

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 5.

## Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.<sup>1)</sup>

Von Dr. Ernst Erdmann.

Es ist eine merkwürdige Thatsache, dass sich die chemische Wissenschaft und eine auf ihr fussende Industrie verhältnissmässig spät mit der näheren Erforschung und Befriedigung der ästhetischen Bedürfnisse gerade derjenigen Sinne befasst hat, welche wir recht eigentlich unsere „chemischen Sinne“ zu nennen berechtigt sind. Während Wissenschaft und Industrie seit vier Jahrzehnten sich aufs Eifrigste mit der chemischen Constitution und der künstlichen Herstellung solcher Stoffe beschäftigen, welche geeignet sind, unseren Farbensinn zu befriedigen, ist der Geruchs- und Geschmackssinn weit stiefmütterlicher behandelt worden. Es gilt dies sowohl hinsichtlich der physiologischen Erforschung der letztgenannten Sinne, als hinsichtlich der künstlichen Darstellung der zu ihrer Anregung dienenden chemischen Substanzen, selbst wenn es sich nur um eine Reindarstellung aus gegebenen Naturproducten handelt. Weit verbreitet und tief eingewurzelt ist noch jetzt die Meinung, man dürfe diesen Sinnen nichts anderes bieten als möglichst unveränderte Naturproducte. Eine allmähliche Änderung dieser Anschauung ist wesentlich abhängig von dem Fortschritt chemischer Erkenntniss.

Die Industrie der Riechstoffe hat in der That mit der zunehmenden theoretischen Erforschung der in Betracht kommenden Substanzen begonnen, sich immer kräftiger in Deutschland, — vornehmlich in Sachsen und Braunschweig — zu entwickeln und neben den älteren Schwestern von der angewandten organischen Chemie, der Farbenchemie, der Industrie pharmaceutischer Präparate u. s. w., eine immer bedeutsamere Rolle zu spielen.

Der Versuch, einigen Gedanken über Wesen und Wirkung der Riechstoffe Ausdruck zu geben, dürfte daher zeitgemäss sein, und eine systematische Eintheilung der einheitlichen Riechstoffe sowie ein kurzer Abriss der wichtigsten unter ihnen, mit Be-

rücksichtigung ihres natürlichen Vorkommens in den ätherischen Ölen und Gewürzen wird ebenso wie ein Hinweis auf die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser Stoffe Denen nicht unerwünscht sein, welche eine gedrängte Übersicht über das umfangreiche Gebiet erlangen wollen, ohne Zeit zu haben für ein eingehendes Studium der einschlägigen Litteratur<sup>2)</sup>.

Legen wir uns die Frage vor: Was ist ein Riechstoff? so werden wir darunter im weiteren Sinne jede Substanz verstehen, welche auch durch den Geruchssinn wahrnehmbar ist; im engeren nur eine wohlriechende Substanz, eine solche, welche ein gewisses Behagen bei ihrer Geruchswahrnehmung hervorzurufen vermag<sup>3)</sup>. Die Empfindlichkeit des menschlichen Geruchssinnes sowohl wie die Vorliebe für bestimmte Gerüche ist freilich individuell recht verschieden. Ob der Geruchssinn des weiblichen Geschlechtes im Durchschnitt feiner oder weniger fein ausgebildet ist als derjenige des männlichen, ist durch exacte Versuche bisher nicht entschieden. Ich neige auf Grund von Einzelbeobachtungen der Meinung des Engländers Sawer zu, die er in der Einleitung seiner vorzüglichen „Odorographia“<sup>4)</sup> ausspricht, dass der weibliche Geruchssinn im Allgemeinen weniger fein ist. Dafür scheint mir auch die weitverbreitete Vorliebe der Frauen für starke, aufdringliche Gerüche zu sprechen, wie Moschus, Ambra, Patchouli.

Die Prüfung der weiteren Frage: „Wie kommt die Geruchswirkung zu Stande?“ erfordert zunächst eine kurze Betrachtung der anatomischen Verhältnisse des betr. Sinnesorgans, der Nase. Die Nasenhöhle ist mit einer Schleimhaut (membrana pituitaria narium) ausgekleidet, welche an den hinteren Nasenöffnungen, den Choanen, in die Rachenschleimhaut übergeht. Der oberste Theil der Nasenscheidewand und die oberen Nasen-

<sup>2)</sup> Von den neuesten litterarischen Erscheinungen auf diesem Gebiet sei hier besonders genannt das grossangelegte, viel Material umfassende Werk „Die ätherischen Öle“ von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Berlin 1899.

<sup>3)</sup> Vgl. Klimont, „Die synthetischen und isolirten Aromatica“, Leipzig 1899, S. 5.

<sup>4)</sup> Odorographia, a natural history of raw materials and drugs, used in the perfume-industry. London 1892.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Bezirksverein Sachsen-Anhalt am 10. December 1899.

muscheln bilden die sog. Geruchsregion (regio olfactoria), in welcher sich die Endäste des Riechnerven (nervus olfactorius) verzweigen. Die Schleimhaut ist hier dicker und wird überzogen von einer Lage Zellen, welche theils gewöhnliche Cylinderzellen, theils aber sog. „Riechzellen“ sind, die auf der einen Seite mit feinen Fasern des Riechnerven in Verbindung stehen. Diese regio olfactoria, dem Volumen nach etwa  $\frac{1}{5}$  der ganzen Nasenhöhle betragend, ist es also, welche die Geruchsempfindungen vermittelt. Um letztere auszulösen, dazu muss jeder Riechstoff eine fundamentale Eigenschaft haben, zu deren Feststellung wir durch die einfachen Beobachtungen gelangen, dass ein im Gefäss verschlossener Riechstoff nicht riecht, sowie dass jeder an der Luft liegende Riechstoff allmählich an Gewicht abnimmt. Wir folgern hieraus, dass die Geruchsempfindung nicht wie der Gehör- und Gesichtssinn durch Wellenbewegungen der Luft oder des Äthers ausgelöst wird, sondern durch unmittelbare Berührung von gasförmigem Riechstoff mit der Zellsubstanz der Riechzellen. Wie sich hieraus ergibt, ist die fundamentalste Eigenschaft, welche eine Substanz als Riechstoff besitzen muss, die der Flüchtigkeit. Eine Substanz, welche einen Einfluss auf den Geruchsnerven hervorbringen soll, muss unbedingt flüchtig sein, damit die Molecüle im Gaszustande in die regio olfactoria gelangen können. Da die Eigenschaft der Flüchtigkeit durch eine grosse Anzahl von Atomen, welche das Molecül beschweren, beeinträchtigt wird, so finden wir als Riechstoffe verhältnissmässig einfach constituirte chemische Verbindungen, ganz im Gegensatz zu den organischen Farbstoffen, welche eine grosse Anhäufung von Atomen im Molecül erfordern und zu deren Aufbau salzbildende Gruppen basischer und saurer Art, wie sie der Stickstoff und der Schwefel liefern, vielfacher Anwendung fähig sind.

Wer sich über die Grundlage des Zustandekommens der Geruchsempfindung, welche in der Einwirkung materieller flüchtiger Molecüle auf die Geruchsregion besteht, klar ist, für den müssen die höchst phantastischen und unglücklichen Vorstellungen, die sich in Büchern, welche über Gerüche handeln, vorfinden, hinfällig werden. Ich meine den Vergleich von Gerüchen mit musikalischen Tönen. In einem recht verbreiteten Buche, Hirzel's Toilettenchemie<sup>5)</sup>, ebenso bei Piesse (Histoire des parfums)<sup>6)</sup> ist dieser Vergleich bis zur Aufstellung

einer Tonleiter der Gerüche ausgeführt: in dieser Tonleiter stellt Patchouli das tiefe C des Basses dar, während der Discant vom D des Veilchengeruches hinaufgeht bis zum 7fach gestrichenen Zibeth-F. Es wird allen Ernstes Anleitung gegeben, wie Mischungen von Parfums zusammengestellt werden sollen unter Benutzung dieser Tonleiter und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Harmonielehre, also z. B. ein Parfum nach dem Dreiklang in F-dur, mit Moschus als Tonica u. s. w. Dies ist nichts anderes als ein geistreicher Unsinn; Gerüche zu einer Tonleiter zusammenzustellen, ist paradox: verschiedene Gerüche sind qualitativ verschieden, ohne sich zu einander in ein quantitativ messbares Verhältniss setzen zu lassen.

