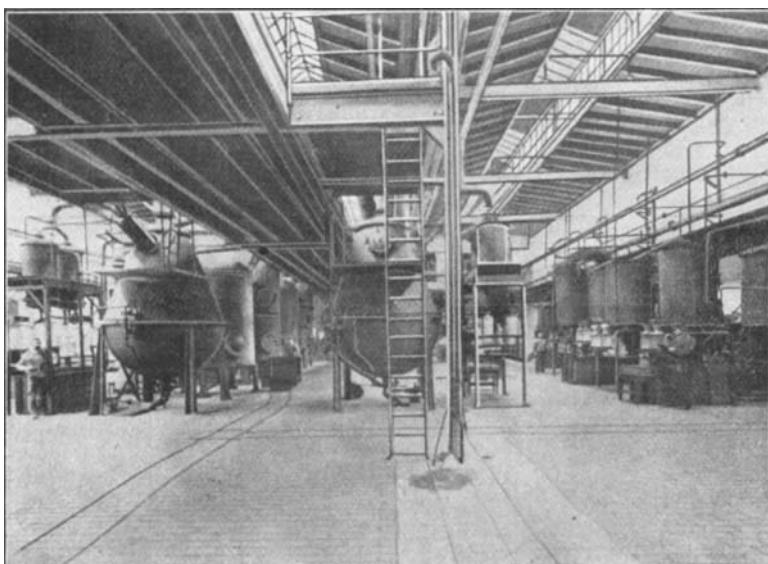


Bild 11.

reiche Holzrahmen, „chassis“ genannt, welche eine beiderseitig mit je 250 g Fett bestrichene Glasplatte umschließen, aufeinander gesetzt werden, nachdem ein bestimmtes Quantum der zu enfleurierenden Blüten auf jede Glasscheibe gestreut worden ist. Das Bild 26 erklärt das Verfahren deutlich (nähere Darlegung). Nach einer bestimmten Zeit werden die Blüten sorgfältig abgenommen, durch neue ersetzt und so fort ca. 30—36mal, bis das Fett mit Riechstoff gesättigt ist. In dieser Zeit wird das Fett, um die Absorptionsfähigkeit zu erhöhen, mit Spateln mehrfach umgearbeitet, wodurch stets neue Fetteile an die Oberfläche kommen. Das mit Riechstoff gesättigte Fett wird am Ende der Behandlung abgenommen und bildet dann nach einigen läuternden Bearbeitungen die Blütenpomade des Handels. Das folgende Bild zeigt Ihnen die Ausübung des Verfahrens auf freiem Felde mitten in den Kul-

turen. Auf einem Landgute der Inhaber der Firma Schmoller & Bompard sah ich dieses Verfahren im Freien noch ausgeübt. Da die Blüten hierbei ganz frisch auf die chassis gebracht werden, sind die so gewonnenen Pomaden ganz außergewöhnlich wertvoll.

Nach diesem Verfahren werden die Jasminblüten (*Jasminum grandiflorum*) und die Tuberosenblüten (*Polyanthus tuberosa*), in einzelnen Fabriken auch die Resedablüten verarbeitet. (Nähere Beschreibung dieser Blütenkulturen an Hand der Bilder.) Die Produkte dieses Verfahrens sind weiße, höchstens schwach gelbfärbte Pomaden, welche je nach der Menge

der Blüten, mit welcher das Fett behandelt worden ist, als Pomaden Nr. 6 bis 36 bezeichnet werden und zu Preisen von 6—20 Fr. pro Kilogramm verkauft werden, von denen ich größere Proben hier ausgestellt habe und kleinere herumgebe.

Diese Fabrikationsmethode ist eine sehr komplizierte, sie erfordert ein großes Material an „chassis“, von denen größere Fabriken 10 000 Stück und mehr besitzen, um die während der Blütezeit in großen Mengen in die Fabrik gelangenden Blüten bewältigen zu können, sowie viele und sorgfältig arbeitende Arbeiterinnen. Man hat Abänderungen dieses Verfahrens ersonnen, z. B. das pneumatische Enfleurageverfahren von Alphonse Pivot, doch gehe ich auf diese Details nicht näher ein. (Andere Verfahren der Enfleurage: Passy: Enfleurage mit Wasser, Mirau & Schwarz: D. R. P. 104 907. Trichter über lebenden Blüten.)

Aus allen den Pomaden, Extraktten usw. wurden früher und auch heute noch durch den Parfümeur alkoholische Auszüge hergestellt. Die dazu verwandte aber jetzt erheblich verbesserte Apparatur zeigt Ihnen Bild 27. Diese sorgfältig gereinigten und untereinander in passender Weise kombinierten Extrakte werden mit ätherischen Ölen, künstlichen Riechstoffen und tierischen Produkten, z. B. Moschus, versetzt. Die so erhaltenen alkoholischen Lösungen, die durch Lagern sich erheblich verbessern, sind dann die so beliebten Taschentuchparfüms, die von der Hauptabnehmerin der Riechstoffindustrie, der Parfü-

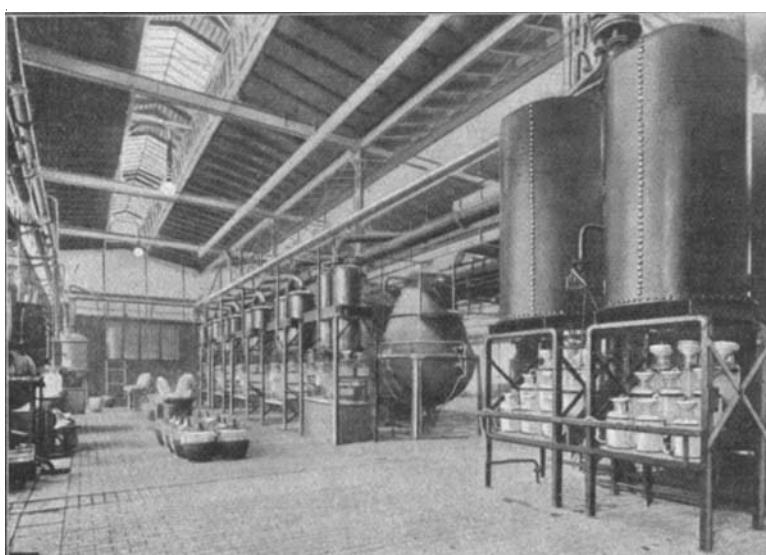


Bild 12.

merieindustrie, in so schöner, angenehmer Form hergestellt werden.

Der Konkurrenz der von den klimatischen Verhältnissen des Südens so außerordentlich begünstigten Industrie Frankreichs gegenüber hatte die deutsche Riechstoffindustrie einen schweren Stand. Wenn wir heute konstatieren können, daß die Auslandsindustrie der deutschen Industrie gegenüber gerade so tributpflichtig ist, wie diese früher und auch heute noch von den französischen Naturprodukten abhängig war, dann verdankt die deutsche Industrie diese Errungenchaft vor allen Dingen der chemischen Forschung auf dem Gebiete der natürlichen Riechstoffe in den letzten Jahrzehnten.

Die ersten, sehr wichtigen technischen Erfolge zog die deutsche Riechstoffindustrie aus den erwähnten Arbeiten Tiemanns durch Darstellung der einfachen Riechstoffe Vanillin, Cumarin usw. Hierdurch wurde der Grund zu der glänzenden Entwicklung der bekannten Firma Haarmann & Reimer gelegt, die zum Teil in Verbindung mit der französischen Firma de Lairesse diese Substanzen in großen Quantitäten, aber unter Überwindung ganz bedeutender Widerstände seitens der Parfümeure gegen diese Neuerungen in den Handel einführte. Später beteiligten sich noch zahlreiche andere Fabriken an dieser heute leider durch maßlose Preisherabsetzungen sehr wenig erfreulichen Fabrikation. Nachdem aber endlich das Interesse der Parfümerieindustrie für künstliche Riechstoffe erweckt war, wurden zahlreiche andere organische Verbindungen, die keine Nachbildung von Naturstoffen waren, sondern deren Eigenschaft als Riechstoff mehr zufällig bei den synthetischen Arbeiten der organischen Chemiker erkannt worden waren, [...] ich erinnere an das Mirbanöl, die gebromten und gehlorten Styrole, die nitrierten Kohlenwasserstoffe

und Ketone, die als künstlicher Moschusersatz verwendet worden sind, usw. —] in die Hand des Parfumeurs gebracht und stifteten dort mehr oder minder guten Nutzen, in einigen Fällen auch Unheil.

Die Erfolge der synthetischen einfachen Riechstoffe waren von keiner erheblichen Einwirkung auf die

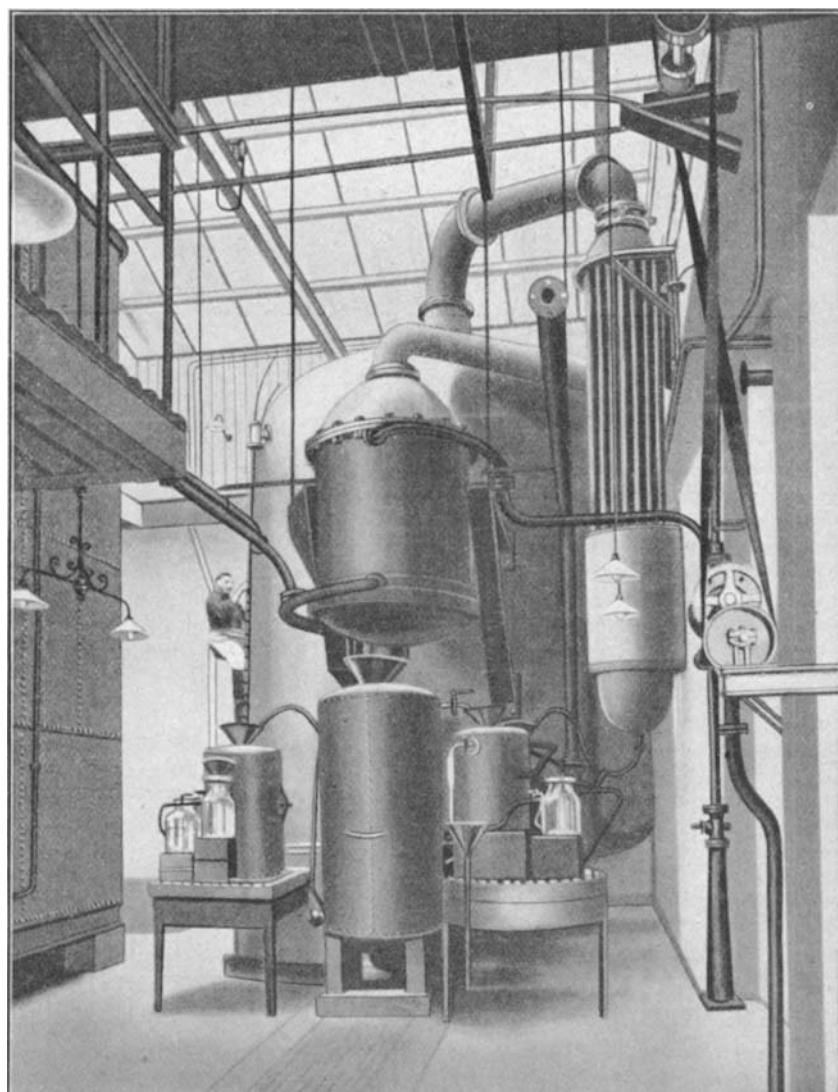


Bild 13.

