

Ende des „Reifens“ wird folgendermaßen bestimmt: Nach dem Erscheinen von Trockenrissen werden 100 g auf eine Glasscheibe bei 110° bis zur Erreichung konstanten Gewichts getrocknet. Es ist experimentell festgestellt worden, daß der Teig mit 50 % Feuchtigkeit für weitere Versuche geeignet ist. Sollte er 52–53 % enthalten, so ist bis zum nächsten Tag zu warten, damit die 2–3 % verdampfen können.

IV. Anfertigung von Zug- und Druckfestigkeitsproben. Sowie der Teig reif ist, wird eine Mischung aus Kalkteig und Normensand<sup>o)</sup> 1:4 im Mischer von Werner und Pfeleiderer angefertigt. Das Mischen (ebenfalls ohne Wasserzusatz, weil es wiederum experimentell festgestellt worden ist, daß bei 50 % Feuchtigkeit eine Mischung von 1:4 von normaler Dichte erhalten wird) dauert 5 Minuten, wonach je 200 g für Achter und je 800 g für Würfel abgewogen werden.

Die Achter und Würfel werden, wie bei Zementprüfungen, in mechanischen Rammern nach Klebe oder Lachin angefertigt.

Die aus den Formen sofort nach ihrer Anfertigung entnommenen Probestücke werden in feuchter Luft bei Zimmertemperatur von 15–18° 28 Tage aufbewahrt.

<sup>o)</sup> Russische Normen für Bindemittel, Tonind.-Ztg. 1926, S. 1224 I.

Die Probekörper werden 28 Tage nach Anfertigung mit dem Hebelapparat von Michaelis auf Zug und mit der hydraulischen Presse von Amsler auf Druck untersucht.

Die Zugfestigkeit soll nach 28 Tagen 2 kg/qcm, die Druckfestigkeit 6 kg/qcm nicht unterschreiten.

Bestimmung: 1. des Glühverlustes, 2. des spez. Gewichts, 3. der Abbindeggeschwindigkeit, 4. der Volumenbeständigkeit und 5. der Mahlfeinheit wird nicht ausgeführt.

Es seien ferner mehrere Versuchsergebnisse angegeben:

Lieferung	Nicht gelöschter Anteil	Zugfestigkeit nach 28 Tagen	Druckfestigkeit nach 28 Tagen
Nr.	%	kg/qcm	kg/qcm
1	2,5	4,7	14,7
2	0,4	2,9	7,0
3	1,86	4,7	6,0
4	1,0	3,8	6,0
5	6,7	2,4	6,1
6	8,7	3,1	5,0
7	9,6	2,2	6,0
8	1,7	1,8	3,0

[A. 52.]

## Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 12. Dez. 1926.)

(Fortsetzung u. Schluß v. S. 568.)

### 4. Ätherische Öle.

#### a) Bisher noch nicht untersuchte Öle.

**Öl aus dem Harz von *Agathis macrophylla*.** Diese auf den Salomoninseln vorkommende Conifere liefert ein bei 110° schmelzendes Harz, das dem aus den Philippinen und dem ostindischen Archipel stammenden Manila-Copal sehr ähnelt. Das in dem Harz von *Agathis macrophylla* zu 3,1 % enthaltene, hellgelbe, leicht flüssige ätherische Öl hatte den Berechnungsindex  $n_{D20} 1,475^{234)}$ . — **Öl einer *Araucaria*-Art.** Aus dem Holz einer in Neu-Kaledonien wachsenden *Araucaria*-Art, die der *Araucaria Cookii* R. Br. sehr ähnelte, aber damit nicht identisch war, gewann man im Technologischen Museum in Sydney<sup>235)</sup> durch Dampfdestillation 6 bis 7,5 % eines viscosen, rötlichen, angenehm rosenartig riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{150} 0,9606$  bis  $0,9684$ ,  $\alpha + 6,9^\circ$ ,  $n_{D20} 1,5131$  bis  $1,5181$ , löslich in 1,4 bis 1,6 Vol. 70%igen Alkohols, E. Z. 64,5 bis 92,15, E. Z. nach Actlg. 171,54 bis 207,28. In dem Öl waren 50 bis 70 % Eudesmol, ferner ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Eudesmen, ein Ester aus Geraniol und einer nicht identifizierten gelben Säure  $C_{10}H_{14}O_2$  (Schmp. 183 bis 184°) und etwa 1 % Phenole enthalten. Das Öl erinnert etwas an Guajakholzöl und kommt vielleicht wie dieses als Fixiermittel für die Seifen- und Parfümerieindustrie in Betracht. — **Öl von *Atractylis ovata*.** Durch Wasserdampfdestillation der Composite *Atractylis ovata* Thunb. erhielten S. Takagi und G. Hongo<sup>236)</sup> 1,5 % eines hellgelben, viscosen Öles mit den Konstanten:  $d_{40} 0,985$ ,  $\alpha_{D90} 46,5^\circ$ , S. Z. 0, V. Z. 16,95, V. Z. nach Actlg. 34,58. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum wurde *Atractylon*  $C_{14}H_{18}O$  (Schmp. 42°) gewonnen. *Atractylon* ist an der Luft unbeständig und gibt mit Salzsäure und Vanillin eine kirschrote Färbung; die Fichten-span-Salzsäure-Reaktion fällt violett aus. — **Öl von *Backhousia angustifolia*.** Aus den getrockneten, in Eidsvold

(Queensland) gesammelten Blättern und Zweigen der Myrtacee *Backhousia angustifolia* F. Müll. gewann A. R. Penfold<sup>237)</sup> 1,05 % eines bräunlichorangefarbenen, angenehm riechenden Öles mit den Konstanten:  $d_{150} 1,0272$  bis  $1,0414$ ,  $\alpha 0^\circ$  bis  $+1,56^\circ$ ,  $n_{D20} 1,4973$  bis  $1,5086$ , löslich in 1 bis 1,4 Vol. 70%igen Alkohols, S. Z. 198,3 bis 203, E. Z. 207 bis 216,6, E. Z. nach Actlg. 225,7 bis 254, Phenolgehalt 75 %. Das Phenol ähnelte in seinen Eigenschaften dem Leptospermol, hatte den Sdp. 122 bis 125° (10 mm) und anscheinend die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_3$ . Ferner enthielt das Öl *d-a*-Pinen,  $\beta$ -Pinen, Cineol,  $\alpha$ -Terpineol, ein Sesquiterpen und ein Stearopten. Die kultivierte Pflanze lieferte zu verschiedenen Zeiten zwei verschiedene Öle. 1. 0,54 % eines Öles, schwerer als Wasser, mit 60 % Phenol; 2. 0,23 % eines Öles, leichter als Wasser, mit 26 % Phenol. — **Öl von *Backhousia sciadophora*.** Aus den Blättern und Zweigen der Myrtacee *Backhousia sciadophora* F. Müll., einem in Neusüdwaes und Queensland verbreiteten Baume, erhielt A. R. Penfold<sup>238)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,28 und 0,33 % eines dunkelbraunen Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{150} 0,8802$  und  $0,8799$ ,  $\alpha + 34,2^\circ$  und  $+33,7^\circ$ , unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols, E. Z. 14,64 und 27,52, E. Z. nach Actlg. 54,24 und 44,45. Das Öl enthielt 85 % *d-a*-Pinen, ferner ein Sesquiterpen, einen Sesquiterpenalkohol, ein Phenol und eine kleine Menge Caprylsäure als Ester. — **Öl von *Baeckea Gunniana*.** Aus den Blättern von *Baeckea Gunniana* Schau, einer in Neusüdwaes vorkommenden Myrtacee, erhielt H. G. Smith<sup>239)</sup> durch Dampfdestillation 0,214 % eines unangenehm riechenden ätherischen Öles mit den Konstanten:  $d 0,9172$ ,  $[\alpha]_D + 8,4^\circ$ ,  $n_{D190} 1,4856$ . Das Öl enthielt fast 50 % *d*-Pinen, 9 % Cineol und ein Sesquiterpen. — **Baumwollkrautöl.** Aus frischem Kraut der kurzfasrigen Upland-Baumwolle, die man bei Tallulah angebaut hatte, ge-

<sup>234)</sup> Bull. Imp. Inst. London 22, 295 [1924].

<sup>235)</sup> Perfumery essent. Oil Record 16, 3, 41 [1926].

<sup>236)</sup> Journ. pharm. Soc. Japan Nr. 509, S. 539 [1924].

<sup>237)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 57, 300 [1923].

<sup>238)</sup> Ebenda 58, 113 [1924]. <sup>239)</sup> Ebenda 56, 180 [1922].