Wenn wir festhalten, dass die Geruchsempfindung auf einer directen Reizung der regio olfactoria durch die Molecüle des Riechstoffes beruht, so könnten wir zunächst zu der Vorstellung gelangen, dass dieser Reiz ein einfach mechanischer sei. So ist Jaeger<sup>7)</sup> der Ansicht, dass es sich beim Riechen und Schmecken nicht um chemische Processe handle, sondern um kinetische Vorgänge, um Molecularbewegungen, bei denen die Stossintervalle, die Stossstärke und die Stossdauer verschieden wären. Ein Hauptgrund, weshalb ich der Hypothese, dass die Geruchsempfindung durch mechanischen Reiz entstehe, nicht beipflichten kann, ist der, weil dann nicht einzusehen ist, warum nicht alle Gas molecüle riechen. Der erste Satz, zu dem wir gelangten: „Ein Riechstoff muss flüchtig sein“, lässt sich bekanntlich nicht umkehren: eine flüchtige Substanz ist deswegen noch kein Riechstoff. Viele Gase und Dämpfe — Luft, Kohlensäure, Wasserdampf — sind im reinen Zustande geruchlos. Dies wäre ganz unverständlich, wenn das Riechen auf mechanischer Reizung beruhte, wie die Gefühlsempfindung unserer Hautnerven, welche auf den Stoss jedes festen Körpers, auf den Widerstand jeder Flüssigkeit, auf den Wind und Hauch jeder Luftart reagiren. Ich halte hiernach die Annahme fast für zwingend, dass es chemische Reactionen sind, welche die Geruchsempfindung auflösen. In dieser Anschauung wird man ganz besonders bestärkt, wenn man das chemische Verhalten und die chemische Constitution derjenigen Substanzen, welche in hervorragendem Maasse Riechstoffe sind, näher betrachtet. Es sind dies nämlich Substanzen, denen eine grosse chemische Reactionsfähigkeit zukommt, wie die Klasse der Aldehyde, und solche, bei denen infolge

<sup>5)</sup> Vierte Auflage, Leipzig 1892, S. 13 ff.

<sup>6)</sup> Paris 1890, S. 42.

<sup>7)</sup> „Stoffwirkung in Lebewesen“. Leipzig 1892, S. 90 und 107.

ungesättigter Valenzen die Möglichkeit einer Anlagerung gegeben ist. In der That muss bei näherer Betrachtung der Constitutionen reiner Riechstoffe das Vorherrschen der doppelten Bindungen unter den Kohlenstoffatomen in hohem Maasse auffallen, — ich erinnere an die vielen der Terpenreihe angehörenden Riechstoffe, — bei anderen Gruppen, wie bei den Ketonen und Säureestern, ist es der doppelt gebundene Sauerstoff, welcher diese Verbindungen zur Anlagerung befähigt, wie aus der Saytzev'schen Reaction bekannt ist.

Der zweite Satz, zu dem wir auf Grund dieser Betrachtungen gelangen, würde demnach lauten: Geruchsempfindung beruht auf chemischer Reaction, und eine zweite Bedingung, um einen Riecheffect hervorzubringen, ist ausser der Flüchtigkeit der Substanz ein gewisses Maass chemischer Reactionsfähigkeit. Ein markantes Beispiel für diesen Satz scheint mir unter den ganz einfach constituirten Gasen der Sauerstoff zu bilden. Als inactiver Sauerstoff geruchlos, gewinnt er durch Activirung als Ozon die Fähigkeit zu riechen. Ich möchte auch nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass Verbindungen von Riechstoffen mit Eiweisssubstanzen, zu welchen das Protoplasma der Zellen ja ebenfalls gehört, hergestellt sind. Die Einwirkung von Aldehyden auf Proteinsubstanzen ist Gegenstand einer neueren Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken<sup>8)</sup>.

Bei der Geruchsempfindung haben wir nun zweierlei zu unterscheiden a) die Qualität, b) die Intensität des Geruches.

Die Qualität der Geruchsempfindung besteht in einem bestimmten subjectiven Nervenreiz, den wir kein Mittel haben, objectiv darzustellen. Er ist allein abhängig von der chemischen Constitution der Substanz, welche auf den Geruchsnerven wirkt. Ähnliche Constitution bedingt ähnlichen oder doch verwandten Geruch. Wenn Hirzel durch die Äusserung: Bittermandelöl, Heliotrop, Vanille bildeten „Geruchsoctaven“ eine ähnliche, mit einander harmonirende Wirkung dieser Riechstoffe ausdrücken will, so liegt der Grund dieser Übereinstimmung in der chemischen Constitution, denn das riechende Princip der drei genannten Stoffe ist jedesmal ein Aldehyd. Allerdings muss hier bemerkt werden, dass auch verschieden constituirte Substanzen ausserordentlich ähnliche Geruchsempfindungen auslösen können, z. B. Nitrobenzol und Bittermandelöl, oder Bornylacetat und Trichlorisobutylalkohol. Eine Erklärung

für solche seltenen Fälle von Übereinstimmung kennen wir nicht, nur Analoga bei den Geschmacksempfindungen, wo z. B. sehr verschieden constituirte Verbindungen die Empfindung des Süssen auslösen.

Auf die Hauptabtheilungen, in welche sich die chemisch reinen Riechstoffe ihrer chemischen Constitution und auch ihrem Geruchscharakter entsprechend eintheilen lassen, komme ich gleich zurück; vorher möchte ich noch eine kurze Betrachtung dem widmen, was unter Intensität des Geruches zu verstehen ist.

Die Intensität eines Riechstoffes ist, als eine der Substanz eigenthümliche Eigenschaft, zunächst ebenfalls abhängig von der chemischen Constitution. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die eigentlichen Riechstoffe einer sehr grossen Vertheilung fähig sind; allerdings wird auch auf diesem Gebiete viel phantasirt und manche übertriebene Vorstellungen müssen auf ein richtiges Maass zurückgeführt werden. Wirklich glaubwürdige und nach wissenschaftlicher Methode ermittelte Werthe, die sich auf die Intensität der Riechstoffe beziehen, rühren von Valentin<sup>9)</sup>, sowie von E. Fischer und Penzoldt<sup>10)</sup> her. Nach Ersterem sind durch den Geruch zu erkennen  $\frac{1}{600}$  mg Brom,  $\frac{1}{5000}$  mg Schwefelwasserstoff,  $\frac{1}{20000}$  mg Rosenöl. In sehr viel kleineren Mengen noch ist das Chlorphenol und das Mercaptan im Stande, den Riechnerv zu erregen. Nach den Versuchen von Fischer und Penzoldt genügen bei Chlorphenol der 4 600 000. Theil eines mg zur sicheren Erkennung und bei Mercaptan der 460 000 000. Theil eines mg. Ich möchte die nach dem Vorgang von Valentin und von Fischer erhaltenen Werthe, welche angeben, auf welches Volum der Dampf eines Riechstoffes mit Luft verdünnt werden kann, um eben noch Geruchsempfindung hervorzurufen, die spezifische Intensität des Riechstoffes nennen. Die Bestimmung dieser Constanten ist freilich abhängig von der subjectiven Empfindlichkeit des Prüfenden, und verschiedene Beobachter werden, um zu vergleichbaren Werthen zu gelangen, vorerst ihre „persönliche Gleichung“ in Bezug auf Geruchsempfindlichkeit feststellen müssen.

Für einen und denselben Stoff wird nun die Intensität der Empfindung wachsen, je weniger sein Dampf mit Luft verdünnt wird, d. h. je mehr Molecüle in der Zeiteinheit in die regio olfactoria gelangen; wir werden innerhalb gewisser Grenzen die Intensität dem Partialdruck des Dampfes proportional

<sup>8)</sup> P. A. F. 11060 IV/12<sup>b</sup> vom 1. VIII. 1898.

<sup>9)</sup> Lehrb. der Physiologie 1848, 2, 279.

<sup>10)</sup> Liebig's Annalen **239**, 131.

setzen können. Für die mit Dampf gesättigte Luft kommen wir dann zu dem Begriff einer Maximalintensität, einer Grösse, die sich für eine gegebene Temperatur aus der specif. Intensität berechnen liesse, sobald man die Tension des Riechstoffes kennt. Leider sind uns die den Riechstoffen zukommenden Werthe der Dampfspannung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen noch ganz unbekannt, obwohl solche Bestimmungen für die physiologische Erforschung des Riechens von Bedeutung wären. Wir wissen nicht, ob beispielsweise die Spannkraft des Camphers oder des Moschus bei gewöhnlicher Temperatur sich nach Millimetern Quecksilberdruck bemisst, oder etwa nur nach Zehntelmillimetern Wassersäule.