Industrie der komplexen Riechstoffe, der ätherischen Öle, begleitet. Es bedurfte der bereits erwähnten Arbeiten Wallachs im Jahre 1884, um die Industrie der ätherischen Öle aus ihrer bis dahin fast rein empirischen Arbeitsweise heraus zu einer wissenschaftlich arbeitenden Industrie zu entwickeln.

Durch die gemeinschaftliche Forschungsarbeit von Wissenschaft und Technik wurde auf Grund der Studien der letzten Jahrzehnte erkannt, daß die ätherischen Öle eine weit kompliziertere Zusamme-

setzung aufweisen, als man bisher angenommen hatte. Es ist mir ganz unmöglich, an dieser Stelle Ihnen auch nur annähernd darzulegen, welche Arbeit von Wissenschaft und Industrie bei der Erforschung dieser komplizierten Naturkörper geleistet worden ist. Aber ich will wenigstens einiges darüber mitteilen.

Zunächst ganz allgemein das Resultat, daß Vertreter fast aller Körperklassen der organischen

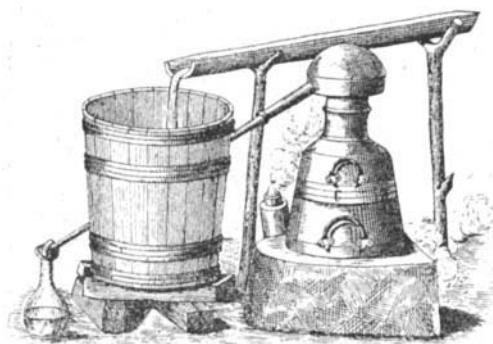


Bild 14.

Chemie sich aus den ätherischen Ölen haben isolieren lassen. Ich habe in der folgenden Tabelle einen Teil der wichtigsten Bestandteile der ätherischen Öle zusammengestellt. Eine Reihe der verschiedenen Bestandteile ist hier aufgestellt und in Proben herumgegeben worden.

Tabelle wichtiger Bestandteile der ätherischen Öle:

I. Methanderivate.

a) Kohlenwasserstoffe:

Paraffine, Oktylen, Myreen, aliphat. Sesquiterpene.

b) Alkohole:

1. Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Oktyl-, Nonyl-, Undecylalkohol.
2. Hexylenalkohol, $C_6H_{12}O$. Oktylenalkohol, $C_8H_{16}O$. Citronellol, $C_{10}H_{20}O$.
3. Geraniol, $C_{10}H_{18}O$. Nerol, $C_{10}H_{18}O$. Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
4. Nerolidol, $C_{15}H_{26}O$. Farnesol, $C_{15}H_{26}O$.

c) Aldehyde:

1. Formaldehyd, CH_2O , bis Laurinaldehyd, $C_{12}H_{24}O$.
2. Citronellal, $C_{10}H_{18}O$; Ölsäurealdehyd, $C_{18}H_{34}O$.
3. Stral, $C_{10}H_{16}O$.

d) Ketone:

1. Aceton, C_3H_6O ; Methylamylketon, $C_7H_{14}O$; Äthylamylketon, $C_8H_{16}O$; Methylheptylketon, $C_9H_{18}O$; Methylbonylketon, $C_{11}H_{22}O$.
2. Methylheptenon, $C_8H_{14}O$.

d) Säuren und deren Ester:

1. Ameisensäure bis Stearinäure.
2. Angelicäsäure, $C_5H_8O_2$; Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.

e) Schwefelverbindungen:

1. Mercaptane.
2. Alkylsulfide.
3. Cyanderivate.
4. Senföle.

II. Benzolderivate.

a) Kohlenwasserstoffe:

Cymol, $C_{10}H_{14}$, Styrol, C_8H_8 , Naphthalin, $C_{10}H_8$.

b) Phenole und Phenoläther:

1. Kresol, C_7H_8O , Carvakrol, $C_{10}H_{14}O$, Thymol, $C_{10}H_{14}O$, *p*-Kresolmethyläther, $C_9H_{10}O$.
2. Chavikol, $C_9H_{10}O$, Anethol, $C_{10}H_{12}O$.
3. Guajakol, $C_7H_8O_2$.
4. Chavibetol, $C_{10}H_{12}O_2$, Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.
5. Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$.
6. Myristicin, $C_{11}H_{12}O_3$, Apiole, $C_{12}H_{14}O_4$.

c) Alkohole:

1. Benzylalkohol, C_7H_8O , Phenyläthylalkohol, $C_8H_{10}O$.
2. Zimtalkohol, $C_9H_{10}O$.

d) Aldehyde:

1. Benzaldehyd, C_7H_6O , Cumarinaldehyd, $C_{10}H_{12}O$. Hydrozimtaldehyd, $C_9H_{10}O$, Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$.
2. Zimtaldehyd, C_9H_8O , Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$.
3. Vanillin, $C_8H_8O_3$, Heliotropin, $C_8H_8O_3$.
4. Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$.

e) Ketone:

1. Acetophenon, C_8H_8O .
2. Oxyacetophenon, $C_8H_8O_2$.

f) Säuren und Ester:

1. Benzoesäure, $C_6H_6O_2$, Anissäure, $C_8H_8O_3$, Salicylsäure, $C_6H_6O_3$.
2. Zimtsäure, $C_9H_8O_2$.

g) Lactone:

Cumarin, $C_9H_6O_2$, Bergapten, $C_{12}H_8O_4$.

h) Stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen:

Phenylesigsäurenitril, C_8H_7N , Anthranilsäuremethylester, $C_8H_8O_2N$, Methylanthranilsäuremethylester, $C_9H_{11}O_2N$, Benzylbenzof, C_8H_7NS , *p*-Oxybenzylbenzof, C_8H_7ONS .

III. Hydroaromatische Reihe.

a) Kohlenwasserstoffe:

1. Salven, $C_{10}H_{18}$, Menthen, $C_{10}H_{18}$.
2. Santen, C_9H_{14} .
3. Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$: Camphen, Pinen, Sabinen, Limonen, Dipenten, Terpinen, Phellandren, Sylvestren, Carvestren.
4. Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.
5. Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_n$.

b) Alkohole:

1. Menthol, $C_{10}H_{20}O$.
2. Borneol, $C_{10}H_{18}O$, Isoborneol, $C_{10}H_{18}O$, Tanacetalkohol, $C_{10}H_{18}O$, Pulegol, $C_{10}H_{16}O$, Terpineole, $C_{10}H_{18}O$.
3. Sabinol, $C_{10}H_{16}O$, Alantol, $C_{10}H_{16}O$, Carveol, $C_{10}H_{16}O$.
4. Sesquiterpenalkohole, $C_{15}H_{26}O$; Santol, Amyrol.

c) Aldehyde:

Phellandral, $C_{10}H_{16}O$, Sandelholzaldehyd, $C_{15}H_{24}O$.

d) Ketone:

1. Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$.
2. Campher, $C_{10}H_{16}O$, Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, Thujon, $C_{10}H_{16}O$, Carvenon, $C_{10}H_{16}O$, Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.
3. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, Umbellulon, $C_{10}H_{14}O$.
4. Santalon, $C_{11}H_{16}O$, Jasmon, $C_{11}H_{16}O$.
5. Iron, $C_{13}H_{20}O$.
6. Muskon $C_{15}H_{28}O$ bzw. $C_{16}H_{30}O$.

f) Oxyde:

- Cineol (Eucalyptol), $C_{10}H_{16}O$, Eudesmol, $C_{10}H_{16}O$, Calameon, $C_{10}H_{16}O$.

g) Säuren, Ester und Lactone:

- Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, Santalsäure, $C_{15}H_{24}O_2$, Raphanol, $C_{29}H_{58}O_4$, Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$.

IV. Heterocyclische Reihe.

- a) Sauerstoffhaltige Ringe:
Sylvan, C_6H_6O , Furfurol, $C_5H_4O_2$.

- b) Stickstoffhaltige Ringe:
1. Pyrrol, C_4H_5N , Alkylpyrrole.
2. Indol, C_8H_7N , Skatol, C_9H_9N .

Ein Blick auf diese Auswahl von den insgesamt bis jetzt 500 verschiedenen Individuen, die in den ätherischen Ölen nachgewiesen sind, zeigt schon, wie mannigfaltig die Art und Formel der in den ätherischen Ölen vorkommenden organischen Verbindungen ist. Und wenn Sie sich ferner noch vorstellen, daß von den meisten hier angegebenen Einzelreinstoffen auch die sehr komplizierte chemische Konstitution im Laufe der letzten Jahrzehnte ermittelt worden ist, so daß, wie oben dagelegt, sie fast alle aus niedermolekularen Verbindungen* auf chemischem Wege aufgebaut werden können, so erkennen Sie wohl, welche ungeheure Arbeit geleistet worden ist. Die Literatur über die ätherischen Öle aus den letzten Jahrzehnten repräsentiert schon eine recht schöne Bibliothek.

Will man sich die Fortschritte in den letzten 25 Jahren einigermaßen klar machen, so braucht man nur den jetzigen Stand der Kenntnis über die Zusammensetzung einiger bekannter ätherischer Öle mit dem vor ca. 20 Jahren zu vergleichen: In dem für die neunziger Jahre so vorzüglichen

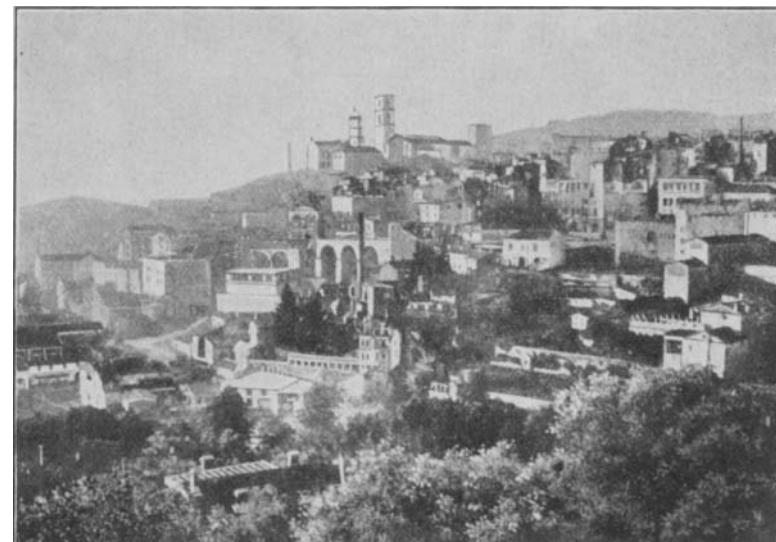


Bild 15.