wannen F. B. Power und V. K. Chesnut<sup>240)</sup> 0,00302 % eines gelblichbraunen, durchsichtigen, leichtflüssigen ätherischen Öles mit den Konstanten:  $d_{25}^{25}$  0,9261,  $n_D^{20}$  1,4797,  $[\alpha]_{D^{20}}$  — 3,91°. Beim Aufbewahren an der Luft nahm das Öl schnell eine dunkle Farbe an. Das Öl enthielt einen Aldehyd und gab mit Anilin und Essigsäure die Furfurolreaktion. In dem konzentrierten wäßrigen Destillat, aus dem man das Öl durch Ausschütteln mit Äther gewonnen hatte, wiesen Power und Chesnut<sup>240)</sup> zuvor Methylalkohol, Spuren von Aceton, Amylalkohol, Acetaldehyd, Aldehyde mit höherem Kohlenstoffgehalt, Vanillin in Spuren, ein Phenol, ein optisch inaktives bicyclisches Sesquiterpen, ein optisch aktives tricyclisches Sesquiterpen, einen Paraffin-Kohlenwasserstoff, anscheinend Triakontan, ein blaues Öl, wahrscheinlich Azulene enthaltend, Ameisen-, Essig- und Capronsäure, Ammoniak und Trimethylamin nach. — **Öl von Bifora radians**. Der Hohlsame, *Bifora radians*, N. Bieb., ein unter andern bei Klausenburg massenhaft unter dem Getreide wachsendes Unkraut, lieferte nach B. Pater<sup>241)</sup> bei der Wasserdampfdestillation 0,124 % eines lichtgrünen, intensiv und wie die Pflanze riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{15}$  0,870,  $\alpha_D$  — 0,2°,  $n_D^{20}$  1,4624, unlöslich in 25 Vol. 80%igen Alkohols. — **Öl von Boronia citriodora**. Durch Wasserdampfdestillation der zu Beginn und Ende Blütezeit bei Moina (Tasmanien) gesammelten Blätter und kleinen Zweige von *Boronia citriodora* Gunn (*Boronia pinnata* var. *citriodora*), einer Rutacee, gewann R. Penfold<sup>242)</sup> 0,71 und 0,93 % eines hellgrünen, nach zwölf Stunden rötlichbraun werdenden Rohöles, das nach der Reaktifikation farblos wurde und folgende Konstanten hatte:  $d_{15}^{15}$  0,8822 und 0,8814,  $\alpha + 2,8^\circ$  und  $+ 3,8^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4608 und 1,4611, löslich in 1 Vol. 70%igen Alkohols, E. Z. 69,88 und 42,10, E. Z. nach Actlg. 241,24 und 239,46, Gehalt an Citronellol (durch Formylieren bestimmt) 82,31 und 80,38 %. Das Öl enthielt außer Citronellol Citronellylester, vor allem das Acetat, und wenig Valerianat, *d*- $\alpha$ -Pinen, Sesquiterpen, ein Paraffin (Schmp. 64,65°) und kleine Mengen eines Phenols und freier Caprinsäure. — **Öl von Boronia saffrolifera**. A. R. Penfold<sup>243)</sup> gewann aus den Blättern und Zweigen der blühenden *Boronia saffrolifera* Cheel (Neusüdwaes) 1,45 % eines gelben, nach Saffrol und etwas nach Methyleugenol riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{15}$  1,034,  $\alpha + 3,79^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5180, E. Z. 13,67, E. Z. nach Actlg. 29,33. In dem Öl wurden nachgewiesen: *d*- $\alpha$ -Pinen, Saffrol, Methyleugenol, ein nicht identifiziertes Phenol und wenig Paraffin vom Schmelzpunkt 64 bis 65°. — **Bodegrasöl**. Das ätherische Öl des in Maisur wachsenden Bodegrases hatte nach B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson<sup>244)</sup> folgende Konstanten:  $d_{15}^{15}$  0,9231,  $n_D^{25}$  1,4831,  $\alpha_{10}^{25}$  — 24,7°, S. Z. 1,3, V. Z. 45,5, V. Z. nach Actlg. 112,7, Gesamtalkohole als  $C_{10}H_{18}O$  34,4 %. — **Bothagrasöl**. Bothagras, in Madras vorkommend, gehört ebenso wie das Bodegras einer *Cymbopogon*-Art an. Das ätherische Bothagrasöl hatte nach Rao, Sudborough und Watson<sup>244)</sup> folgende Konstanten:  $d_{15}^{15}$  0,9038,  $n_D^{25}$  1,4748,  $\alpha_D^{25}$  + 39,9°, V. Z. 44,7, V. Z. nach Actlg. 120,7, Gesamtalkohol als  $C_{10}H_{18}O$  36,5 %. — **Öl von Calamintha**

**umbrosa**. Aus dem lufttrockenen Kraut von *Calamintha umbrosa* Benth., einer in Travancore vorkommenden und unter dem Namen „*Karimthumba*“ bekannten Labiate, gewann K. L. Moudgill<sup>245)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,35 % eines hellgelben, streng, aber nicht unangenehm riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{27}^{27}$  0,8854,  $[\alpha]_{D^{30}}$  — 45,2°,  $n_D^{27}$  1,4760, S. Z. 0,5, E. Z. 15,0, E. Z. nach Actlg. 40,7, löslich in 7,8 Vol. 85%igen und in 0,7 Vol. 90%igen Alkohols. Aldehydgehalt 6,5 %. Das Öl enthielt neben einem noch identifizierten Kohlenwasserstoff *l*-Limonen. — **Calantasholzöl**. Nach W. L. Brooke<sup>246)</sup> enthält das Holz von *Toona calantas* Merrill. und Rolfe, einer auf den Philippinen vorkommenden Meliacee, 0,3 bis 1,2 % eines wohlriechenden ätherischen Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{15}$  0,9494 bis 0,9498,  $\alpha_D^{20}$  — 28,04 und — 32,87°,  $n_D$  1,5037 bis 1,5038. Das Öl, das zum Imprägnieren billiger Hölzer dienen soll, enthält als Hauptbestandteil *Cadinen*. — **Öl von Callistemon lanceolatus**. Durch Destillation der Blätter und Zweige von *Callistemon lanceolatus* DC., einer bei Manly in der Nähe von Sydney und bei Gosford (Neusüdwaes) wachsenden Myrtacee, erhielt A. R. Penfold<sup>247)</sup> 0,06 und 0,22 % eines hellen, citronengelben, nach Cineol riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{15}$  0,8892 und 0,9075,  $\alpha$  — 0,52° und — 0,5°,  $n_D^{20}$  1,4716 und 1,4648, E. Z. 0,18 und 5,55, E. Z. nach Actlg. 30,32, löslich in 10 (?) Vol. 80%igen Alkohols, Cineolgehalt 35 % (Phosphorsäuremethode) und 53 % (Resorcinmethode). In dem Öl wurden außerdem Dipenten und wenig Limonen,  $\alpha$ -Terpineol, ein Sesquiterpen und Phenole gefunden. — **Öl von Callistemon viminalis**. Durch Dampfdestillation der Blätter und Zweige der aus Neusüdwaes und aus Queensland stammenden Pflanzen *Callistemon viminalis* (Sol.) Cheel erhielt A. R. Penfold<sup>248)</sup> in einer Ausbeute von 0,13 und 0,22 % zwei voneinander etwas abweichende, hellgelbe, nach Cineol riechende Öle mit folgenden Konstanten: 1. Öl von der Art aus Neusüdwaes:  $d_{15}^{15}$  0,8980 und 0,8890,  $\alpha + 12,8^\circ$  und  $+ 14,1^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4678 und 1,4677, E. Z. 17,64 und 13,91, E. Z. nach Actlg. 38,87 und 34,11, löslich in 3,8 und 5 Vol. 80%igen Alkohols. Cineolgehalt 28 % und 27 % (Phosphorsäuremethode) und 38 % und 36 % (Resorcinmethode). Außerdem waren in dem Öl enthalten: *d*- $\alpha$ -Pinen, ein Phenol, ein Sesquiterpen und wahrscheinlich Terpineol. 2. Öl von der Art aus Queensland: Cineolgehalt 77 % und 63 % (Phosphorsäuremethode), außerdem waren in dem Öl Dipenten, etwas Limonen, Terpineol, Sesquiterpen und 0,5 % Phenol enthalten. — **Öl von Collinsonia anisata**. Aus dem frischen, blühenden Kraute von *Collinsonia anisata* Sims = *Micheliella anisata* (Sims) Briqu., das bei Auburn, Alabama, gesammelt worden war, gewannen E. R. Miller und J. K. Hunt<sup>249)</sup> etwa 0,14 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten:  $\alpha_{21}^{21}$  — 0,4 bis — 2,3°,  $n_{D^{19,20}}$  1,5185 bis 1,5225, S. Z. 0,43 bis 3,4, V. Z. 9,13 bis 21,2, Methoxyl 16,6 bis 17,1 %. Das Öl enthielt etwa 80 % Methylchavicol, ferner Salicylsäure, ein nicht identifiziertes Terpen, einen Aldehyd, ein Keton und vielleicht Saffrol. — **Öl von Croton glandulosus**. Die Euphorbiacee *Croton glandulosus* L. ist

<sup>240)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1751 [1925].

<sup>241)</sup> Heil- u. Gewürzpflanzen 7, 138 [1924/25].

<sup>242)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 59, 37 [1925].

<sup>243)</sup> Ebenda 58, 230 [1925].

<sup>244)</sup> Journ. Indian Inst. Science 8, A., 146 [1925].

<sup>245)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 43, T, 163 [1924].

<sup>246)</sup> Philippine Journ. Science 26, 1 [1925].

<sup>247)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 57, 131 [1923].

<sup>248)</sup> Ebenda 57, 131 [1923].

<sup>249)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. 14, 1096 [1925].

nach R. Glenk<sup>250</sup>) ein in Amerika gemeines Unkraut, das bei der Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen eines nach Lemongrasöl riechenden Öles liefert. — **Öl von Cunninghamia sinensis.** Unter der Bezeichnung *Sam-mou*-Öl kommt offenbar ein Destillat des Holzes von *Cunninghamia sinensis* R. Br. in den Handel. Nach Schimmel & Co.<sup>251</sup>) hatte dieses Öl folgende Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,9621,  $\alpha_D$  — 16° 43',  $n_{D,20^\circ}$  1,49989, S. Z. 1,1, E. Z. 27,1, E. Z. nach Actlg. 112,0 (zweistündige Verseifung), löslich in jedem Vol. 90%igen Alkohols. Die Farbe des Öles war hellbraun, der Geruch hatte gewisse Ähnlichkeit mit dem des Holzterpentinöles. — **Öl von Cymbopogon giganteus.** Aus den Blütenständen des in Nigeria wachsenden Tsaorigrases, *Cymbopogon giganteus* Chiov., gewann man im Imperial Institute in London<sup>252</sup>) 1,15 % eines angenehm aromatisch riechenden, an Gingergrasöl erinnernden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,950,  $\alpha_D$  — 42,65°,  $n_{D,20^\circ}$  1,493, S. Z. 5,8, E. Z. 9,7, Gesamtalkohole 62,4 % (berechnet als  $C_{10}H_{18}O$ ), Aldehydgehalt 10,0 %, löslich in 2 und mehr Vol. 70%igen Alkohols. Die Gesamtmenge des 60 bis 75 cm langen Grases (Stengel und Blütenstengel) lieferte bei der Dampfdestillation nur 0,45 % ätherisches Öl. — **Öl von Cymbopogon procerus.** Ein von W. J. van Eerde<sup>253</sup>) untersuchtes Öl von *Cymbopogon procerus* A. Camus = *Andropogon procerus* R. Br. (Indien) roch nach Terpentinöl und hatte folgende Konstanten:  $d_{20^\circ}$  1,0334,  $\alpha_D$  — 8,25°,  $n_{D,20^\circ}$  1,5183, S. Z. 12,20, freie Alkohole ( $C_{10}H_{18}O$ ) 29,7 %, gebundene Alkohole 8,33 %, Elemicin 34,9 %. Ferner waren in dem Öle vorhanden: Pinen (?), Ameisen- und Buttersäure, Propionsäureester und Trimethylgallussäurealdehyd. — **Öl von Daerydium cupressinum.** Aus den Blättern und kleinen Zweigen von *Dacrydium cupressinum* Soland., einer in Neu-Seeland verbreiteten Conifere, gewannen F. H. Mc. Dowall und H. J. Finlay<sup>254</sup>) durch Wasserdampfdestillation 0,17 % eines ätherischen Öles. Als Hauptbestandteil enthielt das Öl ein gesättigtes pentacyclisches Diterpen  $C_{20}H_{32}$ . Außerdem war ein Sesquiterpen vorhanden. — **Öl von Daphnandra aromatica.** Aus der Rinde von *Daphnandra aromatica* F. M. Bailey, einer in Queensland vorkommenden Monimiacee, gewannen T. G. H. Jones und F. Smith<sup>255</sup>) durch Wasserdampfdestillation bei hohem Druck 0,3 % eines dunkelgelben, nach Safröl riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15^\circ}$  1,077,  $\alpha_D$  — 1,9°,  $n$  1,525, S. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 0. 95 % des Öles bestanden aus fast reinem Safröl. — Die lufttrockenen Blätter derselben Pflanze lieferten bei der Dampfdestillation etwa 0,5 % eines hellgelben, angenehm riechenden Öles mit den Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,9181,  $\alpha$  + 33,7°,  $n$  1,489, E. Z. 20. Das Öl enthielt ungefähr 5 bis 10 % *d*-Pinen, 20 bis 25 % *d*- $\alpha$ -Phellandren, 10 bis 15 % Cineol, 30 bis 40 % Sesquiterpen, 5 bis 10 % Sesquiterpenalkohol und kleine Mengen von phenol- und esterartigen Bestandteilen. — **Öl von Darwinia grandiflora.** Aus den Blättern und Zweigen von *Darwinia grandiflora*, einer nördlich von Sydney zu findenden Myrtacee, gewann