Ich will hier noch darauf hinweisen, wie eine beschleunigte Verdunstung die Intensität der Geruchsempfindung erhöht, ebenfalls aus dem Grunde, weil dadurch der regio olfactoria mehr wirksame Moleküle in der Zeiteinheit zugeführt werden. Die Fortpflanzung der Riechstoffmoleküle in der Luft durch Diffusion ist nur langsam; die Verdunstung kann aber beschleunigt werden durch erhöhte Temperatur, durch Luftzug oder einen Strom von Gas, ferner durch Vergrösserung der Verdunstungsoberfläche, oder durch Zusatz leichtflüchtiger, indifferenten Lösungsmittel. Die Wirkung der genannten Factoren ist uns aus der Natur und aus der Praxis der Parfumeure bekannt. Wenn nach einem warmen Sommertage die Blumen des Gartens und Feldes am Abend stärker duften, so rührt dies zweifellos hauptsächlich<sup>11)</sup> daher, dass von der noch warmen Erde ein feuchter Luftstrom aufsteigt und in diesem warmen Strom von Luft und Dampf die ätherischen Öle der Blüthen in ganz ähnlicher Weise destillirt werden, wie wir flüchtige Substanzen im Laboratorium mit Wasserdampf abtreiben. Ebenso wird die Verdunstung eines schwer flüchtigen Riechstoffes dadurch beschleunigt, dass man den Stoff in Alkohol löst, dessen starker Verdunstungsstrom die schweren Moleküle des Riechstoffes mitführt. Die hohe Spannkraft der Alkoholdämpfe hat also denselben Effect wie ein Luftzug. Sorgt man dann noch für eine grosse Verdunstungsoberfläche, indem man mittels eines Sprayapparates die Lösung in feine Tröpfchen zerstäubt, so hat man damit die besten Bedingungen geschaffen für eine schnelle Verdunstung und eine intensive Wirkung.

<sup>11)</sup> Andere Gründe dieser bekannten Erscheinung liegen darin, dass einzelne Nachtblumen ihre Kelche erst des Abends öffnen, und dass sich unser Geruchssinn dann besonders empfänglich zeigt, wenn die übrigen Sinne wenig beschäftigt sind.

Sehen wir uns nun die wohlriechenden Substanzen, welche in der Natur eine Rolle spielen, nebst den künstlich hergestellten etwas näher an.

Die wichtigsten einheitlichen Riechstoffe sind von mir tabellarisch zusammengestellt worden (S. 111 u. f.); diese Tabelle macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie will nur das Hauptsächlichste berücksichtigen und dadurch eine allgemeine Übersicht über das Gebiet, soweit es uns bis jetzt bekannt ist, gewähren. Man kann die Riechstoffe nach ihrer chemischen Constitution und ihrem Geruchscharakter in etwa 7 Hauptgruppen einteilen. Diese Gruppen sind, in einer ihrer Bedeutung ungefähr entsprechenden Reihenfolge aufgezählt: 1. Aldehyde, 2. Alkohole und Ester, 3. Ketone, 4. Phenole und Phenoläther, 5. Säuren und Säureanhydride, 6. Stickstoffhaltige Substanzen, 7. Kohlenwasserstoffe.

Die erste und wichtigste Klasse, sowohl hinsichtlich der Intensität und Feinheit ihres Aromas, als auch hinsichtlich ihrer grossen Verbreitung in den ätherischen Ölen sind die Aldehyde. Die niedrigsten Glieder dieser Gruppe, die Aldehyde der Fettreihe, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd finden sich zwar häufig in den Organen der Pflanze und, da sie leicht flüchtig sind, auch in ätherischen Ölen, sie sind jedoch keine eigentlichen Riechstoffe, wenigstens nicht im Sinne wohlriechender Substanzen; sie wirken höchst stechend. Unter den höheren Gliedern mit offener Kette sind hervorzuheben das Citral und Citronellal, beide im Citronenöl vorhanden. Das Citral stellt recht eigentlich das riechende Princip des Citronenöles dar; auch das Lemongrasöl besteht grossentheils aus Citral, eine Frage, die bekanntlich eine wichtige Rolle in dem Jonon- oder Veilchenölprocess der Firma Haarmann & Reimer gegen Fritzsche & Co. in Hamburg gespielt hat, bez. noch spielt. Künstlich lässt sich Citral bereiten durch Oxydation des zugehörigen Alkohols, des Rhodinols (Geraniols) oder auch des Linalools.

Das Furfurol gehört schon zu den cyclischen Aldehyden, es kommt ihm keine grössere Verbreitung in den ätherischen Ölen zu; immerhin ist sein beständiges Vorkommen im Nelkenöl interessant, in welchem es sich leicht nachweisen lässt durch die schöne rothe Färbung, welche Furfurol mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin in Eisessig liefert<sup>12)</sup>.

Von den aromatischen Aldehyden ist der Benzaldehyd, welcher bekanntlich in

<sup>12)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2), 56, 155.

grossen Maassstabe aus Toluol künstlich dargestellt wird, zu bekannt, als dass ich darüber ein Wort zu sagen brauchte. Weniger bekannt ist sein nächstes Homologe, der **Phenylacetaldehyd**. Derselbe hat einen intensiven, angenehmen Hyacinthengeruch und dürfte sich in diesen Blumen vorfinden, wenngleich er bisher nicht in der Natur nachgewiesen worden ist. Er lässt sich bei Anwendung bestimmter Vorsichtsmaassregeln in guter Ausbeute aus Zimmtsäure herstellen<sup>13)</sup>. Leider polymerisirt sich diese Substanz sehr leicht, weit leichter wie Acetaldehyd, so dass die leichtbewegliche Flüssigkeit, welche im Vacuum fast constant bei 88–90° und 15 mm siedet, beim Aufbewahren dickflüssig wird.

Synthetisch lässt sich auch der **Anisaldehyd** herstellen durch Methylieren von p-Oxybenzaldehyd. Gewöhnlich wird er jedoch durch Oxydation von Anethol bereitet. Anisaldehyd besitzt den Geruch des blühenden Weissdorns (*Crataegus oxyacantha*) und kommt in Frankreich unter dem Namen „Aubépine“ in den Handel. Auch in fester Form, nämlich als Natriumbisulfitverbindung, bildet er ein Handelsproduct.

Der **Zimmtaldehyd** ist derjenige Stoff, welcher dem aus den chinesischen Zimtcassiablättern destillirten Cassiaöl Geruch und Geschmack verleiht, und auch im Ceylon-Zimmtöl, welches aus der Rinde des eigentlichen Zimmtbaumes (*Cinnamomum Ceylonicum*) destillirt wird, sind davon 65–75 Proc. enthalten. Synthetisch lässt sich der Zimmtaldehyd aus Benzaldehyd erhalten und von dieser Darstellung macht die Industrie Gebrauch.

**Vanillin**, das riechende Princip der Vanillenschote, der Frucht einer in den tropischen Ländern Amerikas wachsenden Orchidee, ist in der Natur weit verbreitet. Es ist im Perubalsam enthalten und im Benzoëharz, es wurde in einigen Rübenzuckern nachgewiesen und kommt in der Holzsubstanz ziemlich allgemein vor. Die Vanillenschote enthält davon durchschnittlich 2 Proc. Den Bemühungen des unlängst verstorbenen Prof. Ferdinand Tiemann ist bekanntlich nicht nur die Aufklärung der Constitution des Vanillins gelungen, sondern auch seine künstliche Herstellung. Anfangs durch Oxydation des Coniferins erhalten, eines im Cambialsaft der Nadelhölzer enthaltenen Stoffes, wird es jetzt ganz allgemein aus dem Nelkenöle dargestellt. Das in letzterem enthaltene Eugenol wird zunächst in Isoeugenol übergeführt, dieses

wird acetylirt und dann oxydirt. Die künstliche Herstellung des Vanillins ist also kein synthetischer Process, sondern ein Process des Abbaus. Die eigentliche Synthese, d. h. der Aufbau des Vanillins aus einfacheren Benzolabkömmlingen, ist bisher in einer technisch brauchbaren Weise trotz aller auf derartige Verfahren genommenen Patente nicht gelungen und bei dem niedrigen Preise des Nelkenöles und dem Preissturz, den das Vanillin selbst vor zwei Jahren erfahren hat, sind derartige Bestrebungen auch ganz aussichtslos. Der Preis des Vanillins betrug 1876 M. 7000, 1897 M. 120 pro 1 kg und ist seitdem noch weiter gefallen.

Das **Heliotropin** oder **Piperonal** ist dem Vanillin ähnlich constituirt und wird auch in analoger Weise durch Abbau aus dem Piperin, dem Hauptbestandtheil des Pfeffers, billiger aber aus dem Isosafrol gewonnen. Es ist für Heliotropparfüms sehr geschätzt; sein Preis beträgt zur Zeit nur etwa 30 M. pro 1 kg.