Werk von Borneemann steht z. B. (S. 287): „das Citronenöl besteht aus Limonen, geringen Mengen Pinen und einem oder einigen sauerstoffhaltigen Körpern, über welche nichts übereinstimmend sicheres bekannt ist, vielleicht ist dieser Körper Cineol,“ und (S. 277): „die Hauptmasse des Neroliöls wird durch ein bei 173° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ (Limonen) gebildet (99%), während eine geringe Menge eines Stearoptens (1%), Aurade genannt, den riechenden, im Wasser kaum löslichen Bestandteil des Neroliöls ausmacht.“

Stellt man diesen Kenntnissen von 1891 die heutigen Kenntnisse über die Zusammensetzung dieser beiden Öle gegenüber, nach welchen im Citronenöl nicht weniger als 15 Körper (Limonen, Pinen, Phellandren, Camphen, Citral, Citronellal, Oktylaldehyd, Nonylaldehyd, Geraniol, Linalool, Terpineol, Geranylacetat, Linalylacetat, Methylheptenon und ein Sesquiterpen) sicher erkannt

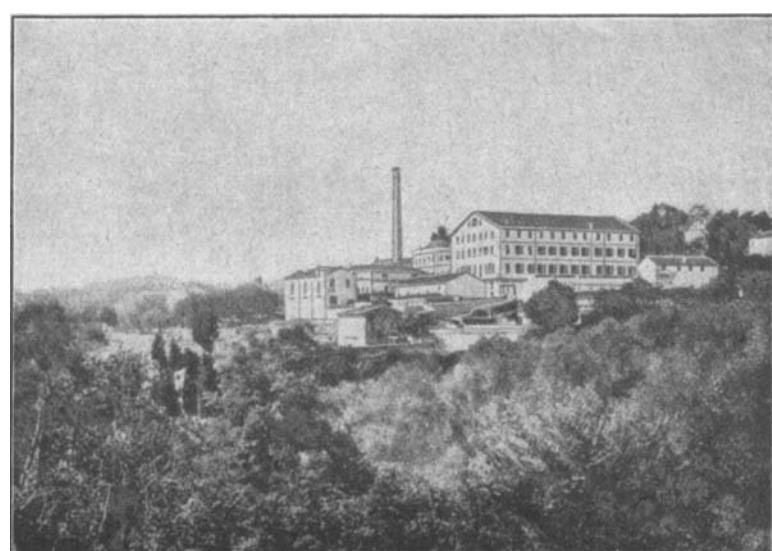


Bild 16.



Bild 17.

worden sind, während im Neroliöl ein 18 bis 20 Bestandteile: 0,5—0,6% Anthranilsäuremethyl-ester, 0,1% Indol; 35% Kohlenwasserstoffe: Pinen, Camphen, Dipenten, Paraffin C_{27} ; 47% Terpenalkohole und Acetate: Linalool, Terpineol, Geraniol, Nerol, Linalylacetat, Geranylacetat, Nerylacetat, ferner Nerolidol, Essigsäure, Palmitinsäure, Jasmon, Phenyläthylalkohol als die wesentlichen riechenden Prinzipien nachgewiesen worden sind, hingegen das „Auradol“ als geruchloser, wachsartiger Körper erkannt wurde, so sieht man, welche komplizierte Zusammensetzung im Gegensatz zu der früheren Anschauung die ätherischen Öle aufweisen, welche großen Fortschritte aber auch in der Erkenntnis der Zusammensetzung in der kurzen Zeit festzustellen sind.

Für die Erkenntnis dieser komplizierten Zusammensetzung der ätherischen Öle ist die Ausbildung der

Analyse der ätherischen Öle

von ganz besonderer Wichtigkeit gewesen, wie auch umgekehrt die Verbesserung der analytischen Methoden die Erkenntnis der Zusammensetzung erleichtert hat.

Die erste Aufgabe, die sich bei der Analyse der ätherischen Öle dem Praktiker ergab, war die Feststellung dessen, was denn eigentlich unter dem ätherischen Öl dieser oder jener Pflanze zu verstehen ist. So sonderbar es klingt, aber es ist Tatsache, daß man vor dem Eindringen der systematischen, wissenschaftlichen Erforschung in die Terpenchemie von vielen, um nicht zu sagen, den meisten Ölen nicht einmal

die einfachsten Konstanten der wirklich echten Öle gekannt hat. Es war in früherer Zeit ein in der Industrie vielfach übliches Verfahren, die Gewinnung eines ätherischen Öles aus einem Pflanzenteil dadurch zu erleichtern, daß man ein zweites Öl (meistens Terpentinöl) zum Destillationsgut gab und nun durch Dampfdestillation oder Wasserdestillation das in der Pflanze enthaltene mit dem zugefügten Öl in Mischung erhielt. Einige derartige Mischungen sind sogar in die Pharmakopoe übergegangen.

Wenn man in früheren Zeiten eine solche Gewinnungsmethode für praktisch und, falls deklariert, auch keineswegs als Fälschung bezeichnen kann, so änderten sich doch die Verhältnisse, nachdem man bessere Destillationsmethoden, und damit die wirklichen Öle, kennen gelernt hatte.

Wie die Verhältnisse vor Einführung sachgemäßer Analysemethoden im Handel lagen, davon kann man sich heute kaum einen Begriff machen. Ich erinnere mich noch lebhaft, wie im Anfang der neunziger Jahre noch in Leipzig eine Firma existierte, von der die Sage ging, daß ihre „Fabrik“ aus einer Reihe von Standflaschen mit guten Handelsölen und einem großen Ballon Terpentinöl bestehen. Die „Fabrikation“ dieser Firma erfolgte in der Weise, daß je nach der Güte des Kunden bzw. des Wertes, den er für ein Öl anlegen willens war, ein mehr oder weniger großes Quantum des Inhaltes des Ballons mit dem der Standflaschen vermischt, und dieses Öl dann als „garantiert echtes“ Öl verkauft wurde.



Bild 18.



Bild 19.

Wenn dann die Konkurrenz dem Kunden einer solchen Firma später wirklich echte Öle lieferte, die natürlich mit Terpentinöl nicht verdünnnt, erheblich intensiver rochen, so wird man sich nicht wundern, wenn der Kunde sich gerade durch Lieferung echter Öle getäuscht betrachtete, da ihm der intensive Geruch solcher echter Öle etwas ganz Ungewöhnliches war.

Das Verdienst, diese unhaltbaren Zustände gründlich reformiert zu haben, gebührt vor allem der Firma Schimmel & Co. und ihren Chemikern. Ihre Leistungen hat sie uns in ihren Halbjahrsberichten übermittelt. Sie hat dort auch die nicht minder wichtigen Bestrebungen anderer Firmen und Forscher nach der gleichen Richtung hin mitgeteilt. Als Frucht dieser zwanzigjährigen Arbeit kann man heute feststellen, daß für den Handel ganz bestimmte Normen für die ätherischen Öle ermittelt sind. Die Folge davon ist, daß heutzutage Fälschungen ätherischer Öle, die mit dem Fortschreiten der Erkenntnis der Zusammensetzung auch immer raffinierter wurden, ziemlich glatt erkannt werden können, wenn auch heute noch sorgfältige Kenntnisse der Terpenchemie, großes analytisches Geschick, und last not least eine gute Nase notwendige Requisiten eines Analytikers für ätherische Öle sind.

Mit welcher Raffiniertheit Fälscher vorgehen, dafür bietet die Geschichte der Analyse des Lavendelöles u. a. ein wirklich interessantes Beispiel: Nachdem erkannt worden war, daß bei vielen Ölen, z. B. Bergamottöl, Lavendelöl, die Ester aliphatischer und hydroaromatischer Alkohole eine wesentliche Rolle spielen, wurde der Vorschlag Kremels, die Ermittlung der Säurezahl, Esterzahl und Verseifungszahl unter die Untersuchungsmethoden für ätherische Öle aufzunehmen, mehr und

mehr durchgeführt. Es wurde dann durch systematisches Erforschen echter Öle festgestellt, daß richtig fabrizierte, esterhaltige Öle eine in geringen Grenzen schwankende Verseifungszahl zeigten. Das Verlangen der großen Firmen an die ausländischen Händler und Fabrikanten, nunmehr auch Öle mit entsprechendem Estergehalt zu liefern, war für die bis dahin geübten Praktiken der Fälscher ein großer Schlag. Doch bald besannen sie sich darauf, daß die Chemie nicht nur berufen sei, ihnen ihr Dasein zu erschweren, sondern daß sie ihrer auch die Mittel liefern kann, den Analytiker mit seinen eigenen Waffen zu schlagen. Sie setzten dem Lavendelöl z. B. den fast geruchlosen Bernsteinsäurediäthylester zu, der seines kleinen Molekulargewichts und relativ hohen Verbrauchs von KOH beim Verseifen für diesen Fälschungszweck sehr geeignet erschien. Doch die Analytiker der Firma Schimmel & Co. entlarvten diesen Schwindel bald. Raffinierter noch waren die später zur Verfälschung angewandten Acetyldeivate des Glycerins, sowie des Triäthylcitrats u. a. für diesen Zweck ausgesucht. Doch wurden auch bald hierfür Nachweismethoden ermittelt.

Nicht minder wichtig für die Analyse der äthe-



Bild 20.

rischen Öle war die Bestimmung anderer darin ermittelter Bestandteile, z. B. die der Aldehyde für die Analyse von Cassiaöl, Zimtöl, Citronenöl, Lemongrasöl, des Gehaltes an Phenoläthern u. dgl. durch die Bestimmung der Methoxylzahl und die des Alkoholgehaltes der ätherischen Öle durch Bestimmung der Acetylzahl.

Gewisse Methoden, die in anderen Zweigen der analytischen Chemie wertvolle Dienste leisten: die Bestimmung der Jodzahl, des Brechungsindex u. a. m., haben sich bis jetzt für die Analyse der ätherischen Öle nicht einzuführen vermocht, da sie unstreitig hierfür nicht geeignet erscheinen.

Wenn man feststellen kann, daß die Echtheit oder Verfälschtheit eines ätherischen Öles in fast allen Fällen unzweifelhaft festgestellt werden kann, so kann man von einer anderen Etappe in der Entwicklung der Analyse der ätherischen Öle noch nicht die gleiche Befriedigung empfinden, wenn auch

einmal, wieviel verschiedenartige Gemische Sie aus diesen Einzelverbindungen herstellen können. Man wird wohl stets genötigt bleiben, in jedem einzelnen Falle eine geeignete Kombination von Methoden sich zu schaffen. Eine weitere große Schwierigkeit liegt darin, daß, wie gerade die neueren Studien auf dem Gebiete der komplexen Riechstoffe gezeigt haben, die wesentlichen Geruchsprinzipien eines komplexen Riechstoffes in prozentual sehr geringen Mengen darin enthalten sind, daß ferner die zu einer erschöpfenden quantitativen Analyse notwendigen Quantitäten recht kostspielige Untersuchungsobjekte zu sein pflegen.