A. R. Penfold<sup>256</sup>) durch Wasserdampfdestillation durchschnittlich 0,35 % eines hellgelben, terpenartig riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,9013 bis 0,9165,  $\alpha$  + 18,25 bis + 27,65°. In dem Öl wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: *d*- $\alpha$ -Pinen, ein noch nicht identifiziertes Terpen vom Sdp. 175 bis 177°, der Essigester eines noch unbekannten Alkohols „Darwinol“  $C_{10}H_{18}O$ , ein Sesquiterpen, der entsprechende Sesquiterpenalkohol, ein Stearopten und geringen Mengen von Isovaleraldehyd und Amylalkohol. — **Öl von Dictamnus Fraxinella.** Die Blüten der in der Krim wachsenden Rutacee *Dictamnus Fraxinella* Pers. (= *Dictamnus albus* L.) gaben nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa<sup>257</sup>) bei der Wasserdampfdestillation 0,05 % eines stark nach Anethol riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{20^\circ}$

$d_{20^\circ}$  0,9006,  $[\alpha]_D$  + 20,97°, in Benzollösung. Durch Ausfrieren wurde Anethol aus dem Öl abgeschieden. Ferner wurde Methylchavicol nachgewiesen. — Ein aus den Blättern derselben Pflanze in einer Ausbeute von 0,15 % gewonnenes Öl hatte denselben Geruch. — **Öl von Echinacea angustifolia.** Das ätherische Öl der Wurzel von *Echinacea angustifolia* DC., einer Composite, untersuchte F. Bischoff<sup>258</sup>) Die Konstanten der aus der frischen und der aus der getrockneten Wurzel gewonnenen Öle waren folgende:  $d_{15^\circ}$  0,802 und 0,792,  $\alpha \pm 0^\circ$ ,  $n_{D,25^\circ}$  1,4490. Die Untersuchung der Hauptfraktion des Öles der frischen Wurzel (Sdp. 252 bis 257°), ergab, daß sie fast ausschließlich aus einem nicht cyclischen Tetrahydrosesquiterpen  $C_{15}H_{28}$  mit 2 doppelten Bindungen bestand. — **Öl von Eriocephalus umbellatus.** Aus den frischen grünen Blättern von *Eriocephalus umbellatus* DC. (Auct.), einer in Südwestafrika wachsenden Composite, gewann J. P. du Plessis<sup>259</sup>) etwas weniger als 0,2 % eines gelben, stark, aber nicht unangenehm nach Terpenen riechenden und brennend schmeckenden ätherischen Öles. Am Licht wurde es allmählich schwarz. Das frisch destillierte Öl hatte die Konstanten:  $d$  0,954 und  $n$  1,503. — **Fichtenzapfenöl, sibirisches.** Ein von Schimmel & Co.<sup>260</sup>) untersuchtes sibirisches Fichtenzapfenöl wies folgende Konstanten auf:  $d_{15^\circ}$  0,9538,  $\alpha_D$  — 32° 5', nicht völlig löslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols, S. Z. 5,6, E. Z. 113,9 = 39,9 % Ester, berechnet als Bornylacetat. Vom Nadelöl unterschied sich das Öl durch den etwas schwächeren Geruch. — **Gartennelkenöl.** Aus den Blüten von Gartennelken (*Dianthus*-Arten) gewann L. S. Glichitch<sup>261</sup>) durch Wasserdampfdestillation 0,003 % eines grünen und bei gewöhnlicher Temperatur festen ätherischen Öles. Das Öl hatte einen intensiven, gewissen, aber selbst in verdünntem Zustande wenig an Gartennelken erinnernden Geruch und einen öligen, nicht brennenden Geschmack. Die Konstanten waren: Schmp. 35 bis 37°, Erstp. 37 bis 35°,  $d_{40^\circ}$  0,869,  $[\alpha]_D$  29,5°

— 8° 28', S. Z. 4,9, E. Z. 61,31. In dem Öle waren zugegen, wahrscheinlich Essigsäure, ein Stearopten ( $C_{27}H_{56}$ , Heptacosan, Schmp. 53 bis 54°), anscheinend Aldehyde oder Ketone, vielleicht Cinnamyl- und Citronellylacetate. — **Ätherisches Jonquilleblütenextraktöl.** Durch Wasserdampfdestillation von Jonquille-

<sup>250</sup>) Journ. Amer. pharmac. Assoc. 13, 1029 [1924].

<sup>251</sup>) Ber. Schimmel 1926, 24.

<sup>252</sup>) Bull. Imp. Inst. London 22, 270 [1924].

<sup>253</sup>) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasoelen. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden 1924.

<sup>254</sup>) Journ. Soc. chem. Ind. 44, T. 42 [1925].

<sup>255</sup>) Journ. Proceed. Roy. Soc. Queensland Bd. 35. Nach Perfumery essent. Oil Record 16, 178 [1925].

<sup>256</sup>) Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 57, 237 [1926].

<sup>257</sup>) Arb. Wissensch. chem. pharmac. Inst., Moskau 1924, H. 10, S. 76.

<sup>258</sup>) Journ. Amer. pharmac. Assoc. 13, 898 [1924].

<sup>259</sup>) The South African Journ. of Science 20, 256 [1923].

<sup>260</sup>) Ber. Schimmel 1925, 39.

<sup>261</sup>) Bull. Soc. chim. France IV. 35, 205 [1924].

blütenextrakt — in Grasse mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen — hat H. v. Soden<sup>262)</sup> vor Jahren nach einer jetzt erst veröffentlichten Mitteilung 0,1577 % (auf frische Blüten bezogen) eines farblosen Öles erhalten, das folgende Konstanten hatte:  $d_{15}^0$  1,064,  $[\alpha]$  (100 mm) —2°45', S. Z. 0, E. Z. 250. Mit Pikrinsäure in Benzollösung konnte aus dem Öl Indolpikrat abgeschieden werden. Nach v. Soden sind in dem Öle neben andern noch unbekannten, für den Geruch wichtigen Bestandteilen erhebliche Mengen Methyl- und Benzylbenzoat, Indol, Anthranilsäuremethylester, Ester der Zimtsäure, insbesondere Methylester und wohl auch Linalool enthalten. — Öl der Beeren von *Juniperus excelsa*. Aus den Beeren des an der Südküste der Krim wild wachsenden Conifere *Juniperus excelsa* MB. gewannen B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa<sup>263)</sup>, 1,06 % und 1,2 % ätherische Öle mit folgenden Konstanten:  $d_{20}^0$  0,8882 und 0,9458,  $\alpha_1$  +20,34° und

20,35°,  $n_D$  1,4740 und 1,4835, S. Z. 1,7 und 10,15, E. Z. 30,56 und 57,62, E. Z. nach Actlg. 79,45 und 156,19, löslich in 5,7 und 0,4 Vol. 90%igen und 17,5 und 6,9 Vol. 80%igen Alkohols. Es wurden nachgewiesen:  $\alpha$ -Pinen, Camphen, ein Aldehyd, ein Phenol und Essigsäure. — Öl von *Melaleuca erubescens*. Aus den in Neusüdwaless gesammelten Blättern und kleinen Zweigen der Myrtacee *Melaleuca erubescens* Otto, gewann A. R. Penfold<sup>264)</sup> mit einer Ausbeute von 0,33 und 0,62 % hellgelbe, angenehm nach Cineol riechende Öle mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^0$  0,9030 bis 0,9103,  $\alpha$  —0,65 bis +5,25°, löslich in 1,7 und 2 Vol. 70%igen Alkohols, E. Z. 1,72 bis 13,46, E. Z. nach Actlg. 30,36 bis 52,94, Cineolgehalt 43 bis 56% (Phosphorsäuremethode). Das Öl enthielt noch folgende Bestandteile:  $\alpha$ -Pinen, Dipenten mit einer kleinen Menge Limonen,  $\alpha$ -Terpineol, ein Sesquiterpen und eine kleine Menge eines Phenols. — Öl von *Melaleuca hypericifolia*. Aus den in verschiedenen Distrikten von Neusüdwaless gesammelten Blättern und Zweigen von *Melaleuca hypericifolia* Smith erhielt Penfold<sup>265)</sup> bei der Wasserdampfdestillation mit einer Ausbeute von 0,13 bis 0,16 % hell- bis dunkelgelbe, nach Cineol riechende ätherische Öle mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^0$  0,9161 bis 0,9239,  $\alpha$  +1,5 bis +2,5°,  $n_D$  1,4592 bis 1,4650, löslich in 1 bis 1,1 Vol. 70%igen Alkohols, E. Z. 6,46 bis 8,92, E. Z. nach Actlg. 18,2 bis 23,05, Cineolgehalt 64 bis 86 % (Phosphorsäuremethode). In dem Öle waren ferner enthalten:  $\alpha$ -Pinen, Dipenten mit einer kleinen Menge Limonen, ein Sesquiterpen, etwa 0,1 % eines Phenols und eine kleine Menge eines bei 60° schmelzenden Paraffins. — Öl von *Mentha canadensis* L. in einer Ausbeute von 2,16 % gewonnenes ätherisches Öl untersuchte R. E. Kremers<sup>266)</sup>. Die Pflanze war in Plumbago Canyon, Albany County, Wyoming, angebaut und während der Blütezeit geerntet worden. Die Öle, das Hauptöl und das durch Kohobieren gewonnene Produkt, hatten folgende Konstanten:  $d_{25}^0$  0,931 und 0,937,  $\alpha_D$  25° +18,75° und +20,60°,  $n_D$  1,4835 und 1,4852, S. Z. 0 und 5,6, E. Z. 11,2 und 11,2, Estergehalt 4,0 % und 4,0 %, E. Z. nach Actlg. 33,6, Gesamtalkohol 9,6 %, freier Alkohol 6,5 %. Gehalt an Keton (Pulegon) 90 % und 95 % (Sulfitmethode). Neben  $d$ -Plegon