Die 2. Hauptgruppe enthält die **Alkohole und Ester**. Da haben wir zuerst in der aliphatischen Reihe diejenigen Substanzen, welche als „Fruchtessenzen“ bezeichnet werden und ausgedehnte Anwendung finden in der Limonade-, Liqueur- und Confiturenfabrikation. Es sind dies hauptsächlich der als „Rumessenz“ bezeichnete Ameisensäureäthylester, der unter dem Namen „Ananasäther“ ein Handelsproduct bildende Buttersäureäthylester und die Amylester der Essigsäure und Isovaleriansäure, welche als „Birnenessenz“ und „Apfelessenz“ im Handel sind. Durch Mischen dieser Ester und Zusätze von Amylalkohol, Chloroform, Salpetersäureäther, Aldehyd lässt sich auch das Aroma anderer Früchte wie der Erdbeeren, der Aprikosen täuschend nachahmen. Ob die Früchte thatsächlich jenen Estern, welche nach ihnen benannt sind, ihr Aroma verdanken, darüber ist nichts bekannt. Nur das **Weinöl**, auch Cognacöl oder Drusenöl genannt, welches man durch Destillation des Weines oder besser der Weinhefe erhält, ist Gegenstand wiederholter Untersuchung gewesen. Liebig hielt dies Öl für den Äthylester der Önanthensäure; die durch Verseifung zu gewinnende Säure stellte sich indessen später als ein Gemenge verschiedener Fettsäuren, hauptsächlich Caprylsäure und Caprinsäure, heraus, welche im Cognacöl mit Äthyl- und Isoamylalkohol verbunden sind. Künstlich wird das Cognacöl dargestellt durch Veresterung der im Cocosfett enthaltenen Säuren.

Auf dem Gebiete der künstlichen Fruchtessenzen ist übrigens ebenso wie auf dem

<sup>13)</sup> H. Erdmann, D.R.P. No. 107 228 und 107 229.

Gesamtgebiet der Herstellung und Mischung von Riechstoffen eine ängstliche Geheimhaltung üblich und manche Arbeit, welche werthvolle Beiträge zu unserer Kenntniss von Naturproducten liefern würde, wird nicht veröffentlicht, um das Gefundene unter dem Schleier des Geheimnisses besser ausnutzen zu können. So soll auch das in hoher Schätzung stehende Aroma der Himbeere Eingeweihten bekannt sein, synthetisch hergestellt und in erheblicher Menge nach Frankreich exportirt werden — zur Fabrication von Bordeauxwein.

Von den ungesättigten Alkoholen hat das **Rhodinol** (Geraniol) viel Interesse gefunden, da es einen wesentlichen Bestandtheil wichtiger ätherischer Öle, wie des Rosenöles und des Geraniumöles bildet. Auch das Citronellöl besteht etwa zur Hälfte aus Rhodinol<sup>14)</sup>. Seine nicht ganz einfache Constitution ist von F. Tiemann und Semmler<sup>15)</sup> festgestellt worden. Das Rhodinol gehört heutzutage zu den eingehend untersuchten Verbindungen und lässt sich auch leicht identificiren, da wir jetzt gut krystallisirende Derivate desselben kennen, wie seine Diphenylurethanverbindung<sup>16)</sup>, das Silbersalz des sauren Phtalsäureester<sup>17)</sup>, den Opian-säureester<sup>18)</sup> des Rhodinols. Indessen sind an diesen Alkohol, welcher 80 Proc. des Rosenöles ausmacht, als Riechstoff anfänglich Erwartungen geknüpft worden, die sich nicht erfüllt haben. Reines Rhodinol ist ein ziemlich fade riechendes, an der Luft sich leicht veränderndes Öl; der süsse Honigeruch des Rosenöles rührt von anderen Stoffen her, welche wir noch nicht kennen.

Wichtiger als Geruchsstoff ist das **Linalool**, ein tertiärer, dem Rhodinol sehr ähnlich constituirter Alkohol, welcher einen maiblumenartigen Geruch besitzt. Er spielt ebenso wie sein mit ausgesprochenem Bergamottgeruch ausgestatteter Essigsäureester, das Linalylacetat, eine bedeutsame Rolle in den ätherischen Ölen und in der Parfumerie. Linalool ist ein Hauptbestandtheil des künstlichen Maiglöckchenextracts oder Extrait's Muguet (neben Ylang-Ylang). In der Natur kommt es in zwei verschiedenen optisch activen Formen vor, gewöhnlich zusammen mit Linalylacetat, wie im Bergamottöl, im Lavendel- und im Orangenblüthenöl.

Unter den cyklischen Verbindungen dieser Gruppe findet sich in der Tabelle zuerst der

**Furfuralkohol** aufgeführt. Derselbe bildet, wie ich feststellen konnte, einen erheblichen Bestandtheil des ätherischen Kaffeeöles. Man erhält letzteres durch Destillation grösserer Mengen gebrannten Kaffees mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillates mit Äther. Fast 50 Proc. des so dargestellten, von organischer Säure befreiten Öles bestehen aus Furfuralkohol, dessen Geruch indessen nur schwach und für den allbekannten Kaffee-geruch nicht von wesentlicher Bedeutung ist; wohl aber kommt dieser Bestandtheil für die physiologische Wirkung des Kaffees in Betracht.

Der Terpenreihe gehören von cyklischen Alkoholen an: das Borneol, Terpeneol, Menthol und Eucalyptol.

**Borneol** ist bekanntlich ein in der Natur weit verbreiteter Campher, dessen Formel zwei Wasserstoffatome mehr aufweist als der gewöhnliche Laurineencampher. Er lässt sich thatsächlich auch durch Reduction des letzteren erhalten. Die beiden Campherarten stehen zu einander in dem Verhältniss eines Alkohols zu einem Keton. — Die Ester des Borneols mit Essigsäure und Valeriansäure sind die Träger des Tannen- und Fichtennadelgeruches unserer Wälder.

Das **Terpeneol**, welches sich künstlich aus Terpinhydrat oder aus Pinen durch Einwirkung von Säuren herstellen lässt, wird wegen seines angenehmen fliederartigen Geruches ebenfalls in der Parfumerie verwandt. Das flüssige Terpeneol, welches wahrscheinlich aus mehreren Isomeren besteht, ist hierzu geeigneter als das einheitliche feste (Schmelzp. 35°), welches weniger fein und weniger intensiv riecht. Letzteres findet sich in der Natur in optisch inactivem und activem Zustande.

Grössere praktische Bedeutung hat das **Menthol**, der bekannte Riechstoff des Pfefferminzöles. Die Pfefferminzöl erzeugenden Länder sind hauptsächlich Amerika (Staat New-York und Michigan), Japan und England (Mitchamdistricte). Die nordamerikanische Production erreichte 1897 einen Höchstbetrag von 114 000 kg, die japanische 1896 einen solchen von 135 000 kg; das englische „Mitchamöl“, dessen Production schätzungsweise auf 9000 kg angegeben wird, gilt im Handel als die feinste Marke. Unter normalen Verhältnissen wird die jährliche Gesamtproduction an Pfefferminzöl auf 175 000 kg geschätzt im Werthe von etwa 2½ Mill. M. Ausser einer Anzahl anderer, weniger wesentlicher Bestandtheile<sup>19)</sup> enthält das Pfeffer-

<sup>14)</sup> Darstellung des Handelsgeraniols daraus nach Schimmel & Co. D.R.P. No. 76 435.

<sup>15)</sup> Berichte **28**, 2132.

<sup>16)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) **53**, 45; **56**, 8.

<sup>17)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **56**, 17.

<sup>18)</sup> Berichte **31**, 358.

<sup>19)</sup> Siehe Power und Kleber, Über die Bestandtheile des amerikanischen Pfefferminzöles, Arch. Pharm. **232**, 639.

minzöl 55 bis 90 Proc. Menthol, zum grössten Theil im freien Zustande, zu einem kleineren im veresterten. Das Menthol findet infolge seiner desinficirenden Eigenschaften arzneiliche Verwendung. Solche hat auch das **Eucalyptol** oder **Cineol**, durch dessen energisch antiseptische Wirkung bei 0,5 Proc. Gehalt bereits die Hefegährung sistirt wird. Infolge dieser Eigenschaft und wegen seines angenehm erfrischenden campherartigen Geruches ist das Eucalyptol besonders beliebt als Zusatz zu Mundwassern und Zahnpulvern. Im chemischen Sinne gehört es genau genommen nicht zur Klasse der Alkohole, sondern zu den Äthern, sein Sauerstoff ist in ätherartiger Weise gebunden. — Das Eucalyptol findet sich zu etwa 60 Proc. in dem afrikanischen Eucalyptusöl, welches aus den Blättern von Eucalyptus globulus in Algier destillirt wird; eine zweite Handelsorte ist das australische Eucalyptusöl, welches in Victoria, in Südastralien und in Queensland in grossen Mengen gewonnen wird.