Aus diesen Gründen ist daher bei den in den Fabriken der ätherischen Öle durchgeführten Studien sehr großer Wert darauf gelegt worden, Methoden zu finden, die eine quantitative Isolierung einer bestimmten Körperlasse aus einem Gemisch ermöglicht. Nach dieser Richtung hin weiter zu arbeiten, muß das Bestreben der auf dem Gebiete der komplexen Riechstoffe arbeitenden Analytiker sein. Es muß noch weit mehr als bisher gelingen, aus verhältnismäßig geringen Mengen Öl eine Gruppe von Bestandteilen glatt zu isolieren, um einen der anorganischen Analyse entsprechenden systematischen Analysengang für Gemische organischer Verbindungen zu schaffen. Für einige Gruppen haben wir dazu heute schon die Möglichkeit. Wir können aus einem ätherischen Öl durch Schütteln mit Alkalicarbonaten die im Öl vorhandenen Säuren, mit ätherisch-alkoholischer Kalilauge die Phenole, Lactone und Oxy-carbonsäureester (z. B. Salicylsäuremethyl-ester) quantitativ isolieren. Die Alkohole können durch Überführung in die Phthalester isoliert, die Aldehyde und Methylketone durch Schütteln mit Bisulfitlösungen fast vollständig abgeschieden und quantitativ bestimmt werden.

Für die Ketone sind die Semicarbazone nicht nur ein ausgezeichnetes Reagens, das Semicarbazid gestattet auch, die quantitative Isolierung verhältnismäßig geringer Mengen von Ketonen aus Gemischen mit Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Estern usw. durch Abdestillieren der letzteren Körper mit Wasserdampf von den mit Dampf meist nichtflüchtigen Ketonsemicarbazonen. Man muß bei Gegenwart von Estern aber beachten, daß geringe, z. B. durch Spaltung von Estern entstehende Mengen organischer Säuren in einigen Fällen hinreichend sind, um quantitativ ein bei der Reaktion eines Gemisches von Ketonen und Estern entstehendes Semicarbazid wieder zu spalten, während andere Semicarbazone, z. B. Campher-semicarbazone, selbst gegen große Mengen organischer Säuren beständig sind.

Basen, die erst vor ca. 15 Jahren als Bestandteile wichtiger Riechstoffe erkannt worden sind, lassen sich ohne Beeinträchtigung der übrigen Bestandteile als ätherunlösliche Sulfate quantitativ abscheiden und als primäre und sekundäre Basen getrennt bestimmen.

Eine andere stickstoffhaltige Verbindung, das Indol, läßt sich durch sein in Petroläther unlösliches Pikrat quantitativ in den geringsten Mengen aus einem Gemisch ausscheiden.



Bild 21.

hierin schon sehr schöne Erfolge erzielt worden sind. Ich meine die

Systematische Zerlegung der komplexen Riechstoffe in ihre Bestandteile.

Die dahin zielenden Bestrebungen der Chemiker sind erst die Resultate der letzten 10—15 Jahre. Beim Beginn eingehenderer Studien über die Zusammensetzung der ätherischen Öle lagen recht wenige Methoden vor, die für die Analyse eines komplexen Gemisches organischer Verbindungen geeignet waren. Es ist zwar *a priori* nicht vorauszusehen, daß diese Analyse eines komplexen Riechstoffes jemals eine so verhältnismäßig einfache Aufgabe werden könnte, wie z. B. die Analyse eines anorganischen Gemenges, bei dem eine sachliche Befolgung des üblichen Analysenganges im allgemeinen zu einer glatten Aufklärung der Zusammensetzung des Gemenges führt. Dafür ist bei organischen Gemischen die Zahl der möglichen Fälle zu groß. Sehen Sie sich einmal die Tabellen auf diesen Tafeln an, und dann kombinieren Sie sich

Allyl- und Propenylverbindungen lassen sich nach der Methode von Balbiani fast quantitativ voneinander trennen. Andere Methoden gestatten unter oxydativer Zerstörung eines Teiles eines Öles einen Einblick in die Zusammensetzung des nicht zerstörten Anteiles zu geben.

Unter Anwendung dieser analytischen Methoden ist es in den letzten 25—30 Jahren gelungen, eine außerordentliche große Zahl von einheitlichen organischen Verbindungen (ca. 500) aus den komplexen Riechstoffen zu isolieren, von denen ich einen Teil in obiger Tabelle zusammengestellt habe. Einige ätherische Öle und deren Bestandteile habe ich auf diesem Tische aufgestellt und Proben herumgegeben.

Wenn man jetzt wohl sagen kann, daß die ätherischen Öle im großen und ganzen in ihrer Zusammensetzung erforscht sind, so ergibt doch eine jede Neuuntersuchung noch neue Bestandteile. Ich möchte den Forschern, die sich mit derartigen Studien befassen wollen, ans Herz legen, auch bereits erforschte Öle mit ihren Schülern aber unter Anwendung der neuen Analysenmethoden immer wieder neu untersuchen zu lassen, sie werden dabei interessante Resultate finden, und die Schüler viel Schönes lernen. Man kann auch zur Vorübung zu derartigen Studien aus bekannten Bestandteilen ätherischer Öle eine Übungskomposition aus organischen Verbindungen zusammensetzen, die man mit den erwähnten neuen Methoden fast ebenso schön quantitativ scheiden kann, wie ein Gemisch anorganischer Salze. Die Herren Kollegen, die Leiter des organischen Saales sind, sollten die quantitativen Bestimmungsmethoden für die Atomgruppen, sowie derartige Übungsanalysen organischer Gemische bei ihren Schülern einführen. Diese werden dabei besser den Unterschied der Funktionen der verschiedenen organischen Verbindungen erkennen lernen, als bei Synthesen nach einem Rezeptenbuch allein.

Fragen wir uns jetzt, welchen Einfluß diese von der Wissenschaft und Industrie in vorbildlicher, einander ergänzender Gemeinschaftsarbeit durchgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung der komplexen Riechstoffe auf



Bild 22.

die Entwicklung der Riechstoffindustrie gehabt hat:

Die Isolierung der verschiedenen Bestandteile der ätherischen Öle gab der Industrie zunächst Veranlassung, auf chemischem Wege diese Bestandteile in großem Maßstabe aus den ätherischen Ölen zu gewinnen, und als besondere Produkte dem Handel zu bieten. Man braucht nur die Verbindungen: Anethol, Citral, Citronellal, Eucalyptol (Cineol), Eugenol, Carvakrol, Thujon, Fenchon, Methylheptenon, Linalool, Geraniol, Citronellol (Rhodinol, Reuniol), Santalol, Amyrol und viele andere zu nennen, die in rascher Folge in den Preiskuranten der Firmen während der Jahre 1887—1898 als neue Produkte erschienen, um das Charakteristische der Epoche anfangs der neunziger Jahre zu finden: Es war das Bestreben, die wesentlichen Bestandteile von den Beimengungen zu trennen.



Bild 23.

nen und dadurch dem Handel ganz anders geartete Produkte zu liefern, als es die Öle waren, aus denen sie gewonnen wurden, mit denen in der Parfümerie auch wesentlich andere Effekte erzielt werden konnten.

Dann wandte sich die Industrie der Aufgabe zu, statt der teuren Öle, in denen diese an sich wertvollen Körper gefunden worden waren, billigere Quellen für den gleichen Zweck nutzbar zu machen. Die Erforschung zahlreicher Öle ergab, daß diese

dargestellt, verdanke ich der Firma E. Sachse & Co., Leipzig; ich habe diese Öle hier aufgestellt und Riechproben herumgegeben —] war erkannt worden, daß die Terpene nur in ganz geringem Maße sich an dem Aufbau der Riechwirkung beteiligen, daß sie ferner bei der Gewinnung der anderen riechenden Bestandteile als Abfallprodukte gewonnen werden konnten. Die Untersuchungen wissenschaftlicher Forscher hatten gezeigt, daß aus den Alkoholen, Ketonen usw. durch Abspaltung von Wasser Terpene als Spaltungsprodukte, insbesondere bei Einwirkung saurerer Agenzien erhalten wurden. Eine Umwandlung der wertlosen Terpene in wertvollere Alkohole mußte der umgekehrte Weg, die Anlagerung von Wasser, bewirken, ein Problem, das Bertram durch sein Verfahren, Terpene in Ester von Alkoholen zu verwandeln, löste.

Das letzte Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts brachte der Industrie eine ganz neue Entwicklung. Die Leistungen der Jahre 1890 bis zum Anfang des neuen Jahrhunderts bedeuten wohl den Höhepunkt der bisherigen Entwicklung. In diesem Zeitraum ist die wichtigste Frage dieser Industrie: die planmäßige Erforschung der wertvollsten ätherischen Öle, insbesondere der geringen Mengen von intensiv riechenden Bestandteilen, welche ne-

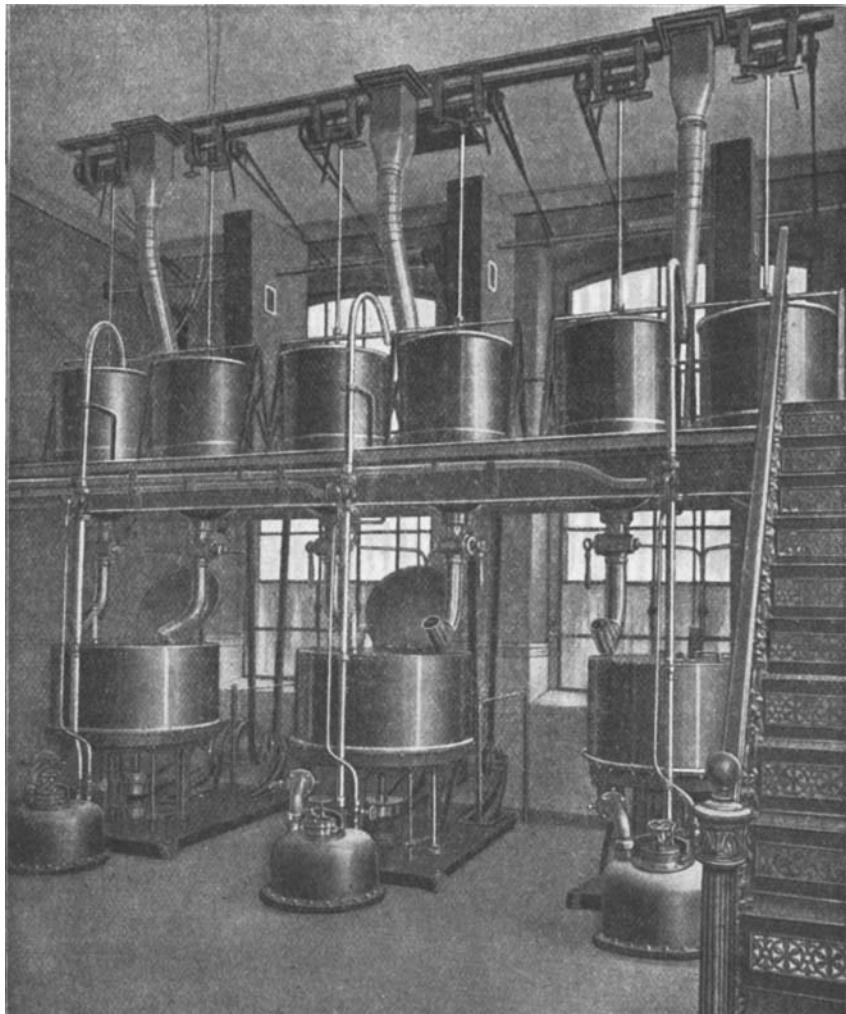


Bild 24.