wurden in dem Öle ein noch identifiziertes Keton,  $l$ -Limonen und ein mit  $l$ -Menthol nicht identischer Alkohol nachgewiesen. — Öl von *Murraya exotica*. Durch Wasserdampfdestillation der in Dehra Dun (Indien) frisch gesammelten Blätter der Rutacee *Murraya exotica* L. wurden nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen<sup>267)</sup> 0,01 % eines sehr dunkelfarbigem und unangenehm riechenden Öles mit folgenden Konstanten gewonnen:  $d_{15}^0$  0,9023,  $n_D$  1,496, V. Z. 8,87, V. Z. nach Actlg. 72,53, unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthielt Cadinen und vielleicht Anthranilsäuremethylester. — Öl von *Murraya exotica* var. *ovatifolia*. Aus den lufttrockenen, bei Eidsvold (Queensland) gesammelten Blättern und endständigen Zweigen der Rutacee *Murraya exotica* var. *ovatifolia* Engler wurden nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen<sup>268)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,06 bis 0,15 % eines durch folgende Konstanten ausgezeichneten Öles gewonnen:  $d_{15}^0$  0,9117 bis 0,9126,  $[\alpha]_D$  —10 bis —24,7°,  $n_D$  1,449 bis 1,5008, V. Z. 19,37 bis 26,18, V. Z. nach Actlg. 68,55. In dem Öl waren Sesquiterpene, darunter Bisabolen, ein Sesquiterpenalkohol, freie Palmitinsäure und wahrscheinlich gebundene Caprylsäure enthalten. — Öl von *Murraya Koenigii*. Durch Wasserdampfdestillation der bei Dehra Dun frisch gesammelten Blätter von *Murraya Koenigii* Spreng. wurden 0,04 % eines hellgelben, etwas unangenehm riechenden Öles erhalten, das nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen<sup>269)</sup> folgende Konstanten hatte:  $d_{30}^0$

0,8711,  $\alpha$  —18,2°,  $n_D$  1,478, S. Z. 1,1, V. Z. 11,06, V. Z. nach Actlg. 31,83. In dem Öle waren  $d$ - $l$ - $\alpha$ -Pinen,  $d$ - $l$ -Sabinen,  $l$ -Caryophyllen, Palmitinsäure, wahrscheinlich Dipenten und ein Sesquiterpenalkohol enthalten. — Öl von *Myoporum laetum*. Aus den Blättern und kleinen Zweigen des in Neuseeland einheimischen Ngaibaumes, *Myoporum laetum* Forst. (*Myoporineae*) gewann F. H. McDowall<sup>270)</sup> durch Destillation mit überhitztem Dampf 0,12 bis 0,3 % eines Öles, das beim Abkühlen auf —20° 0,01 % eines Paraffinkohlenwasserstoffes  $C_{32}H_{66}$  oder  $C_{34}H_{70}$  (Schmp. 62 bis 63°) abschied. Etwa 86 % des Öles bestanden aus einem wahrscheinlich diolefinischen Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{22}O_3$  (Sdp. 182 bis 183° [27 mm]);  $p$ -Nitrophenylhydrazon, Schmp. 103°; Semicarbazon, Schmp. 120 bis 122°, das McDowall als „Ngaion“ bezeichnete. Ngaion enthielt nur eine Carboxylgruppe und keine Methoxy- oder Methylendioxygruppe. Durch Natrium und Alkohol wurde es zu einem sekundären Alkohol „Ngaion“  $C_{15}H_{24}O_3$  (Sdp. 195 bis 196° [29 mm]), einem citronengelben, schwach süß riechenden Öle (Monoacetat, Sdp. 190 bis 192° [29 mm]) reduziert. — Pomeranzensaftöl. J. A. Hall und C. P. Wilson<sup>271)</sup> gewannen durch wiederholte Destillation und Kohobation der Destillate aus 39085 l Valencia-Pomeranzensaft nach und nach insgesamt 182 g eines die Aromastoffe enthaltenden Öles (= 0,00044 % dem Gewichte nach). In diesem Öle wurden folgende Verbindungen als aromatische Bestandteile des Valencia-Pomeranzensaftes festgestellt: Äthylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Ameisensäure, ein olefinischer Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Amyl- oder Isoamylalkohol, Phenyl-

<sup>262)</sup> Journ. prakt. Chem. 110, 277 [1925].

<sup>263)</sup> Arbb. Wissensch. chem. pharmac. Inst. Moskau 1924, H. 10, S. 62.

<sup>264)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 58, 182 [1924]. <sup>265)</sup> Ebenda 185.

<sup>266)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. 14, 32 [1925].

<sup>267)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 59, 146 [1925].

<sup>268)</sup> Ebenda 59, 146 [1925]. <sup>269)</sup> Ebenda 59, 146 [1925].

<sup>270)</sup> Journ. chem. Soc. London 117, 2200 [1925].

<sup>271)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2575 [1925].

äthylalkohol, Ester der Ameisen-, Essig- und Caprylsäure, wahrscheinlich Geraniol und Terpeneol. — **Öl von *Ptychotis verticillata***. Durch Wasserdampfdestillation von *Ptychotis verticillata* Duby DC. (= *Ptychotis ammoides* L.), einer im südlichen Europa vorkommenden einjährigen Umbellifere, und zwar der ganzen Pflanze mit den Samen, gewann V. Morani<sup>272)</sup> 0,809 % (auf die frische Pflanze bezogen) eines pomeranzengelben, thymianartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,92378,  $\alpha_D^{20}$  + 5,11°,  $n_D^{17}$  1,5027, löslich in 1,8 Vol. 80%igen Alkohols, S. Z. 1,9, E. Z. 0. Phenolgehalt 42,3 %. Das Phenol bestand ausschließlich aus Thymol. — **Rosenöl, persisches**. Ein in London untersuchtes persisches Rosenöl<sup>273)</sup> unterschied sich deutlich von dem bulgarischen und hatte die Konstanten: Schmp. 26 bis 27°,  $\alpha_D^{30}$  3° 27',  $n$  1,456. — **Rosenextraktöl**. Schimmel & Co.<sup>275)</sup> teilen einige Beobachtungen mit, die sie an selbsthergestellten Rosenextraktölen machten. Extraktöl aus Miltitzer Rosen (von *Rosa damascena* Mill.) z. B. hatte die Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,9556 und 0,9820,  $\alpha_D^{20}$  + 5° 20' und + 10° 25',  $n_D^{20}$  1,50158 und 1,50781, S. Z. 14,1 und 20,5, E. Z. 33,6 und 28,9, E. Z. nach Actlg. 210,0 und 225,9, Gesamtgeraniol 68,5 % und 74,8 %, selbst in 90%igem Alkohol nur im Anfang löslich. Diese Extraktöle unterschieden sich also, wie auch die aus bulgarischen und französischen Rosen, von den gewöhnlichen, mit Wasserdampf gewonnenen Rosenölen durch höhere Dichte und stärkere Brechung, dann aber, als wesentliche Merkmale, durch Rechtsdrehung und höhere Säure- und Esterzahl. Es wurde ferner festgestellt, daß die Rechtsdrehung nicht durch die nicht flüchtigen Extraktivstoffe bedingt war. — Ein Extraktöl aus Edelrosen wies eine sehr niedrige Drehung auf ( $\alpha_D^{20}$  + 0° 50') und enthielt nur halb soviel Gesamtgeraniol (37,3 %) wie die übrigen Öle. — **Rosmarinöl**. Ein aus Sardinien stammendes, durch Wasserdampfdestillation über freiem Feuer gewonnenes Rosmarinöl enthielt nach E. Puxeddu<sup>276)</sup> dieselben Bestandteile wie andere Rosmarinöle, nämlich Pinen, Camphen, Cineol (17 %) und Borneol. — **Sannaöl**. Das in Japan „Sanna“ genannte Rhizom von *Hedychium spicatum* Ham. lieferte nach M. Nakao und C. Shibuya<sup>277)</sup> bei der Dampfdestillation etwa 2 % eines hellgelben, zimtartig riechenden Öles, aus dem Methyl-*p*-cumarsäureäthylester auskristallisierte. Das abgetrennte Öl roch nach Cineol. In dem Öle wurden noch Pentadecan und geringe Mengen von Zimtaldehyd (?) nachgewiesen. — **Öl von *Satureja obovata* var. *intricata***. Ein aus Spanien stammendes Muster dieses Öles verhielt sich nach Schimmel & Co.<sup>278)</sup> folgendermaßen:  $d_{15}^{20}$  0,9386,  $\alpha_D^{20}$  — 3°,  $n_D^{20}$  1,51212, löslich in 1,8 Vol. und mehr 80%igen Alkohols. Die Ausbeute des rotbraunen Öles aus trockenem Kraut betrug etwa 0,3 %. — **Sueupirakernöl**. Die aus Brasilien stammenden Früchte einer *Pterodon*-Art (*P. pubescens*?; Leguminosae) — sogenannte Sueupirakerne — lieferten bei der Wasserdampfdestillation nach Schimmel & Co.<sup>279)</sup> 1,2 % eines blaßgelben, fast farblosen, schwach aromatisch riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,9064,  $\alpha_D^{20}$  — 77° 50',  $n_D^{20}$  1,50634, S. Z. 0, E. Z. 11,2, E. Z. nach Actlg. 51,3.