Als charakteristischen Riechstoff des Perubalsams hat H. Thoms<sup>20)</sup> unlängst einen Alkohol aufgefunden, welchem er die Benennung Peruvial und die Formel  $C_{13}H_{22}O$  ertheilt. Sollte diese Formel sich bestätigen, so wäre die Vermuthung nicht unbegründet, dass jener Alkohol vielleicht in einer näheren Beziehung zu dem Jonon stünde. Dass der Perubalsam, nachdem ihm durch Behandlung mit Ätzalkali alle sauren Bestandtheile entzogen sind, ausser Benzoësäurebenzylester, Zimmtsäurebenzylester und etwas Vanillin noch einen verhältnissmässigniedrigsiedenden, riechenden Bestandtheil enthält, welcher für das Perubalsamöl (sogen. „Cinnamöl“) charakteristisch ist, kann ich aus eigener Untersuchung bestätigen. Die genannten Ester des Benzylalkohols sind in reinem Zustande fast geruchlos. Auch reiner Benzylalkohol riecht nur schwach, während sein Acetat intensiven Fruchtgeruch besitzt. Letztgenannter Ester bildet zusammen mit dem freien Benzylalkohol einen wesentlichen Bestandtheil des Jasminblüthenöles.

Von der dritten Gruppe, den Ketonen, sind am wichtigsten die cyclischen Verbindungen der Terpenreihe. Zu ihnen gehört der gewöhnliche **Campher**, dessen wahrscheinlichste, wenn auch vielumstrittene chemische Formel von J. Bredt<sup>21)</sup> aufgestellt worden ist. Die Gewinnung des Laurineencamphers durch Destillation von Wurzeln, Holz und Zweigen des Campherbaumes (*Cinnamomum Camphora* oder *Laurus Camphora* L.)

mit Wasserdampf findet in Japan an Ort und Stelle statt; ausser Rohcampher wird bei dieser Destillation gleichzeitig Campheröl gewonnen, das Rohmaterial für die Safrol-darstellung.

Hervorzuheben ist sodann aus dieser Gruppe das **Iron** und **Jonon**, Riechstoffe, welche in den letzten Jahren ein ganz besonderes theoretisches und praktisches Interesse gewonnen haben. Iron bildet den von Tiemann und Krüger<sup>22)</sup> isolirten Riechstoff der Veilchenwurzel (*Iris florentina*), während das Jonon eine dem Iron isomere, sehr ähnlich constituirte Verbindung darstellt, deren Herstellung aus Citral und Aceton bekanntlich Tiemann gelungen und der Firma Haarmann & Reimer in Holzminde geschützt ist<sup>23)</sup>. Aus Citral und Aceton bildet sich zunächst Pseudoionon (Formel unter Gruppe III, No. 4). Dieses ungesättigte Keton mit offener Kette geht dann unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure in das cyclische, veilchenartig riechende Jonon über. Obwohl nicht identisch mit der noch unbekannten Verbindung, welche den Geruch der blühenden Veilchen veranlasst, hat dieser sehr charakteristische Riechstoff in der Parfümerie einen ausserordentlichen Erfolg gehabt, der sich ebenbürtig an die Seite stellt der Aufklärung und künstlichen Darstellung des riechenden Principes der Vanillenschote.

Von den **Phenolen** und **Phenoläthern** nenne ich das **Guajacol**, den Träger des Juchtenparfums im Birkentheeröl. Dann das **Anethol**, den Hauptbestandtheil des Anisöles, welchem der Same von Pimpinella Anisum, der namentlich in Russland viel angebaute Anis<sup>24)</sup>, seinen Geruch und Geschmack verdankt. Aus fast reinem Anethol (ca. 90 Proc.) besteht das in China und Tonkin aus den Illicium-Früchten gewonnene Sternanisöl (Badian). In reinem Zustande bildet das Anethol eine weisse, bei 21° schmelzende Krystallmasse. Zur Darstellung von Anisaldehyd dient es als hauptsächlichstes Ausgangsmaterial.

Das weniger zu Parfümeriezwecken als zu Desinfektionszwecken verwandte **Thymol** findet sich vornehmlich im Thymianöl von Thymus vulgaris, während das **Eugenol** dem Nelkenöle, dem ätherischen Öle der Gewürznelken, den gewürzigen Charakter verleiht. Die an der Luft getrockneten Blüten des Nelkenbaumes (*Caryophyllus*

<sup>22)</sup> Berichte **26**, 2679; D.R.P. No. 72 840.

<sup>23)</sup> D.R.P. No. 73 089, No. 75 062, No. 75 120.

<sup>24)</sup> Die russische Ausfuhr an Anis beträgt durchschnittlich 2½ Mill. kg im Werthe von rund 450 000 Rubel.

<sup>20)</sup> Arch. Pharm. **237**, 271.

<sup>21)</sup> Berichte **26**, 3049.

aromaticus L.) gehören zu den ältesten bekannten Gewürzen und das aus ihnen schon im 15. Jahrhundert destillirte Nelkenöl nimmt dementsprechend einen wichtigen Platz unter den ätherischen Ölen ein als Geschmacks- und Geruchsstoff. Der Hauptträger dieser Eigenschaften, das Eugenol, hat in neuerer Zeit eine erhöhte Bedeutung dadurch gewonnen, dass es das beste, ja zur Zeit das einzige Ausgangsmaterial ist für Darstellung des künstlichen Vanillins. Der Preis der Zanzibarnelken ist von M. 310 pro 100 kg im Jahre 1876 auf M. 53 im Jahre 1897 gesunken. Diesem Verhältniss annähernd entsprechend ist auch das Nelkenöl, für welches 1876 noch 24 M. pro kg bezahlt wurden, im Preise gefallen.

Schliesslich sei noch des **Safrols** Erwähnung gethan als eines vielverwandten und billigen Seifenparfums, welches in grossem Maassstabe aus dem Campheröl gewonnen wird.

Dem  $\beta$ -Naphtholmethyläther, sog. **Nerolin**, kommt als Riechstoff nur eine sehr beschränkte Bedeutung zu.

Die 5. Gruppe, welche **Säuren und Säureanhydride** umfasst, enthält nur einen wichtigeren Riechstoff: das **Cumarin**. Dieses Anhydrid der Cumarsäure oder o-Oxyzimmtsäure<sup>25)</sup> verleiht bekanntlich dem Waldmeister (*Asperula odorata*) sein Aroma; es findet sich auch in einer Anzahl anderer Pflanzen, z. B. im Steinklee (*Trifolium melilotus*), in der Grasart *Anthoxanthum odoratum* und in verhältnissmässig grösserer Menge, zu 1½ Proc., in der Frucht von *Dipterix odorata*, der Toncobohne (Tonkabohne). Die Toncoboehnen dienten früher zur Darstellung des Cumarins<sup>26)</sup>. Jetzt aber wird dieser Riechstoff allgemein synthetisch dargestellt, und zwar nach Perkin's<sup>27)</sup> Methode aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Cumarin findet vielfache Anwendung zur Parfumirung von Tabak, ebenso in der Toiletteseifenfabrikation.

Es folgt jetzt eine Gruppe, welche bis vor Kurzem wenig beachtet war, obwohl sie für die Geruch erzeugenden Stoffe ganz entschiedene Bedeutung hat, nämlich die Klasse der **stickstoffhaltigen Riechstoffe**. Sehr wahrscheinlich zählen zu dieser Klasse viele aus der Thierwelt stammende, aber noch nicht näher untersuchte Geruchsstoffe, der Moschusgeruch wie der Geruch des

gebratenen Fleisches. Aber nicht nur die vom Thiere stammenden, auch nicht nur die aus Röstprocessen pflanzlicher Producte, wie z. B. des Kaffees, stammenden Geruchsstoffe gehören hierher, auch sehr zarte Blumendüfte enthalten stickstoffhaltige Bestandtheile. So ist im Orangenblüthenöl<sup>28)</sup> und in geringer Menge im Jasminöl<sup>29)</sup> der **Methylester der Anthranilsäure** als charakteristischer Bestandtheil vorhanden. Der durch Methylierung von Anthranilsäure dargestellte **Anthranilsäuremethylester**<sup>30)</sup> zeichnet sich aus durch einen specifischen Neroligeruch, welcher angenehmer in starker Verdünnung hervortritt. Er eignet sich gut zur Parfumirung von Seifen.