Verbindungen auch in weniger wertvollen Ölen vorkamen, und es wurde alsbald auch die Aufgabe gelöst, die unangenehmer riechenden Beimengungen dieser Öle zu entfernen und aus den billigen Quellen ein gutes Anethol, Citral, Geraniol, Linalool, Eucalyptol usw. zu gewinnen, zu deren Darstellung vorher weit teurere Öle notwendig gewesen waren.

Dabei wurde auch eine andere Frage in Angriff genommen. Bei der Untersuchung der ätherischen Öle, insbesondere bei der Darstellung der terpenfreien Öle — Vertreter dieser wichtig gewordenen Handelsprodukte, früher eine Spezialität der Firma H. Haensel, heute von mehreren Fabriken

ben den der Menge nach als Hauptbestandteile nachgewiesenen Terpenen und Terpenderivaten das Wesen und den Charakter eines komplexen Riechstoffes ausmachen, und die Darstellung künstlicher komplexer Riechstoffe auf Grund dieser analytischen Befunde begonnen und mit glänzenden, auch wirtschaftlich wertvollen Erfolgen durchgeführt worden. Es war natürgemäß, daß praktisch erfolgreiche Resultate vor allem bei den teureren Ölen (wie Rosenöl, Neroliöl usw.) und insbesondere bei den nach oben beschriebenen Verfahren in Südfrankreich in Form parfümierter Pomaden gewonnenen Riechstoffen zu

erwarten waren. Waseigentlich für Riechstoffe in den Pomaden enthalten waren, wußte man damals noch gar nicht. Die geringen Mengen Riechstoff mußten erst aus den großen Beimengungen an Fett usw. isoliert werden.

Aber an die Untersuchung dieser feinen Riechstoffe gingen die Chemiker damals mit einer gewissen Scheu heran. Man befürchtete, diese duftigen Gebilde würden unter den groben chemischen Hilfsmitteln bis zum Nichtwiedererkennen zu leiden haben. Dieses Vorurteil war insbesondere der damaligen Unkenntnis über die Gründe zuzuschreiben, warum gerade diese wertvollsten Riechstoffe nach ganz besonderem Verfahren gewonnen werden müßten. Man nahm damals an, daß sie nicht einmal eine Wasserdampfdestillation aushalten könnten, sondern dabei zerstört würden.

Die Erforschung einiger sehr wertvoller Riechstoffe, z. B. des Cassieblütenöls, des Gardeniablütenöls, des Jasminblütenöls, des Orangenblütenöls, des Tuberosenblütenöls, des Ylang-Ylangöls ergab aber das überraschende Resultat, daß sich diese kostbaren Riechstoffe als ein kompliziertes Gemisch von Terpenderivaten mit längst bekannten organischen Verbindungen, wie Benzylacetat, Benzoësäureester, Cuminaldehyd, Phenyleigsäureester, Salicylsäureester, Styrylacetat, Kresoläther u. a. m. erwiesen, und daß gerade diese äußerst beständigen Verbindungen sehr wesentlich für die Hervorbringung des köstlichen Duftes waren. Noch überraschender aber war der Nachweis, daß auch stickstoffhaltige Verbindungen, wie Anthranilsäuremethylester, ferner Indol und Skatol (Produkte, die bis dahin wohl als übelriechende Abfall- und Zersetzungprodukte der tierischen Welt bekannt, nicht aber in Pflanzenkörpern gefunden, geschweige denn als Riechstoffe in Betracht gekommen waren), als wesentlichste riechende Prinzipien der geschätztesten Riechstoffe, z. B. des Jasmin- und Orangenblütenduftes, erkannt wurden.

Die Schwierigkeiten, die sich der vollständigen Erforschung so komplizierter Gemische entgegenstellten, die in ihrer Zusammensetzung möglichst quantitativ erkannt werden mußten, wenn man darauf eine künstliche Darstellung durch Kombination

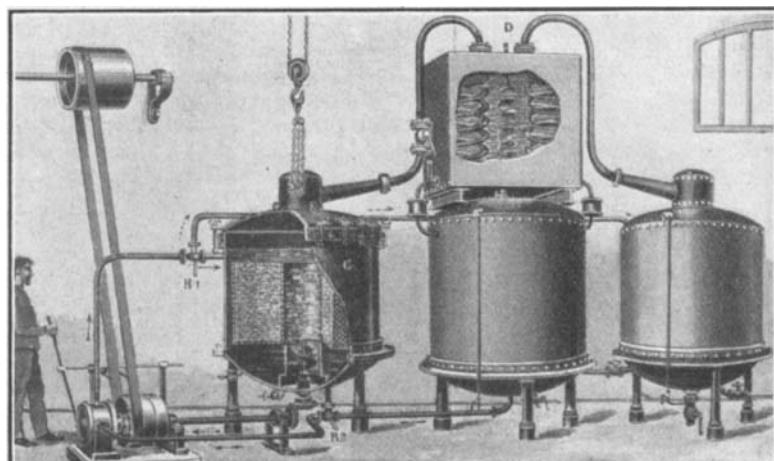


Bild 25.

der Einzelriechstoffe begründen wollte, sind nicht geringe gewesen.

Wenn die deutsche Industrie der ätherischen Öle die notwendigen großen Opfer nicht gescheut hat, so hat sie dadurch auch erreicht, daß ihre auf Grund dieser Studien hergestellten Produkte nicht nur die früher bezogenen ausländischen Riechstoffe in vielen Fällen überflüssig gemacht haben, sondern daß jetzt das Ausland von deutschen Firmen diese Öle in großen Mengen bezieht, daß aber auch die deutsche Riechstoffindustrie, dank ihrer auf wissenschaftlicher Arbeit begründeten Fabrikation für den ganzen Weltkonsum maßgebend geworden ist.

Was sie in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts geleistet hat, ist auf der Jahrhundertausstellung in Paris im Jahre 1900 vorgeführt worden. Die bekannte große Sammlung der deutschen chemischen Industrie, welche, nach ganz neuen Prinzipien geordnet, eine glänzende Darlegung der Entwicklung und der Leistungen der ganzen Industrie vorführte, ist uns von Otto N. Witt in seinen be-



Bild 26.

kannten Schriften geschildert worden. Seinen Bemühungen ist es auch zu verdanken, daß diese einzigartige Sammlung der Nachwelt erhalten geblieben ist. Sie befindet sich unter seiner Obhut in einem Pavillon der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. Ich kann nur jedem, der sich für die Riechstoffindustrie interessiert, sehr empfehlen, sich diese schöne Sammlung anzusehen. Leider war es trotz der liebenswürdigen Bereitwilligkeit des Herrn Geheimrat Witt aus technischen Gründen nicht möglich, mir eine Photographie zur Vorführung hier zur Verfügung zu stellen.

Die als praktisches Resultat dieser meist aus der Industrie selbst hervorgegangenen Forschungen in den Handel gebrachten

künstlichen ätherischen Öle, die durch Zusammensetzen aus den durch die Analyse nachgewiesenen Einzelbestandteilen dargestellt werden, sind sehr wertvolle Ersatzprodukte der natürlichen, teuren Riechstoffe. Sie leisten dem Parfümeur, besonders in Kombination mit den ent-

industrie zu verbessern. In den letzten Jahren beteiligte sich auch die Firma Haarmann & Reimer gleichfalls an diesen Bestrebungen. Ihr glänzender Erfolg mit dem Maiglöckchenöl im Jahre 1909, der Veranlassung zur Herstellung der konz. alkoholfreien Parfüms in den weit bekannt gewordenen kleinen Flaschen gab, ist uns noch in guter Erinnerung.

An einigen Beispielen möchte ich Ihnen praktisch demonstrieren, welche Ergebnisse die Erforschung der natürlichen komplexen Riechstoffe erzielt hat, und wie diese Ergebnisse zur Darstellung der künstlichen ätherischen Öle verwendet worden sind. Ich bin in der angenehmen Lage, hierzu eine schöne Demonstrationssammlung zu benutzen, welche die Firma Schimmel & Co. auf meinen Wunsch mir in außerordentlich liberaler Weise für diesen Zweck zusammengestellt hat, und für die ich ihr auch an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank aussprechen möchte.

(Demonstration des natürlichen Neroliöls, der 24 verschiedenen Bestandteile desselben in pro-

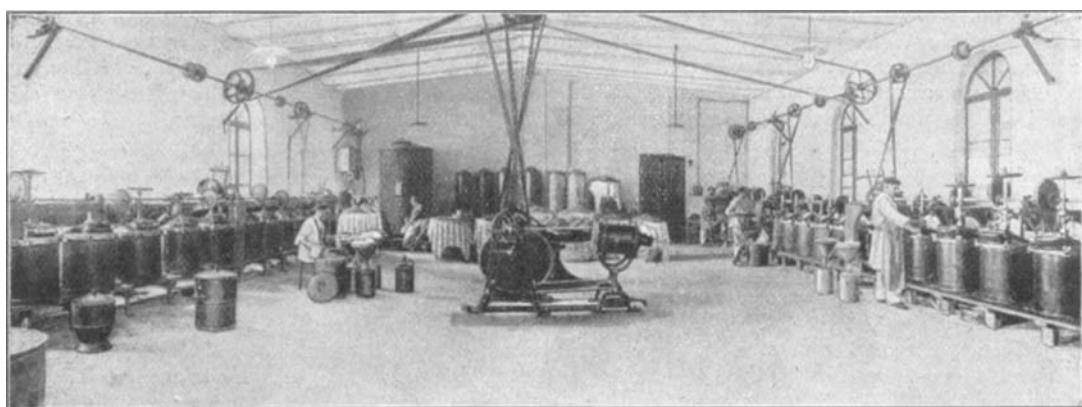


Bild 27.

sprechenden natürlichen Produkten, wertvolle Dienste, indem sie ihn in den Stand setzen, seine Parfüms besser und sehr viel billiger zu fabrizieren, als mit den natürlichen Riechstoffen allein.

Als erstes Produkt dieser heute schon recht großen und bedeutungsvollen Reihe von künstlich dargestellten ätherischen Ölen brachte die Firma Schimmel & Co. im Jahre 1895 das künstliche Neroliöl auf Grund der Auffindung des Anthranilsäuremethylesters durch H. Wallbaum in dem natürlichen Orangenblütenöl in den Handel, bald darauf auch die Firma Heine & Co. in Leipzig ihr Heiko-Jasmin, Heiko-Neroliöl usw. auf Grund der Forschungen ihrer Chemiker über diese Riechstoffe. Letztere Firma verband Naturprodukte mit Kunstprodukt in geeigneten Kombinationen, ein glücklicher Weg, der dann auch von anderen Firmen beschritten wurde. Die Erforschung der komplizierten Zusammensetzung der natürlichen komplexen Riechstoffe war natürlich nicht mit einem Schlag fertig. Bald fanden die Chemiker der einen, bald die der anderen im edlen Wettstreit neue Bestandteile in den Naturölen. Diese neuen Ergebnisse der Forschung bildete dann natürlich Veranlassung, von Jahr zu Jahr diese Produkte der Riechstoff-

portionalen Mengen und des durch Zusammenfügen dieser Anteile entstandenen Kunstproduktes; desgl. bei Rosenöl, Bergamottöl, Ylang-Ylangöl, Cassieblütenöl, Ceylon-Zimtöl, usw.)