Zur Lösung waren 3 Vol. 95%igen Alkohols erforderlich. Das Öl dürfte reich an Sesquiterpenen sein. — **Öl von *Tagetes glandulifera***. Aus den blühenden, bei Brisbane gesammelten Pflanzen von *Tagetes glandulifera* Schrank (*Compositae*) gewannen T. H. Jones und F. B. Smith<sup>280)</sup> durch Wasserdampfdestillation etwa 0,5 % eines hellgelben, widerlich riechenden Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,8638,  $[\alpha]_D^{20}$  + 4°,  $n_D^{20}$  1,4820, S. Z. 2, V. Z. nach Actlg. 33. Das Öl enthielt etwa 30 % *d*-Limonen, ferner 5 bis 10 % 3,7-Dimethylocten-(1)-on-(5)  $C_{10}H_{18}O = CH_2 : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  und 50 bis 60 % 7-Methyl-3-methylen-octen-(1)-on-(5)  $C_{10}H_{18}O = CH_2 : CH \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Das letztere Keton wurde von den Autoren „Tageton“ genannt. Es war eine hellgelbe, eigenartig riechende, veränderliche Flüssigkeit, die leicht Sauerstoff absorbierte und sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schneller beim Erhitzen polymerisierte. — **Öl von *Tagetes minuta***. *Tagetes minuta* L., eine in Südafrika vorkommende und als Unkraut lästige Composite, lieferte bei der Dampfdestillation 0,5 % eines ziemlich dunkelbraunen, nicht sehr angenehm riechenden ätherischen Öles<sup>281)</sup>. Die Konstanten des Öles waren folgende:  $d_{15}^{20}$  0,9360,  $\alpha_D^{20}$  + 1,7°,  $n_D^{20}$  1,496, S. Z. 1,5, E. Z. 44,5, E. Z. nach Actlg. 116,5, löslich in 1,5 Teilen 90%igen Alkohols, bei weiterer Verdünnung Trübung. Die nochmalige Destillation des Öles lieferte 55 % eines hellgelben Destillates und einen festen harzigen Rückstand. Beim Aufbewahren in geschlossener Flasche dunkelte dieses helle Öl wieder nach und hinterließ nach einem Monat bei der Destillation nochmals 20 % eines harzigen Rückstandes. Demnach schien das Öl von *Tagetes minuta* reichliche Mengen einer leicht polymerisierbaren oder zersetzlichen Substanz zu enthalten. Aus einer weiteren Untersuchung folgte, daß in dem Öl Carvon, Linalool und olefinisches Terpen, entweder Myrcen oder Ocimen, vorhanden waren. — **Terpentinöl**. Ein von der „White-Spruce“-Tanne, *Picea alba* Lk., aus Saskatchewan (Canada) stammender, als „Spruce Gum“ bezeichneter Terpentin, lieferte nach Angaben des Imperial Institute in London<sup>282)</sup> 16 % Terpentinöl mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,870,  $\alpha_D^{20}$  — 7° 15', E. Z. 2,0, E. Z. nach Actlg. 4,0. Das Öl, in dem viel  $\alpha$ -Pinen enthalten war, ähnelte dem amerikanischen Terpentinöl. — Ein Terpentinöl, das aus dem Terpentin von *Pinus Merkusii* Jungh. et de Vr. auf Nordsumatra in einer Ausbeute von 24 % erhalten wurde, hatte nach J. L. van der Minne folgende Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,861,  $[\alpha]_D^{20}$  + 17° 5',  $n_D^{15}$  1,470, S. Z. 0,1. Nach H. Eilers, der das Öl eingehender untersuchte, bestand das Öl aus *d*- $\alpha$ -Pinen (wahrscheinlich zu 75 %), *d*- $\Delta^2$ -Caren (wahrscheinlich zu etwa 15 %) und wahrscheinlich Camphen und Dipenten<sup>283)</sup>. — **Öl von *Teucrium Polium***. Aus dem getrockneten Kraute von *Teucrium Polium* L., das aus der Nähe von Cagliari auf Sardinien stammte, gewann E. Puxeddu<sup>284)</sup> durch Wasserdampfdestillation über freiem Feuer geringe Mengen eines Öles mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0,8824,  $\alpha_D^{15}$  — 32°,  $n_D^{15}$  1,4778, löslich in 12 Vol. 80%igen Alkohols, S. Z. 2,41, V. Z. 24,82, V. Z. nach Actlg. 56,31, Ester (als Bornylacetat berechnet) 7,84 %, freie Alkohole 9,95 %, Gesamtalkohole 16,11 %. — **Öl von *Thuja orientalis***. Aus

<sup>272)</sup> Annali Chim. appl. 8, 275 [1924].

<sup>273)</sup> Perfumery essent. Oil Record 16, 405 [1925].

<sup>274)</sup> Das Vorzeichen ist nicht angegeben.

<sup>275)</sup> Ber. Schimmel 1926, 104.

<sup>276)</sup> Annali Chim. appl. 15, 170 [1925].

<sup>277)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 513. Chem. Ztrbl. 1925, I. 974.

<sup>278)</sup> Ber. Schimmel 1926, 133. <sup>279)</sup> Ebenda 1926, 133.

<sup>280)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2530 [1925].

<sup>281)</sup> Bull. Imp. Inst. London 22, 279 [1924].

<sup>282)</sup> Ebenda 22, 31 [1924].

<sup>283)</sup> Berichten van de Afdeeling van de Kon. Vereeniging Koloniaal Inst. Nr. 20, 1925.

<sup>284)</sup> Annali Chim. appl. 15, 162, 168 [1925].

den Zweigspitzen und Blättern von *Thuja orientalis* L., die im Botanischen Garten Nikitski (Krim, Jalta) im Juni gesammelt worden waren, gewannen B. N. Rutowski und S. A. Busse<sup>285)</sup> durch Destillation ein Öl mit folgenden Konstanten:  $d_{20^\circ}$  0,87955,  $\alpha_D + 13,78^\circ$ ,  $n_{D,20^\circ}$  1,4792, S. Z. 0,34, E. Z. 15,14, E. Z. nach Actlg. 37,2, löslich in 8,5 Vol. 90%igen Alkohols. In dem Öl wurden *d*- $\alpha$ -Pinen, ein Sesquiterpenalkohol und vielleicht Caryophyllen nachgewiesen. — **Thujaholzöl.** Unter dem Namen „weißes Cedernöl“ erhielten Schimmel & Co.<sup>286)</sup> aus Amerika ein aus dem Holz des Lebensbaumes (*Thuja occidentalis* L.) gewonnenes blaßbraunes Destillat, das schwach balsamisch roch und folgende Konstanten hatte:  $d_{15^\circ}$  0,9500,  $\alpha_D - 22^\circ 6'$ ,  $n_{D,20^\circ}$  1,50790, S. Z. 0,9, E. Z. 4,1, E. Z. nach Actlg. 29,9, löslich in etwa 9 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols. — **Ätherisches Veilchenblätter-extraktöl.** Durch Destillation mit Wasserdampf hat H. v. Soden<sup>287)</sup> 1903 nach einer jetzt von ihm veröffentlichten Mitteilung aus Veilchenblätterextrakt ein grünlichgelbes, betäubend riechendes Öl mit einer Gesamtausbeute von 0,002 % (bezogen auf die frischen Blätter) gewonnen. Die Konstanten des Öls waren:  $d_{15^\circ}$  0,909, ( $\alpha_{100}$ )  $+ 2^\circ 20'$ , S. Z. 20, E. Z. 75. Das Öl enthielt geringe Mengen freier Säure, eines lactonartigen Stoffes, eines Aldehyds (dem Geruch nach wohl Decylaldehyd), und phenolartiger Substanzen. — **Öl von Xanthoxylum ovalifolium.** Durch Dampfdestillation der Samen der in Indien weitverbreiteten Rutacee *Xanthoxylum ovalifolium* Wight wurden nach den Indian Forest Records<sup>288)</sup> etwa 0,3 % eines gelblichbraunen, angenehm riechenden Öls gewonnen. Es enthielt in der Hauptsache Myrcen und Saffrol, in geringen Mengen wahrscheinlich *l*-Phellandren, ferner einen Sesquiterpenalkohol, ein flüssiges Phenol, Butter- oder Isobutter- und Valerian- oder Isovaleriansäure in Esterform und Palmitinsäure. — **Öl von Xanthoxylum Rhetsa.** Aus den getrockneten Carpellen (Fruchtblättern) von *Xanthoxylum Rhetsa* DC. aus Maisur gewannen B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson<sup>289)</sup> durch Wasserdampfdestillation 5,8 % eines ätherischen Öls mit folgenden Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,8562,  $\alpha_{D,25^\circ} - 32,6^\circ$ ,  $n_{D,25^\circ}$  1,4663, S. Z. 1,2, V. Z. 5,9, V. Z. nach Actlg. 49,3. Ungefähr 90 % des Öles bestanden aus Terpenen, und zwar bildete Sabinen den Hauptbestandteil. Das Öl ähnelte sehr dem von Simonsen und Rau aus den Früchten von *Xanthoxylum Budrunga* Wall. gewonnenen Öle. Demnach gewinnt die bereits von Hooker ausgesprochene Vermutung, daß *Rhetsa* und *Budrunga* keine verschiedenen Arten sind, an Wahrscheinlichkeit. — **Zirbelkiefernöl.** Nach Schimmel & Co.<sup>290)</sup> hatten zwei von den Nadeln und dicken Zweigen der Zirbelkiefer *Pinus Cembra* L. in Tirol gewonnene ätherische Öle, die im Geruch an Latschenkiefernöl erinnerten. folgende Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,8632 und 0,8648,  $\alpha_D - 11^\circ 38'$  und  $- 12^\circ 52'$ ,  $n_{D,20^\circ}$  1,47818, S. Z. 0, E. Z. 6,5 (= 2,3 % Bornylacetat) und 11,2 (= 3,9 % Bornylacetat). Beide Öle lösten sich mit geringer Trübung in etwa 6 Vol. und mehr 90%igen Alkohols.

<sup>285)</sup> Arb. Wissensch. chem. pharmac. Inst. Moskau 1924, Heft 10, S. 20.

<sup>286)</sup> Ber. Schimmel 1926, 85.

<sup>287)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 110, 273 [1925]. Vgl. auch N. F. 69, 256 [1904].