Im Jasminblüthenöl wurde jüngst noch ein zweiter stickstoffhaltiger Riechstoff, das **Indol**, aufgefunden. Dieses zuerst von A. Hesse<sup>31)</sup> in der Pflanzenwelt festgestellte Vorkommen einer Substanz, welche im Stoffwechsel des thierischen Lebens, als Abbauprodukt des Eiweisses bei der Pankreasverdauung auftritt, bildet eine interessante Analogie zu der bereits vorher erfolgten Auffindung eines Pyrrolderivates im Pomeranzenöl aus unreifen Früchten<sup>32)</sup>.

Die letzte Gruppe will ich ganz kurz behandeln. Sie enthält die **Kohlenwasserstoffe**, besonders die wichtigsten Terpene, wie sie von dem eigentlichen Schöpfer der ganzen Terpenchemie, Otto Wallach, isolirt und classificirt worden sind<sup>33)</sup>. Obwohl diese Terpenkohlenwasserstoffe in keinem ätherischen Öle fehlen und oft procentisch den Hauptbestandtheil derselben ausmachen, wird ihnen doch von den Fachleuten ein Werth als Riechstoffe abgesprochen, so dass eine bedeutende Firma<sup>34)</sup> es zu ihrer Specialität gemacht hat, die ätherischen Öle ganz von ihnen zu befreien und terpenfrei in den Handel zu bringen. Wenn ich auch dieser Anschauung nicht ganz beipflichte und meine, dass in Terpenen, wie **Limonen** und **Caryophyllen**, zweifellos ebenfalls Riechstoffe zu sehen sind, so ist doch zuzugeben, dass die terpenfreien Öle einerseits zu manchen Zwecken besser verwendbar

<sup>28)</sup> E. und H. Erdmann, Berichte **32**, 1213; Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. (2) **59**, 350.

<sup>29)</sup> E. Erdmann, Verhandl. der Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte, München 1899; A. Hesse, Berichte **32**, 2616.

<sup>30)</sup> P. A. E. 5945 IV/12<sup>b</sup> vom 21. Mai 1898.

<sup>31)</sup> Berichte **32**, 2611.

<sup>32)</sup> E. und H. Erdmann, Berichte **32**, 1217.

<sup>33)</sup> Eine Übersicht über Terpene und Campher gab Wallach selbst durch einen Vortrag in der deutschen chemischen Gesellschaft (Ber. **24**, 1525); siehe ferner F. Heusler, Die Terpene, Braunschweig 1896.

<sup>34)</sup> Heinr. Haensel in Pirna.

<sup>25)</sup> Fittig, Zeitschr. f. Chem. N. F. 1868, 595. Ann. **153**, 360.

<sup>26)</sup> Wöhler, Ann. **98**, 66.

<sup>27)</sup> W. H. Perkin, Chem. Soc. J. **6**, 53; Ann. **147**, 230; Berichte **8**, 1599.



sind, weil sie sich leichter in verdünntem Alkohol lösen und dass andererseits die sauerstoffhaltigen (und zuweilen auch stickstoffhaltigen) Substanzen es sind, welche den ätherischen Ölen recht eigentlich ihr charakteristisches Gepräge verleihen.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Riechstoffe bilden in Mischung mit einander und mit einer Anzahl anderer bisher nicht isolirter und als chemische Individuen erkannter Bestandtheile die natürlichen ätherischen Öle. Man versteht darunter alle direct aus Blüten, Blättern, Früchten oder anderen Pflanzentheilen gewonnenen flüchtigen Öle. Sie werden in der Regel dargestellt durch Abtreiben der nöthigenfalls vorher zerkleinerten Pflanzentheile mit Wasserdampf. Die natürlich vorkommenden Riechstoffe sind kaum jemals einheitlicher Natur; am complicirtesten pflegen die aus frischen Blüten erhaltenen Öle zusammengesetzt zu sein, während beim Reifen der Frucht oder auch beim künstlichen Trocknen der Blüten die zartesten, am leichtesten flüchtigen und veränderlichen Gerüche verschwinden.

Zwar bestehen auch die aus unseren Gewürzen gewonnenen ätherischen Öle keines-

wegs nur aus einem einheitlichen Bestandtheil, es lässt sich indessen gewöhnlich ein Stoff angeben, dem das Gewürz hauptsächlich seine Eigenart verdankt, so das Eugenol in den Gewürznelken, der Zimmtaldehyd im Cassiazimmt, das Vanillin in der Vanille, das Citral im Citronenöl. In solchem Falle kann man eine Werthbestimmung des betreffenden Öles mit Fug und Recht auf den analytisch ermittelten Gehalt an dem charakteristischen Bestandtheil basiren. Complicirter liegt die Sache bei den Blütenölen, deren charakteristischer Geruch sich zusammensetzt aus einer grossen Anzahl verschiedener Einzelgerüche, die sich zu einer Gesamtwirkung vereinigen. Unser Sinnesorgan ist nicht nur nicht im Stande, einheitliche Gerüche von Geruchsmischungen zu unterscheiden, sondern es giebt uns auch insofern ein falsches Bild von der quantitativen Zusammensetzung eines Gemenges von Riechstoffen, als Substanzen, welche nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, durch ihre Flüchtigkeit oder durch die hohe specifische Intensität ihres Geruches für den Gesamteindruck von maassgebender Bedeutung sein können.

#### Zusammenstellung der wichtigsten einheitlichen Riechstoffe.

Erste Gruppe: Aldehyde.

No. 1 bis 2 ungesättigt, mit offener Kette;

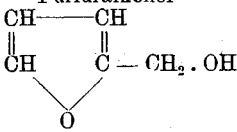
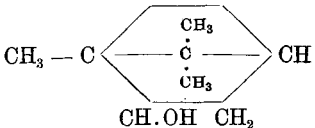
No. 3 cyclisch;

No. 4 bis 11 cyclisch, Benzolreihe.

No.	Bezeichnung	Constitutionsformel	Natürliches Vorkommen
1.	Citral	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Citronenöl, Lemongrasöl.
2.	Citronellal (Citronellon)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Citronellaöl, Citronenöl, Eucalyptus maculata.
3.	Furfurol	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\    \quad    \\ \text{CH} \quad \text{C} - \text{CH O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Nelkenöl.
4.	Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH O}$	Bittermandelöl, Kirsch- lorbeeröl.
5.	Phenylacetaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH O}$	
6.	Zimmtaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH O}$	Cassiaöl, Zimmtöl.
7.	Cuminaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7^{(4)} \cdot \text{CH O}^{(1)}$	Römisch-Kümmelöl.
8.	Salicylaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O H}^{(2)} \cdot \text{CH O}^{(1)}$	Spiräaöl, Crepis foetida.
9.	Anisaldehyd (Aubépine)	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O CH}_3^{(2)} \cdot \text{CH O}^{(1)}$	
10.	Vanillin	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O H}^{(4)} \cdot \text{O CH}_3^{(3)} \cdot \text{CH O}^{(1)}$	Vanille, Benzoë, Peru- balsam, Rübenzucker.
11.	Heliotropin (Piperonal)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O}^{(4)} \text{CH}_2 \text{O}^{(3)} \cdot \text{CH O}^{(1)}$	Spiräaöl.

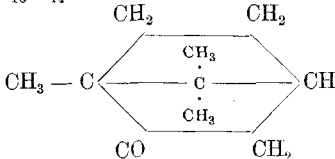
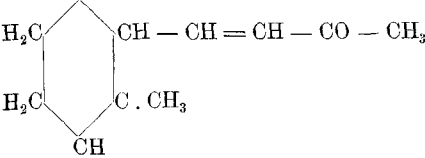
## Zweite Gruppe: Alkohole und Ester.

No. 1 bis 4 gesättigt, mit offener Kette;  
 No. 5 bis 7 ungesättigt, mit offener Kette;  
 No. 8 cyclisch;  
 No. 9 bis 13 cyclisch, Terpenreihe;  
 No. 14 bis 15 cyclisch, Benzolreihe.