Sie werden mir nun einwenden, es ist wohl eine anzuerkennende Kunst des Chemikers, diese komplizierten Dinge so auseinander gearbeitet zu haben. Worin aber liegt der technische Effekt der Synthese? Ein Zusammenfügen der Bestandteile aus derselben Quelle wäre natürlich zwecklos. Aber die benutzten Bestandteile sind aus billigeren natürlichen Quellen oder aber synthetisch hergestellt. Die Zusammensetzung ergibt sich dann einfach wohl von selbst aus den Ergebnissen der Analyse, aber ich kann Ihnen verraten, daß selbst dieses Zusammenfügen nicht so einfach ist, wie es aussieht. Manchmal muß die Nase des Chemikers seine Wage korrigieren. Manchmal bei allzu geringen Mengen hat die Kunst des Analytikers auch ihre Grenze. Daß es aber gelungen ist, die Natur wirklich bis zu einem hohen Grade nachzuahmen, das zeigen diese neuesten Erzeugnisse der Riechstoffindustrie, die ich Ihnen in ihrer natürlichen und künstlichen Form zum Geruchsvergleich herumgebe. Sie werden mir bezeugen, daß es der Kunst des Chemikers vorzüg-



Bild 28a.

lich gelungen ist, eine Nachbildung der natürlichen komplexen Riechstoffe zu schaffen, und zwar, wie ich ausdrücklich hier hervorheben möchte, nicht durch Phantasiekompositionen, sondern auf Grund der wissenschaftlichen Forschungen über die Zusammensetzung der natürlichen ätherischen Öle.

Sie werden mir nun vielleicht sagen, daß es sehr leichtsinnig von mir und noch viel leichtsinniger von den betreffenden Firmen ist, ihre Ge-

schäftsgeheimnisse hier so offen zu verraten. Wir sind nicht so ängstlich, da wir glauben, es mit ehrlichen Menschen zu tun zu haben, die wohlerworbene Rechte zu respektieren verstehen werden. Die Darstellung dieser künstlichen Öle ist nämlich patentrechtlich geschützt durch eine neue Art von Patenten, die sog. Verwendungspatente, die leider nicht immer das erhoffte Resultat gehabt haben, diese wichtigen Erfindungen zu schützen,



Bild 28b.

da es immer skrupellose Leute gibt, die sich die Resultate anderer zunutze machen.

Man sollte nun denken, daß durch diese neuen künstlichen Öle ein Ruin der Produktion der natürlichen Riechstoffe zu befürchten sei. Französische Fabrikanten haben auch im Anfange dieser Bewegung bereits von einer

Ebenso wie die Darstellung des Vanillins die Vanillekultur, die des Jonons die Veilchenkultur nicht vernichtet, sondern gehoben hat, ist die schöne Kultur der Blütenriechstoffe, die des Jasmins, der Rose, der Orangenblüten usw. durch diese chemischen Forschungen nur gehoben und gefördert worden. Der weit größere Konsum an Riechstoff-



Bild 1. Fabrikanlage der Firma Schimmel

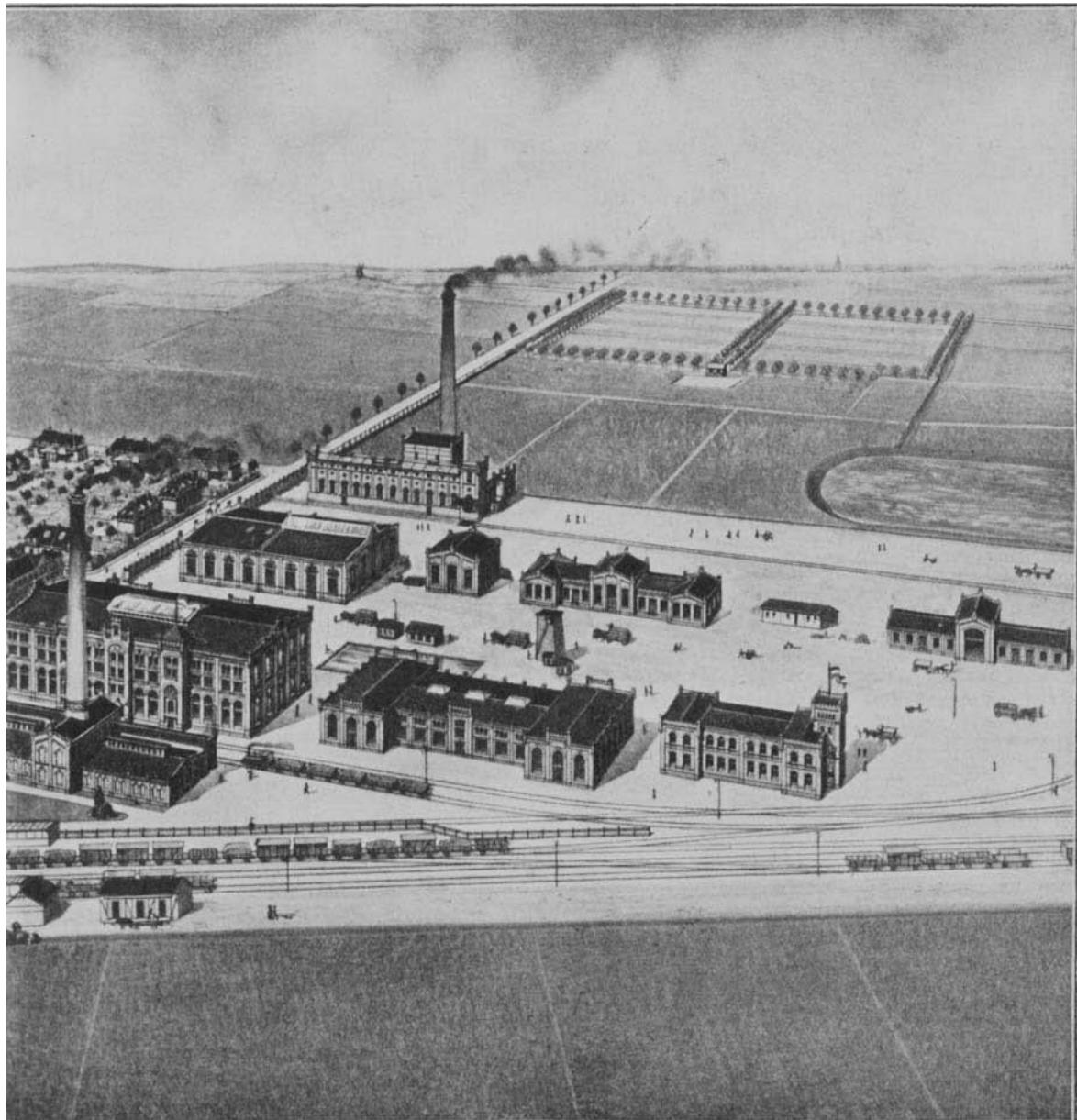
„nuage noir“ gesprochen und geschrieben, die der französischen Blumenindustrie von der deutschen Chemie drohe. Doch dem ist nicht so. Die Blumenindustrie hat nur Vorteile von diesen Studien gehabt. Ihre Produktion wurde nicht vermindert, sondern im Gegenteil vermehrt. Ihre primitiven Verfahren wurden verbessert oder wie das der Enfleurage aufgeklärt.

produkten, der eine Folge dieser Forschungen war, kam sowohl den natürlichen Vorbildern wie den künstlichen Nachbildungen zugute.

Die deutschen Firmen wurden auch veranlaßt, sich nicht nur mit den in Südfrankreich üblichen Verfahren zur Gewinnung dieser Riechstoffe zu beschäftigen, sie nahmen auch teilweise die Gewinnung der ausländischen komplexen Riechstoffe an

Ort und Stelle selbst in die Hand. So errichtete z. B. die Firma Schimmel & Co. in Barrême in den Basses Alpes eine eigene Fabrik, speziell zur Gewinnung des Lavendelöls, deren Anlagen ich Ihnen in den Bildern 28 a und 28 b vorführen kann. Die Firma hatte schon kurze Zeit nach der Gründung dieser Fabrik den Erfolg, daß sie alsbald

pard eine Stätte, in welcher sie die Enfleurage und Extraktion der Blüten mit Petroläther studierte, um für ihre Blütenöle die feinsten Produkte in konzentriertester Form zu gewinnen. Die Bilder 29 und 30 geben Ihnen eine Anschauung des Äußeren des einen und des Inneren eines zweiten Fabrikationsraumes der Firma Heine & Co., in



& Co. in Miltitz bei Leipzig (vgl. S. 344).

den südfranzösischen Destillateuren, die früher die Gewinnung eines 40% Ester enthaltenden Lavendelöls für praktisch unausführbar gehalten hatten, bewies, daß ihre auf Grund eigener Studien rationeller gestaltete Destillationsmethode erlaubte, ein Öl mit über 50% Ester zu gewinnen.

Die Firma Heine & Co. errichtete in Gemeinschaft mit der Grasser Firma Schmoller & Bom-

denen ich einige Monate lang bei der Orangen- und Jasminernte interessante Studien über die Blütenindustrie anstellen konnte. Ich halte dabei besonders die Enfleurage näher untersuchen können. Es stellte sich dabei heraus, daß dieses von mit scharfen Beobachtungssinnen begabten Männern vor vielen Dezennien geschaffene Verfahren nicht deshalb bei einigen Blüten ange-



Bild 29.

wandt werden muß, weil die Blütenriechstoffe bei anderen Verfahren zerstört würden, sondern deshalb, weil jede Jasmin- und Tuberoseblüte eine kleine Riechstofffabrik ist, welche während des Verweilens auf den „chassis“ erhebliche Mengen Riechstoff produziert, die nicht gewonnen werden, wenn man andere Gewinnungsverfahren anwendet, die das Leben der Blüten zerstören.

Sie werden sich schon, als ich Ihnen die verschiedenen Verfahren zur Gewinnung der Riechstoffe vorführte, die Frage vorgelegt haben, warum denn die französischen Riechstofffabrikanten so verschiedene Verfahren bei ihrer Fabrikation anwenden, warum sie besonders das so komplizierte und nur mit viel Handarbeit durchführbare Verfahren der Enfleurage für einige wenige Riechstoffe ausgebildet haben. Die gleiche Frage haben wir uns in

der Industrie auch gestellt.

Ich habe Ihnen schon mitgeteilt, daß man zunächst der Ansicht war, daß aus den Jasmin- und Tuberoseblüten deshalb mit den üblichen Mitteln der Wasserdampfdestillation keine oder nur sehr geringe Mengen Riechstoffe gewonnen werden könnten, weil diese feinen Riechstoffe durch eine Dampfdestillation zerstört würden. Nachdem sich aber, wie oben dargelegt, herausgestellt hatte, daß die wesentlichen Bestandteile dieser feinsten Blumendüfte aus den beständigen Verbindungen, die die organische Chemie kennt, zusammengesetzt waren, konnte diese Ansicht nicht mehr zutreffend sein. Es wurden daher diese Verfahren an Ort und Stelle eingehend studiert mit folgenden Resultaten:

Es wurden durch Versuche möglichst genau die Ausbeuten ermittelt, welche sich bei den verschiedenen Verfahren bei ihrer Anwendung auf die verschiedenen Blütenarten ergeben.