<sup>288)</sup> Indian Forest Records 12 [1924]. Nach Chemist and Druggist 102, 457 [1925].

<sup>289)</sup> Journ. Indian Inst. Science 8 A. 174 [1925].

<sup>290)</sup> Ber. Schimmel 1925, 98.

## b) Untersuchungen von Ölen, die bereits früher untersucht und in der Literatur beschrieben wurden.

Da die Konstanten dieser Öle bekannt sind, werden im folgenden meist nur die aufgefundenen Bestandteile der Öle angeführt. Die neu gefundenen, bisher noch nicht nachgewiesenen Bestandteile sind durch Sperrdruck gekennzeichnet.

**Öl von Andropogon odoratus.** W. J. van Eerde<sup>291)</sup> wies im Öl von *Andropogon odoratus* Lisb. = *Amphilophis odorata* A. Camus 23,31 % freie Alkohole ( $C_{10}H_{18}O$ ), 10,51 % gebundene Alkohole, 0,79 % *p*-Methoxyzimtsäure, ferner *l*-Camphen, *l*- $\alpha$ -Pinen, *l*-Borneol, Geraniol, Buttersäure und einen nicht identifizierten Aldehyd nach. — **Öl von Andropogon intermedius** R. Br. enthielt nach einer Untersuchung von van Eerde<sup>291)</sup> 36,15 % freie Alkohole ( $C_{10}H_{18}O$ ), 15,68 % gebundene Alkohole, ferner *l*-Limonen, Essigsäure und Buttersäure. — **Arnika Blütenöl.** Ein von Schimmel & Co.<sup>292)</sup> aus den Blüten von *Arnica montana* L. mit einer Ausbeute von 0,14 % gewonnenes frisches Destillat war eine olivbraune, butterweiche und schwach aromatisch riechende Masse, die bei etwa  $32^\circ$  flüssig wurde.  $d_{35^\circ}$  0,9052; S. Z. 113,4, E. Z. 23,8, E. Z. nach Actlg. 58,8; in 95%igem Alkohol nicht klar löslich. — **Öl von Artemisia Herba-alba** Asso enthielt nach E. Alinari<sup>293)</sup> 7,39 % gebundene Alkohole, 21,79 % Gesamtalkohole ( $C_{10}H_{18}O$ ), 10,9 % Cineol (Resorcinmethode), ferner Campher und mit großer Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ -Thujon. — **Cajeputöl.** In diesem Öl wies M. Duyster<sup>294)</sup> Propionsäure, Baldriansäure und Benzaldehyd nach. — **Campheröl.** In der bei 110 bis  $140^\circ$  (12 mm) siedenden Fraktion des schweren Campheröls wiesen L. Ruzicka und M. Stoll<sup>295)</sup> neben Cadinen die Anwesenheit eines nicht näher charakterisierbaren monocyclischen Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_{24}$  und eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_{24}$  nach, welcher der Untergruppe der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinentypus angehörte. Den Nachlauf des schweren und den Vorlauf des blauen Campheröls bildeten Sesquiterpenalkohole, die in beiden Ölen als Hauptbestandteile enthalten waren, und zwar ein primärer bicyclischer Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , je ein sekundärer bicyclischer Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , von denen mindestens einer zur Untergruppe der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinentypus gehörte, und zwei tertiäre bicyclische Alkohole  $C_{15}H_{26}O$ . Das Mengenverhältnis der bei 120 bis  $190^\circ$  (12 mm) siedenden Anteile des Campheröls wurde auf ungefähr 25 % Sesquiterpene, 60 % Sesquiterpenalkohole und 15 % Diterpene geschätzt. Die Annahme Semmlers und Rosenbergs, daß im Campheröl ein Vertreter der Caryophyllengruppe zugegen ist, trifft somit nach Ruzicka für die Hauptmenge der Sesquiterpene nicht zu. — K. Ono<sup>296)</sup> unterwarf das durch Destillieren von Campherweißöl ( $d_{20^\circ}$  0,8756) über japanischem sauren Ton gewonnene und hiernach gewaschene Produkt der fraktionierten Destillation und wies in den von unter 100 bis über  $350^\circ$  siedenden Fraktionen Benzol, *p*-Menthan und *p*-Cymol nach. — **Öl von Cymbopogon caesius.** In dem Öl von *Cymbopogon caesius* Stapf aus Maisur, einer dort „Kachi-

<sup>291)</sup> Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grassen. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden 1924.

<sup>292)</sup> Ber. Schimmel 1926, 5.

<sup>293)</sup> Annali Chim. appl. 8, 109 [1924].

<sup>294)</sup> Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie 2, 327 [1925].

<sup>295)</sup> Helv. chim. Acta 7, 260 [1924].

<sup>296)</sup> Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 7, 349 [1924].



gras“ genannten Geraniacee, wiesen B. S. Rao und J. J. Sudborough<sup>297)</sup> Geraniol, Perillaalkohol, Dipenten und *l*-Limonen nach. — Nach einer Untersuchung von K. L. Moudgill<sup>298)</sup> enthielten die ätherischen Öle von *Cymbopogon caesius* Stapf aus Travancore (dort „Inchigras“ genannt) ein bicyclisches Sesquiterpen, einen optisch inaktiven tertiären Sesquiterpenalkohol, einen Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$  oder  $C_{10}H_{16}O$  (?), eine optisch inaktive, ungesättigte Säure  $C_{16}H_{18}O_2$ , Essigsäure, Buttersäure, *l*-Limonen, *l*-Camphen, *l*-Borneol und *l*-Terpineol. — Die ganz verschiedenen Untersuchungsergebnisse von Moudgill einerseits und von Rao und Sudborough andererseits deuten darauf hin, daß die in beiden Fällen als „*Cymbopogon caesius* Stapf“ bezeichneten Stammpflanzen nicht identisch sind. — **Öl von *Cyperus rotundus*.** Das Öl der Wurzelknollen dieser in Indien als Unkraut verbreiteten Cyperacee enthielt nach B. S. Rao, P. B. Panicker u. J. J. Sudborough<sup>299)</sup> Sesquiterpene (mindestens 2), 30 % Alkohole (als  $C_{15}H_{24}O$  berechnet) und größere Mengen von wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen. — **Eichenmoosöl.** Nach H. Walbaum und A. Rosenthal<sup>300)</sup> enthielt das ätherische Öl des Eichenmooses *Evernia prunastri* als Hauptbestandteil Orcinmonomethyläther  $C_8H_{10}O_2$ , ferner  $\beta$ -Orcincarbonsäuremethylester  $C_{10}H_{12}O_4$ . Der von den Autoren beim Ausziehen der Flechte mit Äthylalkohol gewonnene Everninsäureäthylester ist anscheinend durch Veresterung der im Ausgangsmaterial in freiem Zustande vorkommenden Everninsäure entstanden. — **Öl von *Eucalyptus citriodora*** enthielt nach A. Chiris<sup>301)</sup> 55 % Citronellal, 15 bis 20 % *l*- und *d*-Citronellol, 5 % Geraniol, 1 bis 2 % Isopulegol (ist vielleicht aus Citronellal entstanden), Spuren von Cineol und Sesquiterpenverbindungen. — **Öl von *Eucalyptus piperita*** Sm. In diesem mit einer Ausbeute von 2 bis 2,5 % erhaltenen Öle wiesen A. R. Penfold und F. R. Morrison<sup>302)</sup> 42 bis 48 %  $\Delta^1$ -Menthenon-3 (Piperiton) und außerdem Phellandren nach. — **Johanniskrautöl.** Aus dem frischen blühenden Johanniskraut, *Hypericum perforatum* L., gewannen J. Zellner und Z. Porodko<sup>303)</sup> durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf 0,0065 % eines schwach grünlichen, nach Coniferenöl riechenden Öls mit folgenden Konstanten:  $d_{20} 0,8778$ ,  $[\alpha]_D + 25,95^\circ$ ,  $n_{D,20} 1,4856$ . Das Öl enthielt höchstwahrscheinlich ein oder zwei olefinische Terpene, *d*-Pinen, vielleicht etwas Cineol, Ester und eine sauerstoffreiche, feste, indifferente Verbindung. — **Kokosnußöl, ätherisches.** In diesem Öl wiesen Schimmel & Co.<sup>304)</sup> Methyl-*n*-amylketon nach. — **Öl von *Lavandula stoechas*.** In dem italienischen Öle wurden von P. Rovesti<sup>305)</sup> Fenchon und Campher nachgewiesen. — **Öl von *Leptospermum scoparium*** enthielt nach R. Gardner<sup>306)</sup> 3 % Leptospermol, 1 % Terpen, 6 % Citronellylcinnamat, 14,5 % Acetat, Butyrat usw. eines (?) Sesquiterpenalkohols, 5 % nicht flüchtige Bestandteile und 70 %