No.	Bezeichnung und Formel	Gebunden an	Natürliches Vorkommen
1.	Methylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	Benzoësäure (Niobe-Öl) Salicylsäure (Wintergrünöl)	Nelkenöl. Gaultheria procumbens, Betula lenta.
2.	Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Ameisensäure (Rumessenz) Essigsäure (Essigäther) Buttersäure (Ananasäther) Isovaleriansäure (Apfelöl) Pelargonsäure (künstl. Cognac-Essenz)	{ Weinessig, Cognac, Magnolia fuscata(?).
3.	Isobutylalkohol $\text{CH}_3 > \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Isobuttersäure Angelicasäure	Kartoffelfuselöl. Römisches Kamillenöl.
4.	Isoamylalkohol $\text{CH}_3 > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Essigsäure (Birnenessenz) Isovaleriansäure (Apfelessenz) Caprylsäure } Drusenöl od. Caprinsäure } Ananthäther	Kartoffelfuselöl. Pfefferminzöl. Cognacöl.
5.	Rhodinol (Geraniol) $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Essigsäure	Rosenöl, Geraniumöl, Citronella-, Lemongrasöl, Neroliöl.
6.	Linalool $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{CH} = \text{CH}_2$	Essigsäure	Linaloöl-, Bergamott-, Lavendelöl, Neroli, Jasmin. Bergamottöl, Neroli.
7.	Citronellol $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	—	Rosenöl, Citronellöl.
8.	Furfuralkohol 	—	Kaffeeöl
9.	Borneol $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$ 	Essigsäure Isovaleriansäure	Borneocampher. Ngai-Campher, Rosmarinöl, Fichtennadelöl, Baldrian-, Kessoöl.
10.	Terpineol $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$	—	Cajeputöl, Cardamomenöl.
11.	Menthol $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$	—	Pfefferminzöl.
12.	Eucalyptol (Cineol) $\text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \text{O}$	—	Wurmsamenöl. Eucalyptusöl.
13.	Peruvial $\text{C}_{13}\text{H}_{22} \text{O}$	—	Perubalsam.
14.	Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Essigsäure Benzoësäure	Jasminblüthenöl. Jasminblüthenöl. Perubalsam.
15.	Zimmtalkohol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Zimmtsäure	Storax

Dritte Gruppe: Ketone.

No. 1 bis 2 gesättigt, mit offener Kette;  
No. 3 bis 4 ungesättigt, mit offener Kette;  
No. 5 bis 12 cyclisch, Terpenreihe.

No.	Bezeichnung	Formel	Natürliches Vorkommen
1.	Methylamylketon	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	Nelkenöl.
2.	Methylnonylketon	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_9\text{H}_{19}$	Rautenöl.
3.	Methylheptenon	$\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	Linalöl-, Lemon-grasöl.
4.	Pseudojonon	$\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	
5.	Carvon	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	Kümmelöl.
6.	Laurineencampher (Camphor).		Campherbaum.
7.	Fenchon	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Fenchelöl, Thujaöl.
8.	Thujon (Tanaceton).	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Thuja-, Rainfarnöl, Absinthöl.
9.	Pulegon	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Poleyöl.
10.	Menthon	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	Pfefferminzöl.
11.	Iron	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$	Iriswurzel (Veilchenwurzel).
12.	Jonon		

Vierte Gruppe: Phenole und Phenoläther.

No. 1—9 Benzolreihe;  
No. 10 Naphtalinreihe.

No.	Bezeichnung	Constitutionsformel.	Natürliches Vorkommen
1.	p-Kresolmethyläther	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3^{(4)} \cdot \text{CH}_3^{(1)}$	Ylang-Ylangöl
2.	Guajacol	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3^{(3)} \cdot \text{OH}^{(1)}$	Birkentheeröl, Buchenholztheer.
3.	Kreosol	$\text{C}_6\text{H}_3^{(3)} \cdot \text{OH}^{(4)} \cdot \text{OCH}_3^{(3)} \cdot \text{CH}_3^{(1)}$	Birkentheeröl.
4.	Anethol	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3^{(4)} \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3^{(1)}$	Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl.
5.	Chavicol	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}^{(4)} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^{(1)}$	Betelöl.
6.	Estragol	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3^{(4)} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^{(1)}$	Estragonöl.
7.	Thymol	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7^{(4)} \cdot \text{OH}^{(3)} \cdot \text{CH}_3^{(1)}$	Thymianöl.
8.	Eugenol	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}^{(4)} \cdot \text{OCH}_3^{(3)} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^{(1)}$	Nelkenöl.
9.	Safrol	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O}^{(4)} \text{CH}_2\text{O}^{(3)} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^{(1)}$	Sassafrasöl, Campheröl.
10.	$\beta$ -Naphtolmethyläther, (Nerolin).	$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OCH}_3$	

Die auf Grund möglichst genauer Erforschung bewerkstelligte Synthese ätherischer Blumenöle, welche seit einiger Zeit auf das Programm deutscher Fabriken gesetzt ist, gehört zu den schwierigsten chemi-

schen Aufgaben. Zweifellos ist es eine Aufgabe, die nur der Chemiker, nicht, wie man früher glaubte, der Parfumeur lösen kann, und wenn auch die im Handel befindlichen synthetischen Orangenblüthen-

## Fünfte Gruppe: Säuren und Säureanhydride.

No. 1—2 ungesättigt, mit offener Kette;

No. 3—5 cyklisch, Benzolreihe.

No.	Bezeichnung	Constitutionsformel	Natürliches Vorkommen
1.	Angelicasäure	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$	Als Ester im Römisch Kamillenöl.
2.	Tiglinsäure	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$	Als Ester im Römisch Kamillen- und Crotonöl.
3.	Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$	Perubalsam, Benzoë, Tolubalsam.
4.	Zimmtsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	Perubalsam, Tolubalsam, Benzoë (Sumatra), Storax.
5.	Cumarin	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} \\ \text{O} \end{array}$	Toncobohnen, Waldmeister.

## Sechste Gruppe: N-haltige Riechstoffe.

No. 1—3 mit offener Kette;

No. 4 cyklisch;

No. 5—12 cyklisch, Benzolreihe.

No.	Bezeichnung	Formel	Natürliches Vorkommen
1.	Trimethylamin	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	Chenopodiumöl.
2.	Blausäure	$\text{CNH}$	Bittermandelöl, Kirsch- lorbeeröl.
3.	Allylsenfö	$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$	Senfö, Meerrettig, Alliaria officinalis.
5.	Pyrrol	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \quad \quad \quad \text{NH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$	Als Derivat im Pom- meranzenöl aus unreifen Früchten.
5.	Indol	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \quad \quad \quad \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Jasminöl.
6.	Phenyllessigsäurenitril (Benzylcyanid)	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	Kressenöl, (Lepidium sativum, Tropaeolum majus).
7.	Mandelsäurenitril	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$	Mandelöl.
8.	Nitrobenzol (Mirbanöl)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
9.	Tonquinol (Moschus Baur)	$\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_3$	
10.	Anthranilsäuremethylester	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2^{(2)} \cdot \text{COOCH}_3^{(1)}$	Neroli, Jasminöl.
11.	Anthranil	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$	
12.	Chinolin	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \quad \quad \quad \text{N} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	

Jasmin- und Ylang-Ylang-Öle noch Manches zu wünschen übrig lassen, so sind doch auf diesem Gebiet allmähliche Fortschritte zu verzeichnen. Woran ein ganz befriedigendes Gelingen derartiger Versuche immer noch scheitert, das ist der Mangel genauester Kenntniss der Zusammensetzung der natürlichen Blumengerüche. Aus demselben Grunde ist auch die Werthbestimmung feiner Blütenöle nach chemischen Methoden vor der Hand noch unausführbar. Es fehlt an der ersten Grundbedingung, vollständiger Kenntniss

aller qualitativen Bestandtheile, welche für die Geruchswirkung in Betracht kommen und von denen die charakteristischsten procentisch oft nur in geringer Menge vorhanden sind. Oder wie sollte z. B. eine chemische Werthbestimmung des Rosenöles wohl erfolgen können, so lange uns die honigsüss riechenden Bestandtheile, welche den eigentlichen Werth dieses Öles als Handelsproduct bedingen, ihrer Natur und ihren chemischen Eigenschaften nach fremd sind? Die chemische Untersuchung kann sich da nur be-

Siebente Gruppe: Kohlenwasserstoffe.

No. 1 —10 cyklisch, Terpenreihe;

No. 11—12 cyklisch, Benzolreihe.

No.	Bezeichnung	Formel	Natürliches Vorkommen
1.	Pinen	$C_{10}H_{16}$	d <sup>1)</sup> : deutsches Terpentinöl, amerikanisches Terpentinöl. l: französisches Terpentinöl.
2.	Camphen	$C_{10}H_{16}$	d: Ingwer-, Spiköl, l: Citronell-, Baldrianöl.
3.	Fenchon	$C_{10}H_{16}$	Französisches Terpentinöl (?).
4.	Limonen	$C_{10}H_{16}$	d: Pommeranzenschalenöl, Citronen-, Bergamottöl. l: Edeltannenöl; i (Dipenten): Campheröl.
5.	Sylvestren	$C_{10}H_{16}$	schwedisches, russisches Terpentinöl.
6.	Phellandren	$C_{10}H_{16}$	d: Wasserfenchelöl, Elemiöl; l: australisches Eucalyptusöl.
7.	Terpinen	$C_{10}H_{16}$	Cardamomenöl.
8.	Terpinolen.	$C_{10}H_{16}$	—
9.	Cadinen	$C_{15}H_{24}$	Oleum cadinum.
10.	Caryophyllen	$C_{15}H_{24}$	Nelkenöl.
11.	Cymol	$C_6H_4 \cdot CH_3$ (4) $\cdot C_3H_7$ (1)	Öl von Cuminum Cyminum, Thymianöl.
12.	Styrol.	$C_6H_5 - CH = CH_2$	Storax.

<sup>1)</sup> d = rechtsdrehend, l = linksdrehend, i = inactiv.

schränken auf den Versuch des Nachweises ganz grober Verfälschungen. Im Übrigen wird ein Urtheil vorläufig dem Geruchssinn selbst überlassen bleiben müssen. Die Prüfung mit Hilfe desselben könnte aber wohl mehr methodisch ausgebildet werden durch sorgfältige Bestimmungen der specifischen Intensität des Geruches natürlicher Öle.

Näher auf das umfangreiche Gebiet der ätherischen Öle einzugehen, liegt nicht im Rahmen dieser Skizze; was über die Zusammensetzung der einzelnen Öle veröffentlicht worden ist, findet sich in den bereits genannten neueren Werken<sup>35)</sup> über diesen Gegenstand zusammengestellt.

Zum Schluss will ich indessen noch hinweisen auf die volkswirtschaftliche Bedeutung der Riechstoffe an der Hand einiger kleiner Tabellen. Tabelle I (S. 116) giebt die Reichsstatistik des deutschen Imports an Gewürzen für die drei letzten Jahre wieder. Die Zahlen der ersten Columne bedeuten Doppelcentner, während die zweite Columne den Einheitspreis pro Doppelcentner enthält. Ich habe hieraus den Werth der deutschen Einfuhr im Durchschnitt der Jahre 1896 und 1897 berechnet und in Tabelle II verzeichnet. Nach diesem Durchschnitt beträgt der Einfuhrwerth für Gewürznelken 336 000 M., für Muskat 1,2 Mill. M., für Vanille 2 Mill. M. u. s. w., im Ganzen für alle Gewürze 20 $\frac{1}{2}$  Mill. M. Zieht man auch Tabak, sowie Kaffee und

Thee in Betracht, als Genussmittel, deren physiologische Wirkung sehr wahrscheinlich wesentlich auf den bei den Röstprocessen gebildeten ätherischen Ölen beruht, so gelangt man zu sehr viel höheren Zahlen; denn Deutschland zahlt allein für Kaffee durchschnittlich im Jahre etwa 192 Mill. M.

In der dritten Tabelle endlich findet sich der Werth der deutschen Einfuhr und Ausfuhr an ätherischen Ölen und Parfumerien verzeichnet. Er beträgt rund 18 Mill. M.<sup>36)</sup>. Es handelt sich also hier um ganz bedeutende Werthe, so dass sich die Zahlen des deutschen Handels in Gewürzen und Riechstoffen wohl mit dem Werthe der deutschen Ausfuhr an Anilinfarbstoffen, welcher 67 Mill. M. beträgt<sup>37)</sup>, in annähernden Vergleich stellen lassen. Von einigen speciellen Angaben, welche den Welthandel betreffen, füge ich noch hinzu, dass die jährliche Erzeugung von Rosenöl einen Werth von ca. 2 Mill. M. hat, die Verschiffungen an Moschus 5 $\frac{1}{2}$  bis 6 Mill., der Export sicilianischer Essenzen (Bergamott-, Citronen-, Pommeranzennöl) 6 Mill. M. beträgt, während die Pfefferminzölproduction auf ca. 2 $\frac{1}{2}$  Mill. und der Nelkenhandel auf 1,3 Mill. M. geschätzt wird.

<sup>36)</sup> In einigen Posten der Tabelle III stecken auch wohl Waarengattungen, welche nicht als Riechstoffe, sondern als Drogen und pharmaceutische Artikel Verwendung finden; hingegen sind andere hierher gehörige Waarengattungen, wie parfümirte Seife, in dem Nachweise nicht enthalten.

<sup>37)</sup> Im Jahre 1897; ausserdem exportirte Deutschland in demselben Jahre für 12,4 Mill. M. Alizarin, für 11,5 Mill. M. Anilin.

<sup>35)</sup> Siehe namentlich Gildemeister und Hoffmann, „Die ätherischen Öle“, und F. Heusler, „Die Terpene“ (Tabelle).

Tabelle I.  
Einfuhr Deutschlands an Gewürzen.

	1896	Werth	1897	Werth	1898
	dz	pro dz	dz	pro dz	dz
Gewürznelken . . . . .	6 301	47,92	6 971	53,20	5 773
Ingwer . . . . .	2 203	49,00	2 099	48,00	1 912
Cardamomen . . . . .	398	650,00	380	750,00	462
Muskat . . . . .	3 603	316,00	3 955	320,00	3 767
Pfeffer, schwarzer . . . . .	25 521	42,00	26 154	59,00	24 594
Pfeffer, weisser . . . . .	19 185	67,00	20 183	95,00	17 786
Piment . . . . .	12 878	47,00	11 739	54,00	10 752
Safran . . . . .	203	6800,00	201	7400,00	195
Sternanis . . . . .	204	198,00	296	180,00	213
Vanille . . . . .	412	5000,00	389	5100,00	387
Zimmt . . . . .	3 994	153,00	3 457	154,00	4 529
Zimmtcassia . . . . .	7 250	61,00	7 212	70,00	6 679
Anis, Coriander, Fenchel, Kümmel .	33 295	39,21	27 754	36,53	—
Senf, roher . . . . .	45 248	21,86	35 875	26,74	—
Hopfen . . . . .	30 412	257,00	26 739	312,00	—
Gewürze, nicht besonders benannt .	5 608	39,00	6 450	34,90	4 347

Tabelle II.

Werth der deutschen Einfuhr an Gewürzen, an Tabak, Kaffee und Thee.

	1896	1897	Durchschnitt
	1000 M.	1000 M.	1000 M.
Gewürznelken . . . . .	302	371	336
Ingwer . . . . .	108	101	104
Cardamomen . . . . .	259	285	272
Muskat . . . . .	1 139	1 266	1 202
Pfeffer, schwarzer . . . . .	1 072	1 543	1 307
Pfeffer, weisser . . . . .	1 286	1 917	1 601
Piment . . . . .	605	634	620
Safran . . . . .	1 380	1 487	1 434
Sternanis . . . . .	40	53	47
Vanille . . . . .	2 060	1 984	2 022
Zimmt . . . . .	611	532	572
Zimmtcassia . . . . .	442	505	473
Anis, Coriander, Fenchel, Kümmel .	1 306	1 014	1 160
Senf, roher . . . . .	989	959	974
Hopfen . . . . .	7 829	8 334	8 081
Gewürze, nicht besonders benannt .	219	225	222
Summa			20 427
Tabak und Tabakfabrikate . . . .	115 216	110 208	112 712
Kaffee . . . . .	189 651	195 237	192 444
Thee . . . . .	4 473	4 116	4 294

Tabelle III.

Deutsche Einfuhr und Ausfuhr von ätherischen Ölen und Parfumerien im Jahre 1897.

	Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 M.	dz	1000 M.
Ätherische Öle, nicht besonders benannt . . .	3 535	6 376	2 715	2 987
Wachholder-, Rosmarinöl . . . . .	316	103	66	40
Campher . . . . .	13 120	2 624	5 226	1 411
Vanillin . . . . .	20	240	30	459
Wohlriechende Fette . . . . .	411	452	55	66
Wohlriechende Wasser . . . . .	349	33	155	16
Flüssige alkoholhaltige Parfumerien . . . .	388	349	11 011	6 607
Parfumerien, nicht besonders genannt . . .	745	373	3 187	1 275
Äther aller Art, ausser Schwefeläther . . . .	41	5	2 424	218
Alkohol- und ätherhaltige Essenzen . . . .	689	241	1 497	374
Balsam (Peru-, Tolubalsam etc.) . . . . .	1 673	920	859	515
Rohe Erzeugnisse zum Gewerbe- und Medicinal- gebrauch (Moschus, Flieder-, Lavendel-, Lin- denblüthen u. s. w.) . . . . .	70 046	5 954	28 225	4 234
Summa		17 670		18 202