Diese einerseits bei den Jasminblüten und Tuberoseblüten, andererseits bei den Orangenblüten durchgeführten Versuche zeigten, daß Jasmin- und Tuberoseblüten bei der Enfleurage ein vielfaches Multiplum an ätherischem Öl ergeben, als bei der erschöpfenden Extraktion oder Destillation erhalten wird. Die Jasmin- und Tuberoseblüten produzieren also während des 24- bzw. 72 stündigen Verweilens der Blüten in den „chassis“ erhebliche Mengen Riechstoffe.

Ganz anders sind aber die Resultate, wenn man z. B. Orangenblüten einerseits maceriert oder extrahiert, andererseits enfleuriert. Nach den ersten beiden Verfahren erhält man dabei große Mengen Riechstoffe, bei der Enfleurage aber nur etwa $1/15$ der in den Orangenblüten enthaltenen Riechstoffmengen. Bei der Orangenblüte werden also Riechstoffe beim Enfleurieren nicht gebildet. Das in den Orangenblüten enthaltene Öl wird bei der Enfleurage deshalb nur zum Teil gewonnen, weil die Ölzellen nicht, wie z. B. bei der unter Erhitzung stattfindenden Destillation oder Maceration, zersprengt werden und ihren Inhalt da-

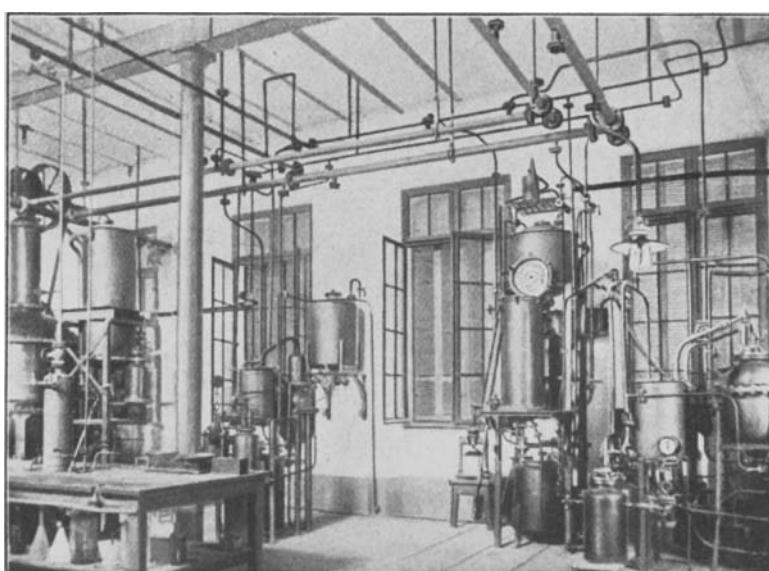


Bild 30.

her nicht an die umgebenden Lösungsmittel abgeben können.

Man muß demnach zwei Kategorien der Blüten unterscheiden: Die einen enthalten reichliche Mengen Öl in Ölzellen abge lagert, diese können mit gutem Erfolg maceriert, extrahiert und auch destilliert werden, allerdings mit qualitativ verschiedenen Resultaten. Die Blüten der anderen Kategorie enthalten nur geringe Mengen Öl, produziieren aber, solange sie nicht verwelkt sind, reichliche Mengen Riechstoffe. Diese Blüten werden der Enfleurage unterworfen. Die Destillation solcher Blüten ist ganz unrationell. Jasminblüten geben nur geringe Mengen zum größten Teil im Destillationswasser gelösten Öles; die außerordentlich intensiv riechenden Tuberosenblüten nur ein ganz widerlich riechendes Destillat.

Das Verfahren der Enfleurage ist also ein von den übrigen prinzipiell verschiedenen. Es beruht darauf, daß das Leben der Blüte geschohnt wird, und Prozesse stattfinden können, die zur Neubildung von Riechstoffen führen.

In Anbetracht dieser Resultate läßt sich auch eine Frage beantworten, die sich wohl jeder von Ihnen schon beim Beriechen einer Blüte gestellt hat: Warum riecht die betreffende Blüte? Die Antwort lautet: Die eine, weil sie Riechstoff enthält und fortwährend etwas davon in die Luft verdunstet, die andere, weil der ständig produzierte Riechstoff verdunstet. Ein sehr einfaches Experiment bestätigt dieses: Zerdrückt man eine Orangenblüte oder ein einzelnes Blatt der Blüte, so duftet die vorher schon stark riechende Blüte noch weit intensiver, weil die Ölzellen zerstört und das darin enthaltene Öl freigelegt worden ist; das Öl kann daher besser verdunsten. Nimmt man hingegen eine abgepflückte Jasminblüte, so duftet die Blüte, wenn sie nicht verletzt wird, stundenlang. Zerdrückt man aber die Blüte, so hört der Geruch augenblicklich auf, und es bleibt nur ein fader Geruch nach grünen Bohnen zurück. Die zerstörte Blüte kann keinen Riechstoff mehr produzieren.

Die Studien über die Enfleurage gaben auch Veranlassung, einige pflanzenphysiologische Untersuchungen über die

Bildung der Riechstoffe in den Pflanzen anzustellen.

Über die Rolle, welche die ätherischen Öle in den Pflanzen spielen, sind bis vor einigen Jahren nur morphologische und mikroskopische Studien angestellt worden. [Literatur siehe Pfeffer, Pflanzenphysiologie I. 2. Aufl. 1897, S. 501;

F. Czapek, Biochemie der Pflanzen II, 631 (Jena 1905).] Mit den zur Untersuchung der Stoffwechselerscheinungen von Pflanzenteilen in den pflanzenphysiologischen Laboratorien gewöhnlich angewandten Apparaten wird man wohl auch schwerlich vergleichende chemische Untersuchungen über den Gehalt und die Entwicklung der ätherischen Öle in den Pflanzen oder Pflanzenteilen durchführen können. Denn die meistens im Verhältnis zu ihrem Gewicht sehr voluminösen Blüten und Blätter enthalten bzw. entwickeln prozentual zu ihrem Gewicht oder Volumen nur sehr geringe Mengen ätherischer Öle. Die Anwendung sehr großer Apparate wäre daher notwendig, wenn die Untersuchungen nicht mit allzugroßen Fehlerquellen belastet sein sollen. Welche Verhältnisse bei solchen Studien etwa in Betracht zu ziehen sind, erhellt daraus, daß z. B. 8000–10 000 einzelne Jasminblüten auf 1 kg gehen, daß dieses eine Kilogramm ein Volumen von ungefähr 20 l hat, dabei aber nur 0,2 g ätherisches Öl enthält und in 24 Stunden nur ca. 1,8 g Öl produziert. Es erscheint daher wohl ausgeschlossen, daß im Laboratorium derartige pflanzenphysiologische Untersuchungen mit einigermaßen sicheren Resultaten angestellt werden könnten.

Ein genaueres Studium des Enfleurageprozesses hat aber ergeben, daß dabei pflanzenphysiologisch wichtige Aufklärungen über die Prozesse erzielt werden können, welche sich in den abgepflückten Blüten auf den „chassis“ abspielen. Das „chassis“ ist in Wirklichkeit ein Apparat, der mit dem für den Tierphysiologen bei Stoffwechseluntersuchungen so wichtigen Pettenkofer'schen Respirationsapparat vergleichbar ist. Das Fett auf den Glasplatten des „chassis“ ist dabei das absorbierende Medium, es speichert getreulich auf, was die Blüte in den 30 bis 36 Tagen an Riechstoff produziert hat.

Ermittelt man nun in einem bestimmten Quantum der Blüten: 1. den Gehalt der Blüten an flüchtigen Riechstoffen unter Anwendung der Extraktion oder Destillation, 2. in einem anderen Quantum die beim Verweilen der Blüten auf den „chassis“ in das Fett übergehenden und den in den Abfallblüten verbleibenden Anteil an Riechstoffen und 3. die einzelnen Bestandteile der unter 1. und 2. gewonnenen ätherischen Öle, so ergibt sich, welche Prozesse vor sich gegangen sind, während die Blüten in den „chassis“ verweilten.

In dieser Weise sind die Verhältnisse bei der Enfleurage der Jasmin- und Tuberosenblüten untersucht worden. In den nachfolgenden Tabellen sind einige der erhaltenen Resultate zusammengestellt:

enthalten an ätherischem Öl		1000 kg Jasminblüten geben bei der Enfleurage	
nach den Resultaten der Extraktion	nach den Resultaten der Destillation	vom Fett absorbiertes Öl	in den enflorierten Blüten verbleibendes Öl
178 g Öl	104 g Öl	1784 g	195 g
5,7 g Jasmon	6,2 g Jasmon	53,5 g Jasmon	6,2 g Jasmon
36,6 g Benzylacetat	44,2 g Benzylacetat	1248,8 g Benzylacetat	68,2 g Benzylacetat
21,3 g Benzylalkohol	23,2 g Benzylalkohol	107,0 g Benzylalkohol	34,5 g Benzylalkohol
Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar	2,87 g Anthranilsäuremethylester	5,3 g Anthranilsäuremethylester	2,86 g Anthranilsäuremethylester
Indol nicht immer nachweisbar	Indol nicht nachweisbar	44,6 Indol	Indol nicht nachweisbar

enthalten an ätherischem Öl 66 g	1000 kg Tuberosenblüten geben bei der Enfleurage	
	vom Fett absorbiertes Öl 801 g	in den Abfallblüten verbleibendes Öl 78 g
0,75 g Anthranilsäuremethylester 8–10 g Ester der Benzoesäure kein Salicylsäuremethylester	In obigen Ölen sind enthalten: 40,8 g Anthranilsäuremethylester ca. 200 g Ester der Benzoesäure ferner: Salicylsäuremethylester	1,5 g Anthranilsäuremethylester 10–12 g Ester der Benzoesäure ferner: Salicylsäuremethylester

Bei der Betrachtung dieser Tabellen ergeben sich besonders interessante Daten bezüglich des Anthranilsäuremethylesters und des Indols.

a) Jasminblüten.

Der Anthranilsäuremethylester ist ein Bestandteil des Jasminpomadenöls, des aus frischen und verwelkten Blüten destillierten Öles und des aus den Abfallblüten destillierten Öles. Extrahiert man die frischen Jasminblüten mit flüchtigen Lösungsmitteln, so kann man mit einer höchst empfindlichen Methode nicht die geringsten Mengen freien Anthranilsäuremethylesters nachweisen. Destilliert man nun aber die erhaltenen Extrakte, um das darin enthaltene ätherische Öl von den nicht flüchtigen Extraktivstoffen zu trennen, so enthält das destillierte ätherische Öl deutlich nachweisbare und quantitativ bestimmmbare Mengen Anthranilsäuremethylester (0,4%). Ich schließe daraus, daß freier Anthranilsäuremethylester primär in den Extrakten nicht vorhanden war, sondern sich erst bei der Destillation durch Spaltung einer komplexen Verbindung gebildet hat. Letztere Verbindung muß also durch Petroläther aus der Blüte herausgelöst werden, aber nur zum Teil. Denn destilliert man die erschöpfend extrahierten Blüten, so erhält man noch sehr geringe Mengen Öl, in welchem sich aber 4,5% Anthranilsäuremethylester nachweisen ließen.

Das Indol ist ein wichtiger Bestandteil des Jasminpomadenöls. In den Jasminextrakten (essence concrète) des Handels, in dem durch Destillation von frischen und verwelkten Jasminblüten, sowie von Abfallblüten erhaltenen Ölen konnte Indol mit einer sehr empfindlichen Methode nicht nachgewiesen werden. Ich war daher nicht wenig erstaunt, als ein von mir selbst dargestelltes Jasminextraktöl reichliche Mengen Indol (ca. 2%, beinahe soviel wie das Pomadenöl) enthielt. Noch erstaunter aber war ich, als ein zwei Tage später mit ebenfalls frischen Blüten dargestellter Extrakt nicht eine Spur Indol enthielt, ebenso wie die im Handel erhältlichen Extrakte. Ich schließe daher aus diesen Resultaten, daß beide Verbindungen in der Jasminblüte im freien Zustande in nennenswerter Menge nicht vorkommen, sondern nur in Form komplexer Verbindungen, welche sich bei den verschiedenen Operationen leicht spalten können. Die den Anthranilsäuremethylester liefernde Verbindung wird schon durch Destillation mit Dampf zersetzt.

b) Tuberosenblüten.

Die geringen in der Tuberosenblüte befindlichen Mengen ätherischen Öles (ca. 0,0066%) enthalten prozentual reichliche Mengen aromatischer Ester

(darunter: Anthranilsäuremethylester 1,13% gleich 0,75 g pro 1000 kg Blüten, Ester der Benzoesäure 12–15% = 8–10 g pro 1000 kg Blüten, Benzylalkohol frei und als Ester).

Bei der Enfleurage entwickeln die Tuberosenblüten die ca. zwölffache Menge ätherischen Öles, welches außer den genannten Verbindungen noch Salicylsäuremethylester enthält. Die Abfallblüten enthalten ein analog zusammengesetztes Öl.

Zwischen Jasminblüten und Tuberosenblüten besteht eine interessante Analogie im Verhalten der abgeplückten Blüten: Bei ihrem Weiterleben finden Prozesse statt, welche zu einer reichlichen Neubildung von Riechstoffen führen, die ein mehrfaches Multiplum der a priori in den Blüten nachweisbaren Riechstoffmengen sind.

Bei der Jasminblüte ist freier Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar, er entsteht aber mit Indol bei der Enfleurage in reichlichen Mengen. Bei der Tuberosenblüte ist dagegen in den in ihr enthaltenen geringen Mengen ätherischen Öles Anthranilsäuremethylester fertig gebildet deutlich nachweisbar bzw. entsteht bei der Dampfdestillation der Blüten. Bei der Enfleurage bildet sich aber noch eine relativ große Menge dieses Esters. Aus dem Gehalt des Tuberosenblütenöls (5%) und des Öles der Abfallblüten (2%) läßt sich berechnen, daß diese Produktion 42,3 g pro 1000 kg Blüten, d. h. das Sechsundfünfzigfache des in der Blüte beim Abpflücken enthaltenen freien Anthranilsäuremethylesters beträgt. Bei der Enfleurage entsteht noch der vorher in der frischen Blüte nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester.

Beiden Blütenarten ist noch gemeinsam, daß die in ihnen enthaltenen und die bei der Enfleurage entstehenden Riechstoffe zum größten Teil der aromatischen Reihe angehören.

Welcher Art diese komplexen Verbindungen sind, aus denen nach meiner Annahme die Bestandteile des Jasmin- und Tuberosenblütenöles bei der Enfleurage entstehen, ist bisher noch nicht festgestellt worden. In den letzten Jahren sind zahlreiche Fälle bekannt geworden, aus denen sich ergibt, daß die ätherischen Öle oder ihre Bestandteile in Form von Glucosiden in den Pflanzen vorkommen. Die obigen Beobachtungen legen die Annahme nahe, daß auch in den von mir studierten Fällen Glucoside in Betracht zu ziehen sind, wenn sie auch bisher noch nicht positiv nachgewiesen worden sind. Ich bemerke hierbei, daß neuerdings zahlreiche Glucoside von Bestandteilen der ätherischen Öle, z. B. Geraniol, Borneol usw. von E. Fischer synthetisch dargestellt worden sind.

Man kann sich auch die Frage vorlegen, ob auf Grund der neueren Ergebnisse der Forschungen das Verfahren der Enfleurage nicht wesentlich zu verbessern ist. Leider habe ich die dahin gehenden Studien nicht forsetzen können. Aber gerade die neuesten pflanzenphysiologischen Studien beweisen, daß die Riechstoffe, die in Form von Glucosiden oder anderen komplexen Verbindungen in den Blüten und anderen Pflanzenteilen enthalten sind, durch ganz einfache Mittel gespalten werden können. Pflanzen und Pflanzenteile, die in gewissen Stadien der Reife erst riechen, werden, wenn man sie in unreifem Zustande, in dem sie geruchlos sind, mit gewissen Substanzen, wie Chlormethyl, Chloroform, Äther usw. in gasförmigem Zustande behandelt, oder wenn man ultraviolettes Licht auf die Pflanzenteile einwirken läßt, zur Bildung von riechenden Substanzen veranlaßt. Pougnet und Heckel konnten auf diesen Wegen Pflanzen, die ein Glucosid des Cumarin oder Vanillin enthalten, zur Bildung von Cumarin und Vanillin anregen. Augenscheinlich stecken in diesen erst im Anfangsstadium befindlichen Versuchen Anregungen, analoge Studien auch bei der Enfleurage zu machen.

Meine Damen und Herren: Ich weiß es selbst am besten, daß meine Darlegungen Ihnen nur ein ganz unvollkommenes Bild über die Entwicklung der Riechstoffindustrie geben können, da ich Ihnen nur kleine Ausschnitte habe schildern können. Ich befürchte aber, daß ich trotzdem Ihre Zeit schon zu lange in Anspruch genommen habe. Aber Sie gestatten mir vielleicht noch einige Worte. Die Riechstoffindustrie ist gewissermaßen die Fabrikantin der Rohmaterialien, aus denen in der Parfümerieindustrie die mannigfältigsten Produkte hergestellt werden. Ich kann an dieser Stelle auf die Tätigkeit der Parfümeure, die durchaus nicht allein in einem einfachen Mischen der ihnen von der Riechstoffindustrie gelieferten Rohmaterialien besteht, die vielmehr ein sehr sorgfältiges Studium der verschiedenartigen Riechstoffe,

großes Geschick im Komponieren, künstlerischen Geschmack, Sorgfalt und Geduld verlangt, nicht näher eingehen. Das würde in Verbindung mit der Schilderung der Anwendung der Riechstoffe zur Parfümierung von Seifen, in der Pharmazie und in den verschiedenen Zweigen der Getränkeindustrie usw. allein einen Vortrag von mehreren Stunden erfordern.

Aber ich möchte dennoch nicht schließen, ohne einen kurzen Hinweis auf die Leistungen der Parfümerieindustrie, zumal ich zwei Berliner Firmen dieses Industriezweiges, den Firmen Lohse und Jünger & Gebhardt, für einen Teil der hier ausgestellten Präparate sehr zu Dank verpflichtet bin.

Sie wissen, daß die Verwendung von Parfüms jetzt viel weiter verbreitet ist, als früher. Die Chemie hat es bewirkt, daß dieser früher nur den Reichen zugängliche Luxus auch den Minderbemittelten möglich geworden ist.

Die Produkte der deutschen Parfümerieindustrie sind aber nicht nur billiger geworden, ihre Feinfabrikate brauchen auch den Vergleich mit den Auslandsprodukten nicht mehr zu scheuen. Wer die Möglichkeit gehabt hat, ein Erzeugnis der heutigen deutschen Parfümerieindustrie mit einem vor 25 Jahren dargestellten Produkt zu vergleichen, der wird erkennen, welche Wandlungen dieser Fabrikationszweig in dieser Zeit unter dem Einflusse des chemischen Aufschwunges der Riechstoffindustrie gehabt hat. Es liegt für das deutsche Publikum heute keine Notwendigkeit mehr vor, die oft so schwulen Fabrikate des Auslandes dem heimischen Produkt vorzuziehen.

Mit der Bitte an Sie alle, meine Damen und Herren, die Fabrikate deutscher Fabriken zu versuchen, wenn Sie es noch nicht getan haben, und sie dann dauernd zu gebrauchen, wenn Sie sich von der Vorzüglichkeit der deutschen Parfümerien überzeugt haben, schließe ich meine Darlegungen mit dem besten Dank für Ihre wohlwollende Aufmerksamkeit.

[A. 226.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

Vereinigte Staaten. Das Schatzamt hat die Gesuche um zollfreie Zulassung von Holzstoff, Druckpapier und Pappe aus Deutschland, Norwegen, Schweden, Dänemark und Österreich-Ungarn zurückgewiesen und den Importeuren empfohlen, zollgerichtliche Entscheidung zu beantragen. Die Gesuche gründeten sich, wie früher berichtet, auf die zollfreie Zulassung der kanadischen Erzeugnisse. Die Entscheidung des Schatzamtes ist im Einverständnis mit Präsident Taft erfolgt. Wie es heißt, erwartet die Washingtoner Regierung, daß von dem Bundeszollgericht die in dem amerikan.-canad. Gegenseitigkeitsvertrag enthaltene diesbezügliche Bestimmung für sich allein für ungültig erklärt werden wird, womit die ganze Frage beseitigt sein würde. D. [K. 192.]

Von den Forschungslaboratorien der General

Electric Co. in Schenectady (Neu-York) wird die Erfindung einer Behandlung von Kupfer bekannt gegeben, nach welcher das Metall bei hohen Temperaturen nicht oxydiert und von den beim Löten verwendeten Säuren nicht angegriffen wird. Das so zubereitete Lötmetall kann also beständig heiß gehalten werden, ohne daß rascher Verlust zu befürchten ist. D. [K. 194.]

Zolltarifentscheidungen. Das Bundeszollgericht hat in letzter Instanz entschieden, daß bei der zollfreien Einfuhr (für wissenschaftliche Institute) von schwefriger Säure auch die dafür benutzten Eisentrommeln zollfrei bleiben. — Innen versilberte Glasflaschen, die für den Gebrauch als Thermosflaschen bestimmt sind, unterliegen nach einer Entscheidung des Board of General Appraisers nicht als verzinnte oder versilberte Glasflaschen einem Wertzoll von 6% (§ 98, Tarif von 1909) sondern als Waren, bei denen Glas den Hauptwertbestandteil bildet (§ 109),