Sesquiterpen. — **Öl von *Meriandra dianthera*.** Das aus dem Kraute von *Meriandra dianthera* Briqu. = *Meriandra benghalensis* Benth., einer in der Hochebene von Eritrea verbreiteten Labiate, gewonnene Öl enthielt nach F. C. Palazzo und E. Alinari<sup>307)</sup> 0,28 % (auf das Kraut bezogen) Campher, ferner Cineol in größerer Menge, Camphen, wahrscheinlich Pinen in sehr kleiner Menge und vielleicht monocyclische Terpene (Limonen, Dipenten usw.). — **Öl von *Ocimum canum*.** Öle von *Ocimum canum* Sims, aus Anjouan (Comoren) stammend, enthielten nach L. S. Glichitch<sup>308)</sup> 1 % Eucalyptol, 25 % *l*-Linalool, 2 % Estragol, 0,5 % Geraniol, 1 % andere Alkohole (Terpineol?), 55 % Alloximsäure- und Zimtsäuremethylester, 0,5 % Fettsäureester ( $C_6$  bis  $C_8$ ), 10 % bicyclisches *l*-Sesquiterpen, 4 % anscheinend tricyclisches *d*-Sesquiterpen. — **Öl von *Ocimum viride*.** Das Kraut der Mosquitopflanze (*Ocimum viride* Willd.), die man in Grasse aus Madagaskarsamen gezogen hatte, gab nach L. S. Glichitch<sup>309)</sup> 2,58 % eines goldgelben, nach Thymol riechenden Öls mit folgenden Bestandteilen: 1,96 % Ester (als Linalylacetat), 1,54 % gebundene Alkohole, 30,99 % freie Alkohole, 38 % Phenole (Thymol). Außerdem wurden  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen nachgewiesen. — **Pappelknospenöl.** Aus den Blattknospen der mandschurischen Pappel erhielt M. Nakao<sup>310)</sup> durch Wasserdampfdestillation etwa 2 % eines hellgelben Öles, in dem folgende Bestandteile nachgewiesen wurden: Ein „Populen“ genanntes Sesquiterpen (Chlorhydrat, Schmp.  $87^\circ$ ; Bromhydrat, Schmp.  $117^\circ$ ), ein Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , ein Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , beide Alkohole an Valeriansäure gebunden, Cineol und ein Paraffin, Schmp.  $47^\circ$ . — **Pichurimbohnenöl.** Die Samenhüllen von *Nectandra pichury-major* Nees lieferten nach Schimmel & Co.<sup>311)</sup> bei der Destillation 2,57 % eines hellbraunen Öles, dessen Geruch an Sassafras erinnerte.  $d_{15} 1,0268$ ,  $\alpha_D - 4^\circ 5'$ ,  $n_{D,20} 1,50983$ , S. Z. 22,4, E. Z. 1,7, E. Z. nach Actlg. 48,5, löslich in etwa 2 Vol. 80%igen Alkohols mit Opaleszenz, die bei weiterem Alkoholzusatz abnahm. In dem Öle wurden Laurinsäure, Saffrol, etwa 5 % Eugenol und 5 bis 10 % Cineol nachgewiesen. — **Pimentblätteröl.** Pimentblätteröl, das aus Jamaika stammte, hatte nach einer Untersuchung von M. Kemp<sup>312)</sup> folgende Zusammensetzung: Gesamteugenol 96,6 %, freies Eugenol 95,5 %. Im Rest waren vor allem Caryophyllen, ferner eine feste ungesättigte Säure  $C_{13}H_{14}O_4$ , eine flüssige ungesättigte, zweibasische Säure  $C_{16}H_{14}O_4$  und eine ganz geringe Menge von Aldehyd oder Keton enthalten. — **Santolinaöl.** Aus einem aus der Kyrenaika (Barka) stammenden Kraute von *Santolina chamaecyparissus* L. gewann V. Massera<sup>313)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,133 % eines grünlichen, angenehm riechenden Öls ( $d_{15} 0,9275$ ;  $\alpha_{D,20} 5^\circ 50'$ ,  $n_{D,20} 1,4632$ , löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols bei  $25^\circ$ , S. Z. 5,64, E. Z. 114,4, E. Z. nach Actlg. 164,4, Gesamtalkohole 51,56 % (als  $C_{10}H_{18}O$  berechnet). Die Reaktion auf Aldehyde mit Schiffs Reagens war positiv; Phenole waren nicht nachzuweisen. Demnach verhielt sich das Öl anders als die früher untersuchten Santolinaöle. —

<sup>297)</sup> Journ. Indian Inst. Science 8 A, 9 [1925].

<sup>298)</sup> Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 2, 23 [1925].

<sup>299)</sup> Journ. Indian Inst. Science 8 A, 39 [1925].

<sup>300)</sup> Ber. Schimmel 1925, 21.

<sup>301)</sup> Les Parfums de France 1925, 18.

<sup>302)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 58, 124 [1924].

<sup>303)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 175 [1925]. <sup>304)</sup> Ber. Schimmel 1925, 43.

<sup>305)</sup> Profumi italiani 3, 218 [1925].

<sup>306)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 44, T. 528 [1925].

<sup>307)</sup> Atti del Congresso Naz. di Chim. ind. April 1924.

<sup>308)</sup> Les Parfums de France 1924, 314.

<sup>309)</sup> Bull. Soc. chim. iv. 33, 1536 [1923].

<sup>310)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 913. Chem. Ztrbl. 1925, I. 974.

<sup>311)</sup> Ber. Schimmel 1926, 94.

<sup>312)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 12 [1925]. <sup>313)</sup> Riv. Ital. Essenze Profumi 6, 136 [1924].

**Schafgarbenöl.** Aus dem blühenden Kraute von kultivierter *Achillea Millefolium* L. (aus Wisconsin) gewann R. E. Kremers<sup>314</sup>) 0,1715 % blaues ätherisches Öl, in dem Thujon, Borneol, Essigsäure, eine nicht flüchtige Säure und Azulen nachgewiesen wurden. — **Terpentinöl.** Ein aus der österreichischen Schwarzkiefer (*Pinus Laricio* var. *β austriaca* Endl.) gewonnenes Terpentinöl bestand nach G. Dupont und M. Barraud aus 96 % *l-α*-Pinen, *d*-Limonen (?), 1 % Sesquiterpen, 2 % Estern und Oxydationsprodukten, ganz geringen Mengen von *β*-Pinen und vielleicht von Caren. — Im Terpentinöl der Pyrenäen-Schwarzkiefer, *Pinus Laricio monspeliensis hort.* = *Pino salgareño* (aus Spanien stammend) waren nach den Genannten<sup>315</sup>) 90 % *l-α*-Pinen, 4 % *l*-Limonen, 1,5 % Sesquiterpen und 4,5 % Oxydations- und andere Produkte enthalten. Durch Dampfdestillation eines authentischen, in Granada (Andalusien) gesammelten Terpentins der Pinie, *Pinus Pinea* L., gewannen G. Dupont und M. Barraud<sup>316</sup>) 16 bis 18 % eines Öles ( $d_{15}^{20}$  0,8506,  $a_D^{20}$  -84,53°,  $n_D^{25}$  1,4700), das etwa 16,7 % *l-α*-Pinen, 75,4 % *l*-Limonen, 6,6 % Sesquiterpen und 1,3 % Oxydationsprodukte enthielt. — In dem von *Pinus longifolia* gewonnenen indischen Terpentinöl stellte G. Dupont<sup>317</sup>) folgende Bestandteile fest: *l-α*-Pinen 24,8 %, *β*-Pinen 9,7 %, ein *d*-Terpen und *Δ*<sup>3</sup>-Caren 37,6 %, ein *l*-Terpen 1,7 %, Oxydationsprodukte und Longifolen 20,3 %, Rückstand 5,9 %. — Öl von *Thymus capitatus*. Nach F. C. Palazzo und C. Lutri<sup>318</sup>) enthielt das Öl von *Thymus capitatus* Hoffmg. et Link, aus Santo Pietro in Caltagirone auf Sizilien stammend, 73 bis 80 % Carvacrol, ferner wahrscheinlich Thymochinon, *p*-Cymol, Dipenten, Sesquiterpen, und verschiedene Alkohole, darunter Amylalkohol. — **Wurmsamenöl, amerikanisches.** Nach T. A. Henry und H. Paget<sup>319</sup>) sind außer den bisher gefundenen Bestandteilen des Chenopodiumöles — Ascaridol, Ascaridolglykol, Ascaridolglykolanhydrid, *p*-Cymol, *α*-Terpinen, Buttersäure, Salicylsäure, Methylsalicylat, *d*-Campher — noch  $\Delta^{2,8(9)}$ -*p*-Menthadien, *l*-Limonen und wahrscheinlich sym.-Dimethyläthylenoxyd in dem Öle enthalten. — **Zimtblätteröl.** Ein aus Madagaskar stammendes Zimtblätteröl hatte nach L. S. Gli-chitsch<sup>320</sup>) annähernd folgende Zusammensetzung: 1,5 % Terpene, *l-α*-Pinen, Dipenten und vor allem *l-β*-Phellandren, 1 % freies *l*-Linalool und Geraniol, 0,5 % Safrol, 6 % *α*- und *β*-Caryophyllen, 1 % gebundenes Eugenol, wahrscheinlich Acetylgugenol, 7 % freier und gebundener Zimtalkohol, 2 % *l*-Borneol, *l-α*-Terpineol und 3 bicyclische Sesquiterpenalkohole, 0,2 % Zimtaldehyd und 27 % Benzylbenzoat. — **Zitwersamenöl.** Ein von B. N. Rutowski und P. P. Leonow<sup>321</sup>) mit einer Ausbeute von 1,03 bis 1,42 % gewonnenes Zitwersamenöl enthielt 77,85 % Cineol (Resorcinmethode), eine hochsiedende Säure und wahrscheinlich eine aliphatische Verbindung und *d*-Pinen in geringer Menge.

<sup>314</sup>) Journ. Amer. pharmac. Assoc. 14, 399 [1925].

<sup>315</sup>) Bull. Soc. chim. France IV. 35, 784 [1924].

<sup>316</sup>) Ebenda IV. 35, 625 [1924].

<sup>317</sup>) Ann. Chim. [10] 1, 184 [1924].

<sup>318</sup>) Ann. Chim. analyt. appl. 8, 109 [1924].

<sup>319</sup>) Journ. chem. Soc. London 127, 1649 [1925].

<sup>320</sup>) Les Parfums de France 1924, 66.

<sup>321</sup>) Arb. Wissensch. chem. pharmac. Inst. Moskau 1924, H. 10, S. 49

### c) Verfälschungen.

In den Berichtsjahren wurden folgende Verfälschungen von ätherischen Ölen und Drogen nachgewiesen<sup>322</sup>):

Bergamottöl verfälscht mit Citronenölterpenen, Laurinsäureester, Glycerinacetat und Terpinylacetat; Bittermandelöl verfälscht mit Nitrobenzol; Cardamomenöl verfälscht mit wenigstens 20 % Eucalyptol und Sandelholzöl; Citronellöl, Ceylon, ersetzt durch ein Abfallprodukt von der Geranioldarstellung und verfälscht mit einer Campherölfraktion und mit Benzylbenzoat; Citronenöl verfälscht mit Terpentinöl, Phthalsäureester und Terpeneol; Corianderöl verfälscht mit Anisöl, Anethol und Terpeneol; Eucalyptusöl verfälscht mit einer terpeneolhaltigen Campherölfraktion; Galgantöl verfälscht mit Linaloeöl oder Schiuöl, Linalool und mit Spiritus; Geraniumöl verfälscht mit Benzoesäureester, vermutlich Benzylbenzoat; Kümmelöl verfälscht mit Carven und Benzylbenzoat; Lavendelöl verfälscht mit Glycerinacetat, Phthalsäureester, Geraniol und Geranylacetat; Linaloeöl, Cayenne, verfälscht mit *p*-Kresolmethyläther, Benzylalkohol (?) und andern Zusätzen; Lorbeerblätteröl verfälscht mit Anisöl und Terpeneol; Majoranöl verfälscht mit Surrogat, unter andern aus Terpeneol-Vorlauf bestehend; Patchouliöl verfälscht mit über 25 % Capaivabalsam; Petitgrainöl verfälscht mit Terpinylacetat; Pfefferminzöl verfälscht mit Terpeneol, Ersatz des entmentholisierten Öls durch ein Eucalyptusöl; Rosenöl verfälscht mit Laurinsäureester, Myristinsäureester, Spiritus und 10 bis 15 % Phthalsäurediäthylester; Rosmarinöl verfälscht mit Campheröl oder Holzterpentinölfraktion; Sandelholzöl, ostindisches, ersetzt durch westaustralisches Sandelholzöl, verfälscht mit Benzylalkohol und Terpeneol; Sassafrasöl ersetzt durch Campherölfraktionen; Spiköl ersetzt durch ein mit Schiuöl versetztes weißes Campheröl; Veilchenwurzelöl verfälscht mit Mineralöl; Zimtöl ersetzt durch Zimtaldehyd.

Cumarin verfälscht mit Terpinhydrat; Eucalyptol, Gehalt nur 30 %; Geraniol verfälscht mit Phthalsäureester; Heliotropin verfälscht mit Terpinhydrat; Linalool, aus rektifiziertem Linaloeöl mexikanischer Herkunft bestehend; Santalol, aus westaustralischem Sandelholzöl bestehend; Zimtaldehyd verfälscht mit Holzterpentinöl bzw. Holzterpentinölfraktion.

### 5. Verschiedenes.

**Lösungsmittel.** Mit Wasser mischbare Lösungsmittel für ätherische Öle sind nach H. Grunenberg und A. Katz<sup>323</sup>) Malonsäure- und Bernsteinsäureglycerinester und Äthylidenglycerin. — Nach J. Altweg<sup>324</sup>) erhält man Lösungen (Emulsionen?) ätherischer Öle mit Hilfe der in Wasser gelösten Alkalisalze der Gallensäuren. Solche Lösungen (Emulsionen) wirken stark antiseptisch und schleimlösend. — Nach Patenten der Finow-Metall- und Chemischen Fabriken, Berlin<sup>325</sup>), sind Riechstoffe unter Verwendung der Benzoesäureester oder Phthalsäureester der hexahydrierten Kresole oder des Cyclohexanols zu lösen und zu fixieren.

<sup>322</sup>) Verfälschungen von ätherischen Ölen, Riechstoffen und Drogen, festgestellt im Untersuchungslaboratorium von Schimmel u. Co.

<sup>323</sup>) Amer. Pat. 1 497 439 v. 10. 6. 1924.

<sup>324</sup>) Amer. Pat. 1 483 152 vom 12. 2. 1924.

<sup>325</sup>) D. R. P. 406 106 vom 12. 1. 1923 und D. R. P. 415 237 vom 29. 9. 1923.



**Emulsionen.** Einem Patent von E. de M u y s e r <sup>326)</sup> zufolge erhält man emulsoide, ätherische Öle enthaltende, medikamentöse Flüssigkeiten, wenn man die ätherischen Öle mit so geringen Mengen saurer Kaliseife mischt, daß sie in Wasser eine Emulsion bilden. — Nach Ch. H. L a w a l l <sup>327)</sup> wirkt eine Mischung von 20 % gepulvertem Eiweiß und 80 % Kaliumbitartrat schon in kleinen Mengen auf ätherische Öle emulgierend. Mit Hilfe dieser Mischung lassen sich unter bestimmten Bedingungen haltbare Emulsionen von ätherischen Ölen mit Wasser herstellen.

**Fixiermittel.** Ein neues Fixierungsmittel für die Seifen- und Parfümeriefabrikation „F i x o r e s i n S c h i m m e l & Co.“ stellt die genannte Firma <sup>328)</sup> in den verschiedensten Gerüchen, wie Bittermandel, Flieder, Lavendel, Rose, Veilchen, Ylang-Ylang usw., her. Die Verwendung des ziemlich dickflüssigen Präparates ist so

<sup>326)</sup> D. R. P. 398 118 vom 11. 1. 1923.

<sup>327)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. 14, 703 [1925].

<sup>328)</sup> Ber. Schimmel 1926, 151.

gedacht, daß der 4. bis 6. Teil des bisher verwendeten Parfüms durch ein Fixoresin gleicher oder verwandter Geruchsart ersetzt wird. — Ein nach Ambra riechender Stoff, der als Fixiermittel bei der Herstellung synthetischer Duftstoffe verwendet werden soll, besteht nach der Chemischen Fabrik Flora <sup>329)</sup> hauptsächlich aus Mononitrodibrombutyl-*m*-kresolmethyläther.

**Sulfit- und Sulfatterpentinöl.** Das bei der Gewinnung von Sulfitcellulose abfallende Sulfitterpentinöl wird nach B. R. A r m o u r <sup>330)</sup> gereinigt, indem man die zwischen 154 und 200° übergehenden Anteile mit Luft und Calciumchloridlösung kräftig schüttelt und das Gemisch noch mit Walkererde, Kieselgallerte oder Kohle behandelt. — Einem Patent der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorn. E. S c h e r i n g <sup>331)</sup>) zufolge reinigt man Sulfatterpentinöl durch Behandlung mit Calciumhypochlorit. [A. 946]

<sup>329)</sup> Schweiz. Pat. 101 398 vom 29. 10. 1921.

<sup>330)</sup> Engl. Pat. 562 973 vom 28. 2. 1923.

<sup>331)</sup> Schwed. Pat. 56 056 vom 28. 10. 1925; vgl. auch Armour, Larrabec u. Witzel. Can. Pat. 244 267 vom 31. 8. 1923.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Untersuchungen über die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Hilfe von Benzidin.

Von L. W. HAASE,

wissenschaftlichem Mitarbeiter an der Preußischen Landesanstalt für Wasser, Boden und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 31. Oktober 1926.)

Obwohl bereits vor einer langen Spanne von Jahren die Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin empfohlen wurde, so hat sich diese Methode doch nicht eingebürgert, speziell auf dem Gebiete der Wasserhygiene. In dem großen Literaturmaterial finden sich auch nur drei Forscher, die auf die Verwendung dieser Methode für die Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser hinweisen. Als erster ist hier R a s c h i g <sup>1)</sup> zu nennen, der im Anschluß an seine methodischen Arbeiten versucht hat, auch den geringen Schwefelsäuregehalt im Trinkwasser zu erfassen. Es handelte sich um die Untersuchung nur eines einzigen Wassers; nach dem Eindampfen wurde die Bestimmung vorgenommen, die gefundenen Unterschiede zwischen der gravimetrischen und der titrimetrischen Bestimmung war nur gering, d. h. für praktische Zwecke ausreichend genau. Erst 8 Jahre später machte G r ü n h u t <sup>2)</sup> in seinem Buche: „Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser“ erneut auf die Benzidinmethode aufmerksam. Eigene Versuche und Beleganalysen werden nicht mitgeteilt. Ein Jahr später macht B r u c k m i l l e r <sup>3)</sup> den Versuch, die Methode in die Wasseranalyse einzuführen. Da ich in späterer Zeit keine Veröffentlichung über dieses Thema fand und auch die Methode an meiner Anstalt keinen Eingang gefunden hatte, so mußte ich annehmen, daß dem Verfahren Ungenauigkeiten anhängen, die seine Einführung verhindert haben. Der Zweck der nachstehenden Arbeit war es nun, nach solchen Fehlerquellen zu suchen.

Die letzte ausführliche Literaturzusammenstellung haben F r i e d h e i m und N y d e g g e r <sup>4)</sup> vor 19 Jahren gemacht, auf die ich hier nur hinweisen möchte. Nachzutragen ist hier nur die Arbeit von B i e h r i n g e r und B o r s u m <sup>5)</sup>. Die später erschienene Literatur über dieses Thema findet sich am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

Bevor ich jedoch auf die Besprechung der einzelnen Versuchsergebnisse zu sprechen komme, will ich in aller Kürze mitteilen, in welcher Weise die Untersuchungen ausgeführt wurden. Es scheint gerade bei dieser Methode geboten, selbst Einzelheiten zu erwähnen, weil von diesen mitunter der ganze Erfolg des Verfahrens abhängt.

Die Fällung der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin erfolgte in etwa 350 ccm fassenden Bechergläsern. Die Menge der Untersuchungslösung wurde stets so gewählt, daß sie, wenn nichts anderes angegeben ist, 200 ccm betrug; handelte es sich um die Bestimmung konzentrierterer Lösungen, so wurden diese auf das Volumen von 200 ccm aufgefüllt, bevor sie gefällt wurden. Als fällendes Agens dienten 100 ccm der verdünnten (1:20) Benzidinlösung, die ganz nach den Angaben von R a s c h i g aus den reinsten Materialien und nachherigem Filtrieren hergestellt wurde. Die Schwefelsäuremenge war stets so bemessen, daß das Fällungsmittel im Überschuß vorhanden war. Die Fällung selbst wurde in der Weise vorgenommen, daß die beschriebene Benzidinlösung unter ständigem Umrühren in gleichmäßigem Strahle zur Sulfatlösung zugesetzt wurde. Das Rühren war bis zum Auftreten der weißlichen Trübung fortzusetzen. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen, bei sehr geringen Mengen bis zu 3 Stunden, wurden die Niederschläge durch eine doppelte Lage S c h l e i c h e r- und S c h ü l l s c h e n Filtrierpapiers Nr. 589, Blauband, in der von R a s c h i g angegebenen Weise abgesaugt; es wurde hier darauf geachtet, daß der Niederschlag keineswegs zu fest angesaugt wurde. Die Niederschlagsmengen waren so klein, daß von einem Auswaschen abgesehen werden konnte, die noch im Becherglase haftenden Benzidinsulfatkriställchen konnten durch Nachspülen mit einem kleinen Teile des Filtrates völlig auf das Filter gebracht werden. Die beiden Filterscheiben (40 mm Durchmesser) wurden in einen sauberen Erlenmeyerkolben, sowie die Reste des an den Trichterwandungen haftenden Benzidinsulfats, die sich durch Abspülen mit der Spritzflasche, sonst mit Hilfe von etwas Filtrierpapier, in den Kolben bringen lassen, übergeführt. Nachdem man den Kolbeninhalt auf etwa 150 ccm mit Wasser verdünnte, wurde er mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrung