

BERICHT  
VON  
SCHIMMEL & CO.  
AG.  
MILTITZ BZ. LEIPZIG  
ÜBER  
ÄTHERISCHE ÖLE  
RIECHSTOFFE  
USW.



AUSGABE 1944/47

1947

Bericht von Schimmel

PS006183

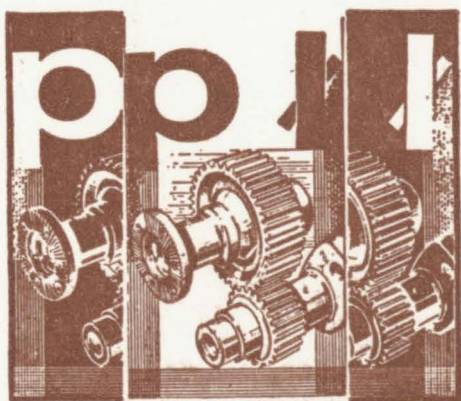
Magazyn BBNŻ



Czyt.

665.5  
28

6183



EXLIBRIS

politechnika łódzka • łódź • biblioteka

BERICHT  
VON  
SCHIMMEL & CO.  
AG.  
MILTITZ BZ. LEIPZIG  
ÜBER  
ÄTHERISCHE ÖLE  
RIECHSTOFFE  
USW.

(Nachdruck nur mit Quellenangabe gestattet)



AUSGABE 1944/47

(Behandelter Zeitabschnitt: 1. Januar 1943 bis 31. Dezember 1944)





# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Nachruf für Dr. Karl Fritzsche . . . . .	Sonderbeilage
Ätherische Öle, Riechstoffe und Drogen . . . . .	5
Originalbeiträge aus unserem wissenschaftlichen Laboratorium:	
Über Autoxydation aromatisch-olefinischer Verbindungen von Leo Schulz und Wilhelm Treibs . . . . .	73
Zur Raumisomerie in der Pinanreihe. — Pinocarvon und die beiden diastereo- meren Pinocarveole von Harry Schmidt . . . . .	79
Zur Raumisomerie in der Pinanreihe. — Konfiguration der stereoisomeren Pinocampeole von Harry Schmidt . . . . .	84
Arzneibücher (Pharmakopöen):	
Finnische Pharmakopöe (Pharmacopoea Fennica VI.) . . . . .	92
Nachruf für Dr. Heinrich Walbaum . . . . .	Sonderbeilage
Alle übrigen in der Zeit vom 1. Januar 1943 bis 31. Dezember 1944 veröffentlichten Beiträge und Arbeiten auf dem Gebiet der ätherischen Öle und Riechstoffe:	
Wirtschaftliches und Statistiken . . . . .	97
Chemisches . . . . .	108
Analytisches . . . . .	109
Botanisches . . . . .	111
Physiologisches . . . . .	114
Pharmakologisches . . . . .	116
Verschiedenes . . . . .	119
Register . . . . .	121

## Im Text gebrauchte Abkürzungen:

d = spezifisches Gewicht.	Erstp. = Erstarrungspunkt.
d <sub>20°</sub> = spez. Gewicht bei 20°, bei Angaben aus unsern Laboratorien stets auf Wasser von 15° bezogen.	Smp. = Schmelzpunkt.
d <sub>4°</sub> <sup>20°</sup> = spez. Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°.	Sdp. = Siedepunkt.
α <sub>D20°</sub> = optisches Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr bei 20° und Natrium- licht.	Zersp. = Zersetzungspunkt.
[α] <sub>D</sub> = spezifisches Drehungsvermögen.	n = normal.
n <sub>D20°</sub> = Brechungsexponent bei 20°.	S. Z. = Säurezahl. E. Z. = Esterzahl.
	V. Z. = Verseifungszahl.
	Actlg. = Acetylierung.
	g = Gramm.
	ccm = Kubikzentimeter.
	mm = Millimeter.

Die Temperaturangaben beziehen sich stets auf Grade Celsius.

Die Alkoholstärken sind, wenn nichts andres bemerkt ist, in Volumprozenten angegeben.



*Dr. Karl Fingert*



Am 25. September 1944 verschied

**Herr Kommerzienrat**

**Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. Karl August Fritzsche,**

Vorsitzer des Aufsichtsrats der Schimmel & Co. AG.,

im 74. Lebensjahr. Geboren am 26. Februar 1871 in Leipzig als Sohn des 1906 verstorbenen Geheimen Kommerzienrats Hermann Traugott Fritzsche, erhielt Karl Fritzsche nach Ablegung der Reifeprüfung auf dem König-Albert-Gymnasium in Leipzig seine kaufmännische Ausbildung vom 1. April 1890 ab zunächst in der Firma, dann im Ausland: in England, Frankreich und Italien. Nachdem er hiernach im Auftrage des väterlichen Unternehmens in den Vereinigten Staaten, auf Ceylon, Java, den Molukken und Neuguinea, in China und Japan tätig gewesen war, wurde er am 1. Januar 1900 Teilhaber der Firma. Seitdem hat er diese bis zu ihrer Umwandlung in eine Familien-AG. im Jahre 1927 zunächst zusammen mit seinem Vater, seinem Onkel Ernst Traugott Fritzsche und später nach deren Tode mit seinem Vetter Hermann Traugott Fritzsche erfolgreich geleitet.

Karl Fritzsche betrachtete es als seine Lebensaufgabe, das elterliche Geschäft, das bereits Ende des vorigen Jahrhunderts einen hohen Stand der Entwicklung erlangt hatte und als eine der bedeutendsten Firmen ihrer Art in der ganzen Welt bekannt war, zu erhalten, zu erweitern und im Sinne der Väter weiter zu führen. Dies ist ihm in jeder Hinsicht gelungen. Sein kaufmännisches Wissen und Können, seine

reiche Erfahrung, die auch von der Wirtschaftskammer, der Reichsbankhauptstelle und den Behörden oft in Anspruch genommen wurde, sein großes Interesse für Kunst und Wissenschaft und sein soziales Empfinden wirkten sich segensreich aus. Als weitblickender Kaufmann führte er sein Geschäft nicht nur in den Zeiten des allgemeinen Wohlstandes, sondern auch in der Krisenzeit zielbewußt und mit fester Hand. Fortschrittliche Bestrebungen innerhalb und außerhalb seines Betriebes unterstützte und förderte er in großzügiger Weise. So lag ihm die Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten, welche die Chemiker der Firma durchführten, sehr am Herzen. Aber nicht nur die Terpenchemie, die wissenschaftliche Grundlage der Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe, sondern auch ernsthafte Arbeiten auf anderen Gebieten, die Forschung auf Universitäten und Hochschulen hatten in ihm einen verständnisvollen und weitherzigen Förderer. Äußere Anerkennung fanden diese Verdienste Karl Fritzsches — er war auch Vorsitzender der Vereinigung der Freunde und Gönner der Universität Leipzig — durch die Ernennung zum Ehrensensator dieser Universität und später, anläßlich des 100jährigen Bestehens der Firma Schimmel & Co. im Jahre 1929, durch die Verleihung der Doktorwürden ehrenhalber von der Universität Leipzig und der Technischen Hochschule Breslau.

Sein besonderes Augenmerk richtete Dr. Fritzsche in weiser Voraussicht auf den Ausbau der wissenschaftlichen Bücherei und auf die Veröffentlichung der wissenschaftlichen Arbeiten der Firma, zu denen vor allem die Werke von Gildemeister und Hoffmann über „Die ätherischen Öle“,



von Karl von Rechenberg über „Einfache und fraktionierte Destillation“ und unsere seit 1877 erscheinenden Berichte gehören. Schrieb Karl Fritzsche doch selbst in den früheren Jahren für die Berichte die einleitenden Aufsätze, die einen umfassenden Überblick und Rückblick über die jeweilige wirtschaftliche und politische Lage im allgemeinen und die Handelsbewegungen auf dem Gebiete der ätherischen Öle im besonderen gaben. Auch die einzelnen Handelsnotizen in den Berichten entstammten der Feder Karl Fritzsches, in denen er seine reichen, auf vielen Reisen in aller Welt gesammelten Erfahrungen zum Nutzen der deutschen Wirtschaft und unseres Industriezweiges im besonderen zum Ausdruck brachte.

Neben der Sorge um das Gedeihen des Unternehmens vergaß Karl Fritzsche keineswegs, die soziale Betreuung seiner Mitarbeiter fortzusetzen, die bereits von den Vätern in großzügiger Weise begonnen worden war. Davon zeugen die in Miltitz von der Firma erbauten, von schönen Gärten umgebenen Wohnhäuser für Angestellte und Arbeiter, die Unterstützungskasse, die Betriebskrankenkasse, das Erholungsheim, das Ruheständlerheim, die Turnhalle, das Freiluftbad, Sportplätze usw. So bleibt uns Dr. Karl Fritzsche als der weitherzige Wohltäter und Menschenfreund, der großzügige Förderer aller fortschrittlichen Bestrebungen und der weltgewandte, königliche Kaufmann in Erinnerung. Das Andenken dieser nicht alltäglichen Persönlichkeit werden wir stets in Ehren halten.

## Ätherische Öle, Riechstoffe und Drogen

**Ambra.** Bei keinem anderen tierischen Riechstoff ist nach W. Arndt<sup>1)</sup> die Zufuhr so ungleichmäßig und vom Zufall abhängig wie bei Ambra. Immerhin kommen von dieser Droge alljährlich Mengen auf den Weltmarkt, deren Wert Beachtung verdient. Haupthandelsplatz für Ambra ist Boston. Die Vereinigten Staaten führten im Jahre 1928 160 lbs. im Werte von 46 297 \$, im Jahre 1929 387 lbs. im Werte von 125 908 \$ und 1935 41 lbs. im Werte von 6029 \$ Ambra ein.

**Ambrettolid.** Aus Aleuritinsäure (1,10,16-Trioxypalmitinsäure) gewann H. Hunsdiecker<sup>2)</sup> die beiden raumisomeren Formen des Hexadecen-8-olids-(16,1) bzw. Isoambrettolids. Die Elaidinform dieses Lactons, eine viskose Flüssigkeit, nahm leicht 1 Mol. Wasserstoff unter Bildung von Hexadecanolid-(16,1) auf.

**Androstenol.** Zwei neue moschusartig riechende Steroide mit deutlich riechender tierischer Note,  $\Delta^{16}$ -Androstenol-(3- $\alpha$ ) und  $\Delta^{16}$ -Androstenol-(3- $\beta$ ), isolierten V. Prelog und L. Ruzicka<sup>3)</sup> aus Schweinetestextrakten.

**Anemonin.** Aus den Preßsäften von zur Blütezeit gesammelten *Ranunculus acer* und *R. bulbosus* gewann G. Schmidt<sup>4)</sup> durch Wasserdampfdestillation und weitere Aufarbeitung Anemonin<sup>5)</sup>. Dieses hatte in Konzentrationen von 1:25 000 eine wachstumshemmende bzw. abtötende Wirkung auf verschiedene grampositive und gramnegative Keime (Flexner A, Staphylokokken, *Bacterium coli*, *thyphi*, *diphtheriae*).

**Anethol.** Bei der Autoxydation des Anethols und verwandter Verbindungen finden, wie L. Schulz und W. Treibs<sup>6)</sup> feststellten, anschließend an den Primärprozeß der Peroxydbildung zwei hauptsächliche Sekundärvorgänge statt: Die oxydative Spaltung in zwei aldehydische Bruchstücke und die Anlagerung dieser Aldehyde (Anisaldehyd und Acetaldehyd) an das Peroxyd zu Glykolmonoestern. Diese wurden ihrerseits durch angeregten Sauerstoff zu Acyloinestern weiter oxydiert. Zugesezte Aldehyde katalysierten die Autoxydationen und beteiligten sich je nach ihrer Menge am zweiten Sekundärprozeß. Daß Verbindungen mit olefinischer Seitenkette wie Anethol den molekularen Sauerstoff katalysatorartig auf Alkohole zu übertragen vermögen, bewies die Autoxydation dieser Verbindung in überschüssigem Benzylalkohol. Hierbei entstand viel Benzaldehyd.

<sup>1)</sup> Riechstoffe. Von W. Arndt. Berlin 1940. Nach freundlichst zugesandtem Sonderdruck. — <sup>2)</sup> Naturw. 30 (1942), 587. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1770. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 61. — <sup>4)</sup> Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102 (1943), 233. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1281. — <sup>5)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 556. — Bericht 1940, 58, 80. — <sup>6)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 377. Siehe auch Seite 73 dieses Berichts.



**Angelicaöl.** Der feldmäßige Anbau der Angelica wurde, wie W. Weiß<sup>1)</sup> mitteilt, bereits im Jahre 1470 im Erzgebirge betrieben. Dieser Anbau, der bis in die Gegenwart Bockau zum Mittelpunkt des obererzgebirgischen Heilpflanzenanbaugebietes werden ließ, erfolgte zunächst zwischen Schneeberg und Schwarzenberg. Bald dehnte er sich weiter aus und reichte in seiner Blütezeit vom Vogtland bis nach Böhmen und Altenberg. Besonders zu nennen sind die Orte Eibenstock, Sosa, Jugel, Neudorf, Crottendorf, Tannenberg, Johanngeorgenstadt, Hundshübel, Stützensgrün, Burkhardtsgrün, Steinheid, Lauter, Friedrichsgrün, Schneeberg. Nach dem Jahre 1767 ging der Handel auf dem Lande zurück, infolgedessen konnten auch der Anbau von Heilpflanzen und die Herstellung von Arzneien aus den Kräutern nicht aufrecht erhalten werden. Nur in Bockau und in einigen Nachbarorten hielt sich der Anbau von Heilpflanzen bis in die Gegenwart.

Über den Anbau der Angelica liegen sehr alte Erfahrungen vor. Im allgemeinen ähneln Standort und Anbau dieser Pflanze denen des Baldrians und des Alants. Die Vermehrung erfolgt teils durch Samen, teils durch Wurzelteilung. Genutzt werden die Pflanzen erst im zweiten oder dritten Jahre. Da der Angelicasamen im Laufe des Winters seine Keimfähigkeit fast vollständig verliert, muß er möglichst bald nach der Reife, also noch im Herbst des Erntejahres oder im August ausgesät werden. Je nach dem Anbauplan werden die jungen Pflanzen bereits im September des gleichen oder erst im Frühjahr des nächsten Jahres auf das Feld verpflanzt. Im zweiten Jahre entsteht dann die verfaserte Wurzel, die wir im Handel finden. Da die Wurzeln sehr tief in den Boden gehen, müssen sie zur Gewinnung mit einem Pflug ausgepflügt oder mit einem „Dorn“ gelockert und mit einem besonderen Grabinstrument (Spieß) oder einem Karst einzeln ausgegraben werden. Häufig schwellen den Wurzelgräbern beim Ausgraben der Wurzeln die Hände an, wenn sie die Wurzeln berühren. Anscheinend enthalten die Ölgänge der Wurzeln in frischem Zustande Stoffe, die hautreizende Eigenschaften besitzen. Den Mittelpunkt des erzgebirgischen Heilpflanzenanbaus bilden heute die Orte Bockau und Sosa. In Sosa finden sich 2 Betriebe, die Angelica anbauen, in Bockau dagegen 33. Diese liefern feldmäßig Angelica und Pfefferminze und gartenmäßig Baldrian, Kümmel, Lavendel und Hamamelis.

**Anthranilsäureester.** Ein in Deutschland geschütztes Lichtschutzmittel<sup>2)</sup> enthält Anthranilsäureverbindungen auf einer Grundlage von Alkohol, Fett, Öl, Paraffin oder dgl. Diese Grundlage wird mit Anthranilsäureestern der Alkohole der bicyclischen Terpengruppe versetzt.

**Apfelwachs.** Zur Untersuchung von Apfelwachsen und deren Aromastoffen verwendete Fr. Villforth<sup>3)</sup> 12 verschiedene Apfelsorten. Die Äpfel wiesen eine äußerlich erkennbare starke Wachsschicht auf, die einen großen Teil der Apfelaromastoffe enthält. Nach verhältnismäßig geringer Lagerzeit in kühlen Räumen wurden die ganzen, vollreifen Früchte eine halbe Stunde in Äther gelegt. Dann wurde der Äther abgegossen und zur weiteren Behandlung von neuen Früchten verwendet. Durch Abdestillieren des Äthers bei etwa 35° erhielt man das Wachs, das aus einem Gemisch von 2 verschiedenen Stoffen, einem weißen, völlig trockenen und mehlartigen Pulver und einem gelblichgefärbten, etwas klebrigen Anteil bestand. Das Gemenge wies einen sehr starken Apfelgeruch auf, der deutlich die Herkunft von den verschiedenen Sorten erkennen ließ.

1) Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 8 (1943), Nr. 85, S. 4. — 2) D. R. P. 720756 vom 24. 5. 1940. Nach Chem.-Ztg. (Chem.-Techn. Übersicht) 68 (1944), 48. — 3) Die Gartenbauwirtschaft 17 (1943), Heft 4.

Das Wachs des roten Gravensteiners enthielt 9,4 %, das von Hensens Gravensteiner 10,7 %, das von Manks Apfel 12,9 % Ester. Die Wachskörper waren in siedendem 96 %igem Alkohol sehr leicht und mit gelber Farbe löslich. Diese Färbung verstärkte sich erheblich beim Neutralisieren. Beim Erkalten der alkoholischen Wachslösung bildete sich ein starker Niederschlag. Zum Unterschied von Pflaumenwachsen<sup>1)</sup> ergaben die Apfelwachse eine positive Reaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure nach Liebermann und Salkowski. Es trat eine tiefviolette Färbung auf, die nach Zugabe von einem Tropfen Wasser sofort wieder verging. Diese Reaktion erfolgte nur im Originalwachs, nicht nach Abtrennung des verseifbaren Anteils. Beim Überschichten einer Lösung von Apfelwachs in Chloroform mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring, während die Chloroformschicht gelb wurde. Der unverseifbare Anteil im Wachs der Champagnerrenette betrug 23,45 % und im Wachs vom Ontarioapfel 21,56 %. Die aus dem Unverseifbaren isolierten Kohlenwasserstoffe (Paraffine) hatten den Schmelzpunkt 63 bis 64° (Oktacosan  $C_{28}H_{58}$  bzw. Nonacosan  $C_{29}H_{60}$ ). Diese Kohlenwasserstoffe waren also denen aus dem unverseifbaren Anteil des Pflaumenwachses<sup>1)</sup> sehr ähnlich. Der Paraffinanteil betrug beim Ontarioapfel 54 % des Unverseifbaren bzw. 11,7 % des Originalwachses, bei der Champagnerrenette 63 % des Unverseifbaren bzw. 14,8 % des Originalwachses. Während die Pflaumenwachse zwischen 50 und 60° schmolzen, lagen die Schmelzpunkte der Apfelwachse über 200°. Alle von den Äpfeln erhaltenen wachsartigen Stoffe waren sehr empfindlich gegen Licht- und Lußeinfluß. Niedrigschmelzende Kohlenwasserstoffe (Paraffine) bildeten etwa 13 % des Gesamtwachses. Durch Umlösen der Wachse in Alkohol konnten die verseifbaren Bestandteile von den unverseifbaren Stoffen getrennt werden. Letztere kristallisierten in charakteristischen langen, meist gebogenen Nadeln.

**Apiol.** Nach subkutaner Injektion von Apiol trat nach R. Marri<sup>2)</sup> beim Meerschweinchen und bei der Maus, nach peroraler Gabe auch bei der Ratte, Bewegungslosigkeit durch Lähmung der hinteren Gliedmaßen ein. Die Lähmung dehnte sich mitunter weiter aus und war von klonischen Krämpfen und Zittern begleitet. Man fand fettige Degeneration der Leber und Nephritis. Bei der Maus betrug die kleinste tödliche Dosis subkutan 0,1 g pro 100 g Körpergewicht. Perorale oder subkutane kleine Apioldosen steigerten bei der Ratte die Diurese. Große Gaben verminderten sie.

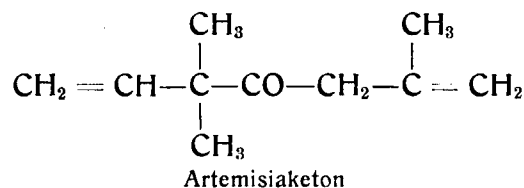
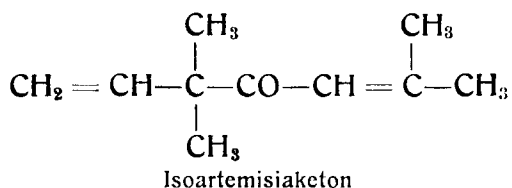
**Arnicaöl.** Das durch Wasserdampf gewonnene ätherische Öl der *Arnica montana* wirkt, wie H. von Czetsch-Lindenwald<sup>3)</sup> angibt, weder als solches noch in Verdünnung hautreizend. Möglicherweise wird eine hautreizende Wirkung des Öls bei der Berührung mit Luft oder bei der Destillation aufgehoben.

**Artemisiaketon.** Durch Einwirkung von Dimethylvinylacetylchlorid auf Isobutylen suchten J. Colonge und P. Dumont<sup>4)</sup> Isoartemisiaketon, eine neben Artemisiaketon im Öl von *Artemisia annua* vorkommende Verbindung, zu gewinnen. Statt dessen wurde Artemisiaketon in geringer Menge neben größeren Mengen eines isomeren Ketons, das der Cyclohexanreihe anzugehören schien, erhalten. Wahrscheinlich handelte es sich um Tetramethyl-1,1,4,4-cyclohexen-2-on-(5) (Semicarbazon, Smp. 230° unter Entwicklung eines veilchenartigen Geruchs). Dimethylacetylchlorid reagierte mit Isobutylen

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 53 dieses Berichts. — <sup>2)</sup> Arch. Ital. Sci. farmacol. 8 (1939), 242. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 562. — <sup>3)</sup> Süddtsch. Apotheker-Ztg. 81 (1941), 555. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1026. — <sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. V. 11 (1944), 125.



unter Bildung von Dihydroisoartemisiaketon (Ausbeute 57 % d. Th.). Das aus diesem Keton durch Hydrieren gewonnene Tetrahydroartemisiaketon war identisch mit dem von Ruzicka, Reichstein und Pulver synthetisch gewonnenen Präparat.



**Ascaridol.** Endoperoxyde vom Typus des Ascaridols gewinnt man nach G. Schenck und K. Ziegler<sup>1)</sup> durch Behandeln einer Lösung von  $\alpha$ -Terpinen in Alkohol oder Isopropylalkohol mit Sauerstoff in Gegenwart von Sonnenlicht oder anderen aktiven Strahlen und von Stoffen, welche die Sauerstoffaufnahme begünstigen. Solche Stoffe sind Eosin oder ähnliche Farbstoffe, wie Chlorophyll, Erythrosin und Pseudoisocyanin, die in eine Leukoverbindung übergehen können. Die Umsetzung erfolgt in sehr verdünnten Lösungen (1:200) oder bei höherer Konzentration in Gegenwart von Stoffen wie Toluol oder Xylol, welche die Bildung polymerer Peroxyde verhindern. Die Ausbeuten an Endoperoxyd betragen 27 bis 45 %.

Schenck<sup>2)</sup> nimmt an, daß Ascaridol auch in der belichteten Pflanze (*Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum*) in ähnlicher Weise entsteht:  $\alpha$ -Terpinen und Sauerstoff bilden nach Art einer Diensynthese Ascaridol unter der photosensibilisierenden Wirkung des fluoreszierenden Chlorophylls. Voraussetzung ist, daß  $\alpha$ -Terpinen während der Reaktion in großer Verdünnung vorliegt. Dabei tritt die Bildung des monomeren Peroxyds Ascaridol gegenüber der polymerisierenden Autoxydation stark in den Vordergrund.

**Azulen.** Pl. A. Plattner und H. Roniger<sup>3)</sup> stellten aus 4,8-Dimethylazulen-6-carbonsäureester das 4,8-Dimethyl-6-isopropylazulen dar. Dieses ist auf Grund seines sichtbaren Adsorptionsspektrums in die erste Gruppe der Alkylazulene<sup>4)</sup> einzureihen. Es weist die am meisten gegen Rot spielende Farbe auf.

Wagner und Mitarbeiter<sup>5)</sup> führten, ausgehend vom 2,4-Dimethylacetophenon die Synthese des 1,6,8-Trimethylazulens durch. Das genannte Azulen wurde über 1,5,7-Trimethylindan durch Anlagerung von Diazoessigester, Verseifung und Dehydrierung erhalten.

Mit der Ringerweiterung bei der Umsetzung von Aminomethylhexahydroindanen mit salpetriger Säure und ihrer Bedeutung für die Azulensynthese befaßte sich H. Arnold<sup>6)</sup>.

Bei den Azulenen besteht nach Th. Wagner-Jauregg und Hippchen<sup>7)</sup> bezüglich Lichtabsorption kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Methyl- und dem entsprechenden Isopropylsubstitutionsprodukt. Beim 1,2-Dimethylazulen liegen die Verhältnisse anders. Die Lage der Absorptionsmaxima mehrfach substituierter Azulene steht nicht immer in einer einfachen Beziehung zu denjenigen von geringer substituierten Azulen. Gelegentlich ist mit unerwarteten Verschiebungen der Banden und einer allgemeinen Veränderung des Spektralcharakters zu rechnen.

<sup>1)</sup> Schwed. Pat. 107827 vom 8. 6. 1942. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 808. — <sup>2)</sup> Die Chemie 57 (1944), 102. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 905. — <sup>4)</sup> Vgl. Bericht 1942/43, 107. — <sup>5)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 1157. — <sup>6)</sup> Ebenda 777. — <sup>7)</sup> Ebenda 694.

**Baldrianöl.** Baldrian baut man, wie K. H. Bauer und Mitarbeiter<sup>1)</sup> mitteilen, vor allem im Harz, in Thüringen und in Franken an. Der Gehalt an ätherischem Öl war bei Baldrian bzw. Baldrianwurzeln um so höher, je regenreicher die Tage der Wachstumszeit waren.

Der unter Leipzig-Probstheidaer Anbauverhältnissen gepflanzte Frankfurter Oderland-Baldrian wies nach E. F. Heeger<sup>2)</sup> einen auffallend guten Gehalt an ätherischem Öl auf, und zwar im Jahre 1939 0,8%, im Jahre 1941 sogar 0,95% ätherisches Öl. Dagegen wurden im Erfurter Baldrian 1941 nur 0,25% und 0,5% und im Oberlausitzer Baldrian 0,4% ätherisches Öl gefunden.

Im Jahre 1933 war, wie J. Maizite<sup>3)</sup> ausführt, der Bedarf der Sowjet-Union an Baldrian auf 236 t gestiegen, der von etwa 200 ha Anbaufläche gewonnen wurde. Eine Erweiterung der Anbaufläche auf 850 ha war vorgesehen. Vorwiegend befanden sich die Kulturen des Baldrians im südlichen Teil von Rußland, im Kaukasus und in der Ukraine. Später wurden sie auf verschiedene Orte Mittelrußlands ausgedehnt. In der Versuchsstation Mogilew führte man wissenschaftliche Untersuchungen über die Baldrianwurzel und deren Inhaltsstoffe durch. In Lettland gewinnt man etwas Baldrianwurzel von wildwachsenden Pflanzen. Diese Wurzeln sind kleiner als die Wurzeln der kultivierten Pflanzen. Auch in der Nähe von Autz, Jakobstadt, Frauenburg und anderwärts findet man Kulturen von Baldrian. In Lettland wurden in den Jahren 1937/38 18806 kg, 1938/39 20413 kg und 1940 9924 kg Baldrianwurzeln geerntet. Der Eigenverbrauch Lettlands belief sich jährlich auf etwa 8000 kg. — Wie man in Mogilew feststellte, erzielte man mit *Valeriana nitida* Kreyer 627 kg Wurzeln pro ha. Pflanzen, die Blüten getragen hatten, lieferten 427 kg Wurzeln pro ha. An ätherischem Öl wurden von Wurzeln wildwachsender Pflanzen 1,2 bis 1,31%, von Wurzeln kultivierter Pflanzen 0,61 bis 0,97% und von Wurzeln der Handelsware Baldrian 0,51 bis 1,019% ätherisches Öl gewonnen. Im Durchschnitt betrug der Gehalt an ätherischem Öl der Wurzeln aus Livland 0,74%, der Wurzeln aus Kurland und Semgallen 0,84%. Demnach ist der Gehalt an ätherischem Öl in den Wurzeln wildwachsender Pflanzen größer als in denen kultivierter Pflanzen. Im Gegensatz hierzu liefern kultivierte Wurzeln höhere Extraktmengen als wildwachsende. Der Gehalt der Wurzeln an ätherischem Öl scheint zu dem Gehalt an Extraktstoffen in gewisser Beziehung zu stehen.

Zur Bestimmung des ätherischen Öls in der Baldrianpflanze ist, wie M. Kiß<sup>4)</sup> mitteilt, die Methode des DAB. 6 nicht anwendbar. Hierbei wird nämlich während der Destillation auch die Isovaleriansäure übergetrieben, im Destillat ausgesalzen und mit ausgezogen, was zu hohe Werte zur Folge hat. Darum empfiehlt die Verfasserin die Methode nach Unger.

**Basilikumöl.** Versuche über den Einfluß des Standorts einer Pflanze auf ihren Gehalt an ätherischem Öl, die E. Schratz und M. Spaning<sup>5)</sup> durchgeführt haben, ergaben bei *Ocimum basilicum* L. große Unterschiede zwischen Pflanzen der sonnigen und der schattigen Standorte. Ein Verlust an ätherischem Öl durch Verdunstung trat kaum ein. Bei den Labiaten nimmt der Ölgehalt, wie bereits erkannt ist, bis zur Blütezeit zu, um dann allmählich geringer zu werden. Die Anzahl der Öl-

<sup>1)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 136. — <sup>2)</sup> Ebenda 222. — <sup>3)</sup> Die deutsche Heilpflanze 10 (1944), 79. —

<sup>4)</sup> Pharm. Zentralh. 84 (1943), 61. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 2514. — <sup>5)</sup> Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 37. Vgl. auch Seite 111 dieses Berichts.

drüsen war bei den Schattenpflanzen von *Ocimum basilicum* stark vermindert, und zwar auf 35 % derjenigen der Sonnenpflanzen. Bei Sonnenpflanzen war der Durchmesser dieser Drüsen 0,095 mm, bei Schattenpflanzen 0,052 mm.

**Benzaldehyd.** Das Benzylthiuroniumsalz der Bisulfitverbindung von Benzaldehyd (Smp. 113°) gewannen A. v. Wacek und K. Kratzl<sup>1)</sup>. Die Wiedergewinnung des freien Aldehyds erfolgt leicht durch Destillation der mit verdünnter Salzsäure versetzten Verbindung.

**Benzylbenzoat.** Zur Bestimmung von Benzoesäurebenzylester in ätherischen Ölen, wie Zimtblätteröl, Canangaöl und Ylang-Ylangöl, empfiehlt J. R. Naves<sup>2)</sup> die katalytische Hydrierung mit Raneynickel bei Zimmertemperatur und niederem Druck. Hierbei wird der Ester in Gegenwart von Äthylacetat vollständig in Toluol und Benzoesäure gespalten.

Vergleichende Untersuchungen über die medizinische Wirkung des synthetischen Benzylbenzoats und des natürlichen Perubalsams, der Benzoesäurebenzylester im Gemisch mit Zimtsäurebenzylester zu mindestens 56 bis 64 % enthält, hat E. Postel<sup>3)</sup> angestellt. Dabei wurde die Reizwirkung auf der gesunden und auf der entzündlich veränderten menschlichen Haut, ferner in Tierversuchen die Resorptivwirkung auf die unversehrte und auf die oberflächlich verletzte Haut und schließlich die Wirkung bei parenteraler Anwendung geprüft. Es zeigte sich, daß synthetisches Benzylbenzoat die gesunde und auch die entzündlich veränderte menschliche Haut lokal nicht reizt und im Tierversuch durch die unversehrte Haut nicht oder nur in geringen, nicht giftigen Mengen eindringt. Dagegen wird Benzylbenzoat von der oberflächlich verletzten Haut leicht aufgenommen und kann bei genügender Menge zu schweren zentralen Störungen, Narkose und schließlich zum Tode unter Lähmung des Atemzentrums führen. Beim Tierversuch lag die Grenze der Verträglichkeit für synthetisches Benzylbenzoat zwischen 0,5 und 1 g pro kg, für Perubalsam dagegen bei 5 g pro kg. Demnach ist synthetisches Benzylbenzoat mehr als doppelt so stark giftig wie Perubalsam. Bei einer Gesamtbehandlung mit Benzylbenzoat darf also eine Menge von 0,5 g pro kg nicht überschritten werden; daher empfiehlt sich eine Verdünnung mit geeigneten Mitteln, wie sie bereits bei manchen Krätzemitteln üblich ist.

Von Einzelheiten der Untersuchungen seien noch folgende angeführt. Katzen, denen man pro kg Lebendgewicht 2 g Perubalsam, die etwa 0,7 g Benzylbenzoat enthalten, intramuskulär einspritzte, vertrugen diese Menge ohne weiteres, während die gewichtsgleiche Dosis synthetisches Benzylbenzoat hierbei tödlich wirkte. Desgleichen wirkte bei Meerschweinchen 1 g Benzylbenzoat pro kg bereits giftig, dagegen wurde die gewichtsgleiche Menge Perubalsam ohne Reizung und ohne stärkere Lokalreaktion vertragen. Bei Injektionen von 5 g Perubalsam pro kg Lebendgewicht traten nur bei 20 % der Tiere geringe allgemeine Reaktionen (Müdigkeit, Apathie) auf, die aber nach 24 Stunden überwunden waren. Die Resorption bei parenteraler Anwendung von Benzylbenzoat hatte bereits bei etwa 1 g pro kg Tier den Tod zur Folge, dagegen trat beim Perubalsam die gleiche Wirkung erst bei 10 g pro kg Tier auf. Die Art der Erscheinungsbilder und der Ablauf der Reaktion waren für beide Mittel die gleichen. Daher ist anzunehmen, daß die Wirkung des Perubalsams vor allem auf seinen Gehalt an Benzoesäurebenzylester zurückzuführen ist.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 1209. — <sup>2)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 261. — <sup>3)</sup> Klin. Wochenschr. 22 (1943), 362.

Zur Behandlung von Krätze empfiehlt R. King<sup>1)</sup> eine Mischung von gleichen Teilen Benzylbenzoat, Spiritus und grüner Seife. Diese Lösung wird, nachdem man den ganzen Körper mit Kaliseife eingerieben und ein heißes Bad genommen hat, auf die noch nasse Haut aufgetragen und 5 Minuten lang gut eingerieben. Man läßt eintrocknen und wiederholt die Einreibung der Benzylbenzoatlösung nochmals. Nach dem Eindringen der Lösung kleidet sich der Patient an und nimmt nach 24 Stunden ein Bad. An Stelle der genannten Lösung können auch folgende Emulsionen verwendet werden. 1. Stearinsäure 7,5, Triäthanolamin 2, Benzylbenzoat 25,0, Wasser auf 100. 2. Benzylbenzoat 28,3, Triäthanolamin 3,5, Oleinsäure 4,7, Spiritus 85.

Über Scabiesbehandlung durch einmalige Anwendung von Benzylbenzoat berichtet J. R. Graham<sup>2)</sup>. Von fast 1000 Scabiesfällen wurden über 99 % durch einmalige gründliche Behandlung mit einer 20 %igen Emulsion von Benzylbenzoat geheilt. Desinfektion der Kleider und der Betten erwies sich als nötig. Eine Dermatitis trat nur gelegentlich in solchen Fällen auf, bei denen vorher eine Behandlung mit Schwefelpräparaten stattgefunden hatte.

Nach K. C. Mallen<sup>3)</sup> erwies sich eine wäßrige Suspension von Benzylbenzoat bei der Behandlung von Scabies als ebenso wirksam wie die alkoholische Lösung des Esters. Die Zahl der nach der Behandlung auftretenden Dermatitisfälle war bei Verwendung wäßriger Suspensionen größer als bei der Verwendung alkoholischer Lösungen. Die Zahl der Rückfälle war geringer.

Die Anwendung von Benzylbenzoat und Schwefel bei Hautkrankheiten empfiehlt G. H. Percival<sup>4)</sup>.

**Benzylcinnamat.** Siehe Seite 72 dieses Berichts.

**Birkenteeröl.** Über Birkenteeröl (Juchtenöl), das bei Reval gewonnen wurde, machte H. von Winkler<sup>5)</sup> folgende Angaben: Verwendet wurde eine borkenfreie, vollkommen entbastete Birkenrinde, die einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis 20 % aufwies. Vor der Verarbeitung war die Rinde wiederholt durch Lagern in Wasser ausgelaugt worden. Das aus dieser Rinde im Jahre 1931 gewonnene Birkenteeröl hatte folgende Eigenschaften:  $d_{20}^0$  0,9443, in Äther unlösliche Bestandteile 0 %, verseifbare Anteile 90 %, Aschengehalt 0,02 %. Auf Filtrierpapier ausgebreitete Öltropfen rochen anfänglich kresolähnlich. Nach etwa 10 bis 20 Sekunden stellte sich reiner Juchtergeruch ein. Der störende Nebengeruch konnte durch Behandeln des Öls mit geglühtem Schlamm oder mit Siliciumgel beseitigt werden. Die Ausbeute an Juchtenöl, bezogen auf die Birkenrinde, betrug 30,7 %. Außer dem Juchtenöl entstanden bei dem Schwelvorgang Wasser, mehr oder weniger angereichert mit Essigsäure, Methylalkohol und Aceton, ferner brennbare Gase, Kohlendioxyd und Schwelkoks.

L. Ruzicka, A. G. Boer und Ed. Rey<sup>6)</sup> erbrachten den Beweis, daß die zu homologen Naphthalinkohlenwasserstoffen (2,7-Dimethyl-1,2,7-trimethyl- und 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin) dehydrierbaren Anteile des Birkenteeröls keine Sesquiterpene, wie angenommen, sondern Pyrolysenprodukte des Betulins sind.

<sup>1)</sup> Brit. med. Journ. 1940, II. 626. Nach E. Mercks Jahresbericht 55 (1943), 95. — <sup>2)</sup> Brit. med. Journ. 1943, I. 413. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 771. — <sup>3)</sup> Brit. med. Journ. 1942, II. 452. Nach Chem. Zentralbl. 1944 I. 771. — <sup>4)</sup> Practitioner 151 (1943), 228. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 364. — <sup>5)</sup> Nach einem uns von dem Verfasser freundlichst überlassenen Manuskript. — <sup>6)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 185.

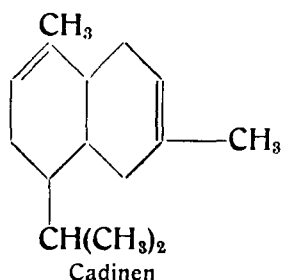


**Bittermandelwasser.** Untersuchungen über die Herstellung des Bittermandelwassers mit einem Höchstgehalt an Cyanwasserstoff führte J. Némédý<sup>1)</sup> durch. Demnach ist zur Zersetzung des Amygdalins der bitteren Mandeln neben Wasser eine optimale Temperatur erforderlich. Außerdem sind, damit das Wasser wirken kann, entfettete Samen zu verwenden. Der Gehalt des Bittermandelwassers an Cyanwasserstoff hängt von der Stärke der Entfettung ab. Diese ist mindestens bei einem Druck von 45 bis 50 Atm. durchzuführen, wenn die Mandeln ein Wasser mit 1,03 % Cyanwasserstoffgehalt ergeben sollen. Durch Verwendung entfetteter Bittermandelkleie lassen sich Wässer mit einem Gehalt bis zu 1,72 % Cyanwasserstoff erhalten.

**Borneol.** Nach Einnahme von 2 g Borneol schieden, wie H. Wagreich und Mitarbeiter<sup>2)</sup> mitteilen, 8 normale Personen innerhalb von 24 Stunden durchschnittlich 94 % des Borneols als gepaarte Glucuronsäure im Harn ab. Nach Zufuhr von 1 g Borneol wurden in derselben Zeit von 26 Versuchspersonen durchschnittlich 81 % gebundene Glucuronsäure ausgeschieden. In 50 % dieser Versuche erfolgte die Höchstausscheidung in 3 bis 6 Stunden. Nach 15 Stunden war die Entgiftung von 1 g Borneol meist beendet.

**Buccoblätteröl.** Aus der Südafrikanischen Union wurden vor dem ersten Weltkriege jährlich 200 000 bis 250 000 lbs. Buccoblätter ausgeführt, und zwar vor allem nach Europa. Deutschland war einer der Hauptabnehmer. Die runden Buccoblätter erzielten die höchsten Preise<sup>3)</sup>.

**Cadinen.** W. P. Campell und M. D. Soffer<sup>4)</sup> geben dem Cadinen, dessen Konstitution besonders hinsichtlich der Lage der beiden Doppelbindungen noch unsicher war, auf Grund der von ihnen durchgeführten Untersuchungen die nebenstehende Formel.



Das Sesquiterpen wurde durch Einwirkung entsprechender Mengen Perbenzoesäure in Chloroform in das Mon- und Dioxyd übergeführt, aus denen man durch Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid und anschließende Dehydrierung mit Selen Kohlenwasserstoffgemische gewann. Diese ließen sich durch fraktionierte Destillation in ihre Komponenten zerlegen. In beiden Fällen wurden nur geringe Mengen höher als Cadalin (4-Isopropyl-1,6-dimethylnaphthalin) siedender Kohlenwasserstoffe erhalten.

**Cajeputöl.** Die Ausfuhr von Cajeputöl aus Niederländisch-Indien betrug 1934 bis 1939 im Durchschnitt 60 t pro Jahr im Werte von 75 000 hfl. Von dieser Ausfuhr waren  $\frac{2}{3}$  nach östlichen und  $\frac{1}{3}$  nach westlichen Ländern gerichtet<sup>5)</sup>.

**Öl von Calendula officinalis.** Vor Jahren wies J. Tielke<sup>6)</sup> in den trockenen Blüten der Ringelblume *Calendula officinalis* L. 0,02 % eines ätherischen Öls nach. Dieses Öl soll nach A. Süßenguth<sup>7)</sup> die im Volke noch heute bekannte leicht aphrodisische Wirkung der Ringelblume bedingen. Süßenguth weist darauf hin, daß emmenagoge und aphrodisische Wirkungen sehr oft Hand in Hand gehen. Beispielsweise hat das

<sup>1)</sup> Ber. Ungar. Pharm. Ges. 1942, Nr. 2. Nach Deutsche Apotheker-Ztg. 58 (1943), 154. — <sup>2)</sup> Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46 (1941), 582. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1293. — <sup>3)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 530. — <sup>4)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 64 (1942), 417. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 91. — <sup>5)</sup> Bericht v. d. Afd. Handelsmuseum v. h. Kolonial Inst. Nr. 179 (1942), S. 5. — <sup>6)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 1041. — <sup>7)</sup> Die deutsche Heilpflanze 10 (1944), 21.

gleichzeitige Vorkommen von ätherischem Öl und Xanthophyll im Crocus und in der Petersilie starke aphrodisische Wirkungen.

**Camphen.** Untersuchungen über die Inaktivierung in den Camphenreihen haben J. Ritter und G. Vlases jr.<sup>1)</sup> durchgeführt. Insbesondere untersuchten sie die von Nametkin entdeckte Umlagerung zweiter Art an Camphenderivaten mit einem Substituenten an C<sub>8</sub>. Einige optisch aktive  $\omega$ -Alkylcamphenderivate wurden durch Kondensation von  $\omega$ -Chlormethylcamphen mit Grignard-Verbindungen gewonnen.

In einer Arbeit über die Camphencarbonsäuren zeigten G. Vavon und Ch. Rivière<sup>2)</sup>, daß die Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats sich aus zwei einfachen Formen, der Bornylform (R·Mg·Cl) und der Isobornylform (R'·Mg·Cl) und einer doppelten Form RMgR' zusammensetzt. Man erhält daraus drei isomere Camphencarbonsäuren, eine linksdrehende und zwei rechtsdrehende, während die klassischen Formeln nur zwei Formen (Bornyl- und Isobornylform) vorsehen. Diese zusätzliche Isomerie kann durch sterische Hinderung der freien Drehbarkeit der COOH-Gruppe erklärt werden.

G. Komppa<sup>3)</sup> erbrachte den Nachweis für die Konstitution der aus dem Methylester der d-Oxycamphenilonsäure durch Wasserabspaltung erhaltenen 3-Isopropylidencyclopentancarbonsäure.

**Campheröl und Campher.** Im Mai 1943 wurde in Tokio die Japanische Campher-Herstellungsgesellschaft mit einem Kapital von 3 Millionen Yen gegründet, in der sämtliche bisherigen Camphererzeuger vereinigt sind<sup>4)</sup>. Die Gesellschaft hat ihren Betrieb am 1. Juli 1943 mit 28 Zweigstellen und 853 Campherraffinerien aufgenommen. Die Hersteller müssen den gewonnenen Campher und das gewonnene Campheröl an die Monopolverwaltung abliefern. Im Jahre 1939 waren 1220 Erzeuger und 1281 Raffinerien in Japan vorhanden. Während der Jahre 1940 bis 1942 wurden folgende Mengen Campher und Campheröl abgegeben:

	Rohcampher			Campheröl		
	1940	1941	1942	1940	1941	1942
Alt-Japan . . . . .	894 t	550 t	806 t	1362 t	1405 t	? t
Taiwan . . . . .	581 „	404 „	285 „	3570 „	2672 „	2229 „

Eine in Tanganyika neu errichtete Campherfabrik erzielte im Jahre 1943 eine Leistung von 29 t Campher und Campheröl<sup>5)</sup>.

**Campher.** Im Jahre 1940 ist die Einfuhr von natürlichem Campher nach den Vereinigten Staaten beträchtlich zurückgegangen<sup>6)</sup>. Es wurden in diesem Jahre 356 t Rohcampher im Werte von \$ 240 000.—, gegenüber 578 t im Werte von \$ 320 000.— im Vorjahre, und 199 t gereinigter Campher im Werte von \$ 250 000.—, gegen 409 t im Werte von \$ 330 000.—, fast ausschließlich aus Japan bezogen.

Synthetischer Campher wurde im Jahre 1940 nicht nach den Vereinigten Staaten eingeführt. Im ersten Halbjahr 1939 belief sich die Einfuhr von synthetischem Campher nach Amerika auf 527 922 lbs.<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 64 (1942), 583. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1476. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France Mém. (5) 10 (1943), 221. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 2241. — <sup>3)</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae A 58 (1941), Nr. 2. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 2241. — <sup>4)</sup> Chem. Industrie 66 (1943), 236. — <sup>5)</sup> Ebenda vom 25. 9. 1944. — <sup>6)</sup> Ebenda 64 (1941), 569. — <sup>7)</sup> Ind. and engineer. Chemistry. News Edit. 18 (1940), 741.

Einfuhr von Campher nach den Vereinigten Staaten<sup>1)</sup>

	Einfacher Rohcampher	Natürlicher raffinierter Campher	Synthetischer Campher
1933 . . . . .	1 989 288 lbs.	1 630 166 lbs.	879 528 lbs.
1934 . . . . .	2 662 714 „	1 424 912 „	658 842 „
1935 . . . . .	1 541 936 „	1 256 278 „	925 896 „
1936 . . . . .	2 285 985 „	1 048 889 „	1 967 399 „
1937 . . . . .	1 911 775 „	1 016 188 „	1 828 000 „
1938 . . . . .	784 132 „	718 668 „	563 773 „
1939 . . . . .	1 156 000 „	818 000 „	528 000 „

Nach Canada wurden im Fiskaljahr 1938/39 (endigend am 31. März) 57 612 lbs. natürlicher und synthetischer Campher, gegenüber 117 581 lbs. im vorhergehenden Fiskaljahr, eingeführt. Die Hauptausfuhrländer waren die Vereinigten Staaten mit 14 890 lbs., Deutschland mit 32 500 lbs. und Japan mit 10 100 lbs. im Fiskaljahr 1938/39<sup>2)</sup>.

In Italien wurden 1938 399 t synthetischer Campher, gegenüber 453 t 1937, gewonnen<sup>3)</sup>.

Die Einwirkung von Selendioxyd auf Campher und seine  $\alpha$ -substituierten Derivate untersuchte J. Vène<sup>4)</sup>. Bei der Oxydation von Campher zu Campherchinon mit Selendioxyd und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel wurden Ausbeuten von 95 % erreicht. Noch leichter als Campher wurde  $\alpha$ -Oxycampher zu Campherchinon oxydiert. Man erzielte ohne Lösungsmittel eine Ausbeute von 85 %. Auch  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Chlorcampher ließen sich in Abwesenheit von Lösungsmitteln durch längeres Erhitzen mit Selendioxyd auf 145 bis 150° oxydieren. Äthylcampher wurde durch Selendioxyd erst bei 180 bis 190° angegriffen. Aus Benzylcampher entstand mit Selendioxyd bei 200° fast quantitativ Benzylidencampher.

G. Komppa<sup>5)</sup> stellte mit Sicherheit fest, daß in der sogenannten  $\beta$ -Bromcamphersäure, wie auch im sogenannten  $\beta$ -Bromcampher, das Brom in der  $\omega$ -Stellung steht. Dies ist auch der Fall bei der Sulfogruppe der Reychlerschen Camphersulfosäure. Die sogenannte  $\beta$ -Oxycamphersäure lieferte bei der Oxydation mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung Carboxylapocamphersäure, und letztere gab beim Erhitzen Apocamphersäure bzw. deren Anhydrid. Gestützt wird der Befund von Komppa durch die Befunde von N. Toivonen. Dieser stellte die wirklichen  $\beta$ -Brom- und  $\beta$ -Oxycamphersäuren dar und fand, daß sie ganz andere Schmelzpunkte haben als die bisher als solche angesehenen  $\beta$ -Verbindungen.

Die Campherreaktion von Bohrisch ist nach Untersuchungen von L. Pavolini<sup>6)</sup> für Campher nicht spezifisch. Bekanntlich erhitzt man bei dieser Reaktion 0,05 bis 0,1 g Campher mit 1 ccm Vanillinsalzsäure. Bei echtem Campher färbt sich das Gemisch zunächst rosa bis rot und wird bei weiterem Erhitzen auf 75 bis 100° türkisgrün. Bei synthetischem Campher soll das Gemisch farblos bleiben<sup>7)</sup>. Nach Pavolini wird die Farbreaktion durch den Borneolgehalt des Camphers ausgelöst. Somit ist sie für Campher nicht spezifisch.

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 131 (1939), 348. — <sup>2)</sup> Ebenda 132 (1940), 157. — <sup>3)</sup> Nach Chem. Industrie 63 (1940), 173. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 216 (1943), 772. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 646. — <sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 162 (1943), 19. — <sup>6)</sup> Rivist. Ital. 25 (1943), 153. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 53. — <sup>7)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. I, S. 572.

Die giftige Wirkung der Kaliumionen, die sich durch Herzstillstand und Tod äußert, wird nach K. A. Mescherskaya und Steinberg<sup>1)</sup> bei jungen Mäusen durch Campher, und zwar 40  $\gamma$  pro Gramm aufgehoben. Hierbei sind wäßrige Lösungen wirksamer als ölige. Außerdem ist die rechtsdrehende Form des Camphers etwa doppelt so stark wirksam wie die linksdrehende Form.

Eine Verdoppelung der Zellgröße von *Torulopsis utilis*<sup>2)</sup> durch Behandeln mit Campher erzielten A. G. Thaysen und M. Morris<sup>3)</sup>. Der neue Stamm und der Mutterstamm zeigten nach der Behandlung die gleichen biochemischen Eigenschaften und unterschieden sich hauptsächlich in der Größe der stark verkürzten Generationszeit und vielleicht im Phosphorgehalt. Für den praktischen Betrieb der mikrobiologischen Proteinsynthese bot der neue Stamm große Vorteile, besonders beim Filtrieren und Zentrifugieren. Die gleichen tiefgreifenden Zellveränderungen, wie durch Campher, wurden an *Torulopsis utilis* auch mit anderen bicyclischen Terpenverbindungen wie Borneol und Bornylacetat erzielt. Colchicin und  $\alpha$ -Naphthylamin hatten dagegen keinen Einfluß auf die Zellgröße.

**Cardamomenöl.** Die Weltausfuhr von Cardamomen betrug im Durchschnitt während der letzten 10 Jahre jährlich 1600 t. Hiervon waren 60 % runde Cardamomen (*Amomum*) und 40 % lange echte Cardamomen (*Elettaria*). Aus Niederländisch-Indien wurden im Durchschnitt jährlich 100 t, aus Siam 450 t, aus Indo-China 400 t runde Cardamomen, aus Britisch-Indien 500 t und aus Ceylon 150 t lange echte Cardamomen ausgeführt<sup>4)</sup>.

Im Jahre 1940 ist die Ausfuhr von Cardamomen aus Ceylon, deren Anbauflächen dort auf 6000 acres geschätzt wird, auf 282 464 lbs. im Werte von 420 000 Rupien gegen 345 865 lbs. im Werte von 450 000 Rupien im vorhergehenden Jahre zurückgegangen<sup>5)</sup>.

**Carvacrol.** Eine stark keimtötend wirkende Mischung, das sog. „0124“ besteht nach A. Azaloux<sup>6)</sup> aus einem Teil Carvacrol, zwei Teilen terpenfreiem Citronenöl und 0,5 Teilen Lavendelöl. Von dieser Mischung werden 35 g in 1 kg 70 %igem Alkohol gelöst. „0124“ soll vor allem als Antiseptikum in der Chirurgie Verwendung finden. Es wird in ähnlicher Weise wie Jodtinktur angewendet, ohne deren Nachteile zu haben. „0124“ verhindert Eiterungen und Wucherungen verschiedenen Ursprungs, beschleunigt die Heilung verletzter Gewebe, wirkt schmerzlindernd und ist ungiftig.

**Caryophyllen.** Mit der Anlagerung von Acetylendicarbonsäureester, Azodicarbonsäureester und Maleinsäureanhydrid an Caryophyllen befaßten sich Pl. A. Plattner und L. Werner<sup>7)</sup>. Das Anlagerungsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Caryophyllen gibt beim oxydativen Abbau eine Reihe homologer Säuren, wie Nor-Caryophyllensäure, Caryophyllensäure und Homocaryophyllensäure, die auch bei energischer Oxydation des Caryophyllens selbst erhalten werden. Das Additionsprodukt von Caryophyllen und Acetylendicarbonsäuredimethylester bildet sich in wesentlicher Menge erst beim Erhitzen der Komponenten auf 180°.

---

<sup>1)</sup> Bull. Biol. Méd. exp. URSS. 9 (1940), 489. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 643. — <sup>2)</sup> Nature 152 (1943), 526. Nach Die Chemie 57 (1944), 131. — <sup>3)</sup> *Torulopsis*-Arten gehören zu den hefeähnlichen Pilzen. — <sup>4)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII (1942), S. 79. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 635. — <sup>6)</sup> L'0124. Ses. Indications Thérapeutiques. Grasse 1943. Nach freundlichst zugesandtem Sonderabdruck. — <sup>7)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 1010. Vgl. auch Helvet. chim. acta 26 (1943), 966.

**Castoreum.** In den Jahren 1934 bis 1938 wurden nach W. Arndt<sup>1)</sup> im Durchschnitt nach Deutschland jährlich rund 155 kg kanadischer Bibergeil im Werte von etwa 9400.— RM. eingeführt. Auch unter dem jährlichen Einfuhrposten der deutschen Handelsstatistik: „aus den Vereinigten Staaten nach Deutschland eingeführte zoogene Riechdrogen“ verbirgt sich wohl größtenteils Castoreum. Im Jahre 1938 machte dieser Posten 89 kg aus.

**Cedernholzöl.** Aus dem Öl von *Juniperus virginiana* L. gewannen Y. R. Naves, G. Papazian und G. Perrottet<sup>2)</sup> 82 bis 84 % Fraktionen, die reich an Cedren waren, und 3 bis 4 % rechtsdrehende Fraktionen, die viel bicyclische Sesquiterpene enthielten. Diese mit Selen bei 290 bis 320° behandelten Fraktionen gaben etwa 0,3 % eines Gemisches von Azulenen, darunter S-Guajazulen.

**Cedren.** Vom Cedren ist bekannt, daß alle charakteristischen Abwandlungen dieses Terpens an dem engumgrenzten Bezirk von 4 Kohlenstoffatomen stattfinden.

Das übrige Molekül mit 11 C-Atomen ist gegen chemische Einwirkungen sehr beständig. W. Treibs<sup>3)</sup> konnte durch starke Oxydation dieses widerstandsfähige System öffnen und zu einem Gemisch von Di- und Tricarbonsäuren abbauen. Von den hierbei erhaltenen Säuren wurde die Trimethylmalonsäure in erheblicher Menge sowohl aus dem natürlichen Sesquiterpengemisch als auch aus dem künstlichen Cedren einwandfrei identifiziert. Eine zweite durch die oben erwähnte Oxydation erhaltene, ursprünglich als Camphoronsäure angesehene Säure ließ sich durch oftmaliges Umkristallisieren in zwei verschiedene Säuren aufspalten. Die weit überwiegende Hauptmenge bildete die optisch inaktive  $\alpha, \alpha$ -Dimethyltricarballysäure  $\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Durch die neuerdings durchgeführte Identifizierung dieser Säure sind alle bisher aufgestellten Formeln des Cedrens, wie Treibs<sup>4)</sup> nachweist, hinfällig geworden. Unabhängig von Treibs erhielten auch Pl. A. Plattner und H. Kläui<sup>5)</sup> als Abbauprodukt des Cedrens dieselbe Dimethyltricarballysäure, und zwar durch oxydativen Abbau der Norcedrendicarbonsäure mit Salpetersäure. Andererseits gewannen sie aus der Norcedrendicarbonsäure eine monocyclische Dicarbonsäure. Erst durch weiteren Abbau der letztgenannten Säure würde sich die Konstitution des Cedrens völlig aufklären lassen.

Nach Naves<sup>6)</sup> ist das aus amerikanischem Cedernholzöl durch fraktionierte Destillation gewonnene Cedren ein Gemisch, welches vor allem  $\alpha$ -Cedren, das eine exocyclische Methylengruppe enthaltende Isomere ( $\beta$ -Cedren) und ein Gemisch von bicyclischen Sesquiterpenen enthält. Ihre Konstitutionen sind anscheinend denen der Cedrene sehr ähnlich.  $\alpha$ -Cedren ist identisch mit dem durch Dehydratation von Cedrol erhaltenen künstlichen Cedren, welches eine endocyclische doppelte Bindung hat.  $\alpha$ -Cedren gibt mit guter Ausbeute ein neues Dehydro-sesquiterpenketon, das Cedranon, wenn man es mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsäure- und essigsäurehaltigem Mittel behandelt. Das von Treibs aufgefundene Umwandlungsprodukt der Cedrene, das unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure entsteht und sich in Säure löst, ist ein Dehydrosesquiterpen oder eine Mischung von Dehydrosesquiterpenen. Naves ist der Ansicht, daß  $\alpha$ -Cedren vielleicht Dimethyl-2,8-endoisopropyliden-2,5-bicyclo-(0,3,5)-decen-(8) ist.

<sup>1)</sup> Riechstoffe. Von W. Arndt. Berlin 1940. Nach freundlichst zugesandtem Sonderdruck. — <sup>2)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 302. — <sup>3)</sup> Vgl. Bericht 1936, 12; 1938, 182. — <sup>4)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 160. — <sup>5)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 1553. — <sup>6)</sup> Ebenda 302. Nach freundlichst zugesandtem Sonderabdruck.



**Blätteröl von *Cedrus atlantica*.** Bei der Behandlung der Sesquiterpenfraktionen aus dem Blätteröl von *Cedrus atlantica* Manetti mit Chlorwasserstoff erhielten L. Ruzicka, H. Schinz und P. H. Müller<sup>1)</sup> ein bei 117 bis 118° schmelzendes Dihydrochlorid, das sich vom Cadinendihydrochlorid trotz übereinstimmendem Schmelzpunkt und gleicher Bruttoformel deutlich unterschied. Der gefundenen Verbindung liegt demnach ein bisher unbekanntes Sesquiterpen zugrunde. Das neue Dihydrochlorid gab mit 1-Cadinendihydrochlorid vom gleichen Schmelzpunkt eine Schmelzpunktniedrigung von mehr als 20°. Das neue Dihydrochlorid hatte  $[\alpha]_D - 7,9^\circ$ . Dagegen hat 1-Cadinendihydrochlorid  $[\alpha]_D - 37,5^\circ$ . Das neue Dihydrochlorid lieferte durch partielle Chlorwasserstoffabspaltung ein Monohydrochlorid (Smp. 59 bis 60°;  $[\alpha]_D + 104^\circ$ ). Bei 8stündigem Kochen des Dihydrochlorids mit 20% iger alkoholischer Kalilauge erhielt man das reine Sesquiterpen ( $[\alpha]_D + 67^\circ$ ). Behandlung des Sesquiterpens mit Selen ergab hauptsächlich 1,6-Dimethylnaphthalin und geringe Mengen höher schmelzender Trinitrobenzoate. — Auf Grund weiterer Untersuchungen ziehen Ruzicka und Mitarbeiter für das neue Sesquiterpen  $C_{15}H_{18}$  die Konstitution eines Trimethyläthyl- oder Pentamethylnaphthalins in Betracht.

**Citronellöl, Ceylon.** Die Anbaufläche von Citronellgras betrug 1941 auf Ceylon nach einem Bericht des nordamerikanischen Department of Commerce<sup>2)</sup> etwa 33 000 acres. Die Hauptanbaugebiete befinden sich im Süden der Insel. Das Gras liefert bei zweimaligem Schnitt im Jahre einen durchschnittlichen Jahresertrag von 40 lbs. Citronellöl pro acre. Zur Ausfuhr gelangten 1940 1 330 000 lbs. Citronellöl im Werte von 1 110 000 Rupien gegenüber 1 550 000 lbs. im Werte von 1 230 000 Rupien im vorhergehenden Jahre. Die Lieferungen nach den Vereinigten Staaten gingen auf 310 000 lbs. zurück. Im Jahre 1940 wurde in den Vereinigten Staaten Java-Citronellöl bevorzugt. Die Höhe der Gesamtausfuhr von Citronellöl aus Ceylon erklärt sich aus erhöhten Lieferungen nach Australien und Britisch-Indien.

Aus Ceylon wurden in den Jahren 1937 bis 1939 folgende Mengen Citronellöl ausgeführt<sup>3)</sup>:

Bestimmungsland	1937	1938	1939
Australien . . . . .	61 503 lbs.	84 839 lbs.	64 090 lbs.
Großbritannien . . . . .	326 212 „	269 557 „	494 689 „
Britisch-Indien . . . . .	53 484 „	62 750 „	69 404 „
Canada . . . . .	2 240 „	24 125 „	22 666 „
Neuseeland . . . . .	11 511 „	13 850 „	10 728 „
Union von Südafrika . . .	8 146 „	9 350 „	18 419 „
Argentinien . . . . .	—	12 432 „	6 720 „
Belgien . . . . .	50 799 „	69 253 „	71 274 „
Ägypten . . . . .	10 247 „	20 307 „	27 170 „
Frankreich . . . . .	25 863 „	32 248 „	12 142 „
Deutschland . . . . .	158 673 „	141 415 „	90 109 „
Niederlande . . . . .	35 617 „	28 955 „	39 907 „
Vereinigte Staaten . . .	755 389 „	812 311 „	604 364 „
Insgesamt	1 499 684 lbs.	1 581 392 lbs.	1 531 682 lbs.

**Citronellöl, Java.** Vorläufe aus 2400 kg Java-Citronellöl untersuchte H. Bohnsack<sup>4)</sup>. Es standen im ganzen 52 kg Vorlauföl vom Sdp. bis 55° (8 mm) zur Verfügung. Durch die Untersuchung wurden folgende niedrig siedenden Alkohole: Isobutyl- und

<sup>1)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 195. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 635. — <sup>3)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 308. — <sup>4)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 564.



Isoamylalkohol, Hexen-3-ol-(1), n-Hexanol-(1) und ein bisher noch unbekanntes primäres 1-Hexenol (1-3-Methylpentanol-[1]?) und folgende Ketone und Aldehyde: Diacetyl, Isovaleraldehyd, Furfurol, Methylheptenon, Benzaldehyd, d-1-Methylcyclohexanon-(3), ein in der Natur bisher noch nicht nachgewiesenes 1-Hexenal, 1-3-Methylpentanal-(1)(?) und ein nicht näher identifiziertes Hexenal, nachgewiesen.

Bekanntlich wurde Hexen-3-ol-(1) von Walbaum im Pfefferminzöl, von van Romburgh und Takay im ätherischen Öl des schwarzen Tees, von Naves und Grampoloff mit Wahrscheinlichkeit im italienischen Jasminöl, von Bohnsack im Réunion-Geraniumöl und im Himbeer-Fruchtöl gefunden. Es ist anzunehmen, daß dieser Alkohol noch in anderen ätherischen Ölen vorkommt.

Untersuchungen über die Wirkung von Java-Citronellöl auf Insekteneier wurden im Kolonial-Institut Amsterdam<sup>1)</sup> angestellt. Man tauchte Eier von *Malacosoma neustria* L. eine Minute lang in das Citronellöl, trocknete sie dann auf Filtrierpapier und brachte sie in einen Brutofen bei 21°. Aus diesen Eiern entwickelten sich keine Raupen. In gleicher Weise mit Wasser oder 70%igem Alkohol behandelte Eier blieben lebensfähig. Verdünnte man das Öl mit 70%igem Alkohol (1:4), so kamen ungefähr aus 10% der Eier Raupen zum Vorschein. Eier der Mehlmotte (*Ephestia kühniella* Zell.) wurden in ähnlicher Weise mit Citronellöl behandelt. Sie blieben ebenso wie die von *Orgyia antiqua* L. nach der Behandlung lebensfähig. Dagegen hielten die Eier von *Phalera bucephala* L. die Behandlung mit unverdünntem Citronellöl nicht aus. Die gleiche Behandlung mit Wasser hatte keine Schädigung zur Folge. Demnach scheinen in diesem Öl Stoffe vorhanden zu sein, welche die Entwicklungsfähigkeit der Eier stören oder aufheben.

**Cognacöl.** In Weindestillaten (Cognacölen) aus der Gegend von Nîmes, und zwar in den Fraktionen von 82 bis 86°, fanden J. Durodie und G. R. Roelens<sup>2)</sup> sekundären Butylalkohol. Dagegen konnte Isopropylalkohol nicht festgestellt werden. Nach den Genannten deutet das Vorhandensein von Isopropylalkohol im Cognacöl auf Fälschung hin.

Zum Nachweis dieser Alkohole in ätherischen Ölen empfehlen Durodie und Roelens<sup>3)</sup> die fraktionierte Destillation nach Jodierung. Äthyljodid siedet bei 72,5°, Isopropyljodid bei 89°, Propyljodid bei 102° und sekundäres Butyljodid bei 116,5°. Diese Jodide sind unlöslich in Wasser.

Eine Anzahl Proben von Cognac- und Armagnac-Weindestillat untersuchte K. Ebach<sup>4)</sup> auf ihren Gehalt an Methylalkohol. Das erstgenannte Destillat enthielt 0,3 bis 1,5 g Methylalkohol, das zweite Destillat 0,5 bis 0,8 g Methylalkohol im Liter.

In Müller-Thurgau-Wein (Jahrgang 1938) wiesen K. Hennig und F. Villforth<sup>5)</sup> als Esterbestandteile mit Sicherheit Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, primären Isoamylalkohol und Terpeneol, ferner Ameisen-, Essig-, Propion-, n-Butter-, n-Capron-, n-Capryl-, Caprin- und Laurinsäure nach. Mit Wahrscheinlichkeit wurden gefunden n-Propyl-, n-Heptyl- und sekundärer Nonylalkohol, ferner Isobutter-, Isovalerian- und Oenanthsäure<sup>6)</sup>.

**Corianderöl.** Das wichtigste Anbauggebiet von Coriander in Deutschland ist nach K. H. Bauer und Mitarbeitern<sup>7)</sup> Thüringen. Als geeignete Vorfrüchte für den Anbau

<sup>1)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LXII (1944). — <sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. V 10 (1943), 176. — <sup>3)</sup> Ebenda 9 (1942), 822. — <sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 68 (1944), 155. — <sup>5)</sup> Vorratspflege und Lebensm. Forschung 5 (1942), 313. —

<sup>6)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 211. — <sup>7)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 136.

dieser Pflanze kommen Senf und Majoran in Betracht. Bei größeren Regenmengen wies Coriander einen höheren Gehalt an ätherischem Öl als bei Trockenheit auf. Frühe Aussaat von Coriander brachte gute Ernten, die aber wenig ätherisches Öl enthielten. Je später Saat und Ernte des Corianders vorgenommen wurden, desto höher war der Gehalt an ätherischem Öl.

K. H. Bauer, W. Rudolf und E. F. Heeger<sup>1)</sup> erzielten die höchsten Ernten an Coriander mit einem Gehalt von 0,91 % an ätherischem Öl bei kühlem und ziemlich feuchtem Wetter und einer Wachstumsdauer von 110 bis 122 Tagen.

Untersuchungen über den Geruch von Corianderölen führte E. H. Scofield<sup>2)</sup> durch. Demnach waren die Öle aus überreifer Coriandersaat aus Kentucky im Geruch den Ölen aus reifer Saat überlegen. Auch die Öle aus unreifen Corianderfrüchten zeichneten sich durch einen guten Geruch aus.

**Crotonylsenföl.** E. André und M. Kogane-Charles<sup>3)</sup> bestimmten den Schwefel, welchen Kolza-Samen in Form von Crotonylsenföl enthalten<sup>4)</sup>. Außerdem wurden die Samen auf Gesamtschwefelgehalt untersucht, der 0,723 bis 0,943 % betrug. Der Gesamtschwefelgehalt nimmt in dem Maße ab, wie die Samen reifen, während der Gehalt an fettem Öl sich erhöht. Der Schwefelgehalt des ätherischen Senföls betrug nur 3 bis 4,4 % vom Gesamtschwefelgehalt. Ferner wurde festgestellt, daß Petroläther die im Senföl vorhandenen Glukoside nicht angreift. Diese Tatsache benutzt man, um die Samen des schwarzen Senfs zu entfetten und sie dann zur Herstellung von Senfölkataplasmen zu benutzen.

**Cubebenöl.** Die Ausfuhr von Cubeben aus Niederländisch-Indien betrug in den Jahren 1926 bis 1939 im Durchschnitt 135 t jährlich im Werte von 50000 bis 100000 f. Die Ausfuhr war in der Hauptsache nach Malaya gerichtet. Kleine Mengen gingen nach Holland, Deutschland und Frankreich<sup>5)</sup>.

**Cumarin.** Einer Mitteilung von Erich Funck (Geisenheim)<sup>6)</sup> zufolge hat der Genannte in den jungen Blättern des Maulbeerbaums *Morus alba* Typ. *Rosa de Lombardia*, wie auch in den Blüten (Petalen) der Schwarzwurzel Cumarin gefunden. Funck weist darauf hin, daß sowohl Maulbeer- als auch Schwarzwurzelblätter zur Fütterung von Seidenraupen benutzt werden. Möglicherweise spielen hier chemotaktische Wirkungen eine Rolle. Vielleicht hat nach Ansicht Funcks Cumarin auch hormonale Wirkung auf den jungen pflanzlichen Organismus. In den Blütenblättern der Schwarzwurzel konnten Vanillin und Cinnamein (deutlicher Geruch nach Perubalsam) nachgewiesen werden. Bei eingetretener Nyktinastie<sup>7)</sup> verschwand der Geruch nach Vanillin und Cinnamein.

In den Früchten von *Petroselinum sativum*, *Laserpitium latifolium* und *Pastinaca sativa* wiesen P. Casparis und E. Manella<sup>8)</sup> nach einer von ihnen ausgearbeiteten Methode Cumarine nach. Die Methode beruht darauf, daß man aus kleinen Mengen der Drogen durch Vakuumsublimation die Cumarine heraussublimiert und im Sublimat identifiziert.

---

<sup>1)</sup> Landwirtschtl. Jahrbuch 92 (1942), 1. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 862. — <sup>2)</sup> Nat. Farm. Chem. Council Bull. 1940, Augustheft, S. 55. Nach Fette und Seifen 50 (1943), 252. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 215 (1942), 327. — <sup>4)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. I, S. 689. — <sup>5)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII (1942), S. 27. — <sup>6)</sup> Karten vom 5. und 28. 8. 1943. — <sup>7)</sup> Schlafbewegung, Pflanzenschlaf. — <sup>8)</sup> Pharm. Acta Helvet. 19 (1944), 158.

Das Verhalten des Cumarins bei der Hydrierung untersuchten P. L. de Benneville und R. Connor<sup>1)</sup>. Mit Kupferchromit als Katalysator lieferte Cumarin bei 140 bis 160° Dihydrocumarin wie ein normaler,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester, bei 250°  $\gamma$ -(*o*-Oxyphenyl)-propylalkohol. Hydrierung mit Raney-Nickel ergab bei 100° Dihydrocumarin, bei 200 bis 250° dagegen Octahydrocumarin neben Hexahydrochroman. Bei langausgedehnten Hydrierungen konnten als Nebenprodukte  $\beta$ -Phenylpropionsäure und  $\beta$ -Cyclohexylpropionsäure nachgewiesen werden.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Cumarin in Pflanzen hat M. Cerny<sup>2)</sup> ausgearbeitet. Die Methode beruht auf einer Farbreaktion des Cumarins, die in schwach alkalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat hervorgerufen wird.

E. Späth und Mitarbeiter<sup>3)</sup> berichten über Chroman- und Cumaronringschlüsse bei einigen natürlichen Cumarinen. Sie zeigten, daß alle Cumarine mit einem Prenylrest (8,8-Dimethylallylrest am Benzolkern) und mindestens einem phenolischen Hydroxyl in *o*-Stellung (Osthol, Osthenol, Ostruthin und Toddalolaktone) bei der Einwirkung von Eisessigschwefelsäure oder beim Erhitzen mit Bromwasserstoff Dimethylchromanocumarine liefern. Die leichte Bildung der Chroman- und Cumaronderivate aus Cumarinen mit den angegebenen Seitenketten macht ähnliche Ringschlüsse in der Pflanze wahrscheinlich.

Über eine neue allgemeine Methode zur Gewinnung von in 3-Stellung substituierten 4-Oxycumarinen berichten Gen. Urban und Ch. Menzer<sup>4)</sup>. Als Ausgangsstoffe dienten Alkylmalonsäure-äthylester und Phenol.

J. Lehmann<sup>5)</sup> untersuchte die Wirkung einiger Cumarin- und Dicumarinderivate auf den Prothrombinspiegel von Kaninchen. Außerdem wurde die Menge bestimmt, die tödlich wirkte. Beispielsweise genügten 2,5 g Cumarin (peroral gegeben), um ein 2 kg schweres Kaninchen zu töten. Die Cumarine verursachten schwere Leber- und Nierenschädigungen. Nach intravenöser Injektion waren Cumarin und seine Derivate überraschend wenig wirksam.

**p-Cuminaldehyd.** Zur Gewinnung von p-Cuminaldehyd diente L. Bert<sup>6)</sup> das von ihm ausgearbeitete allgemeine Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde unter Verwendung von Dichlor-1,3-propen. Aus dem Kondensationsprodukt von Dichlorpropen und Cumol wurde über p-Isopropylcinnamyläther der p-Cuminaldehyd erhalten. In analoger Weise wurde aus Benzol Salicylaldehyd gewonnen.

**Dipenten.** Dipenten geht, wie G. A. Rudakow<sup>7)</sup> feststellte, an aktivem Ton bei 160 bis 180° zunächst in Terpinolen über. Dieses wandelt sich unter den gleichen Bedingungen in  $\alpha$ -Terpinen um. Außerdem entstehen mit der Reaktionsdauer wachsende Mengen p-Cymol und  $\Delta^3$ -p-Menthen. Bei langem Erwärmen erfolgt fortschreitende Polymerisation, wobei zu 75 % Diterpene und zu 25 % Polyterpene entstehen.

**Eichenmoosöl.** Eichenflechte aus Siebenbürgen ergab beim Ausziehen mit Alkohol nach E. Kopp<sup>8)</sup> 14,3 % und beim Ausziehen mit Äther 2,5 % Extrakt. Im Jahre 1941 sammelte man in Siebenbürgen mehr als 20000 kg dieser Flechte.

1) Journ. Americ. chem. Soc. 62 (1940), 283. Nach Chem. Zentralbl. 1940, II. 1138. — 2) Chem. Obzor. 18 (1943), 149. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 40. — 3) Berl. Berichte 75 (1943), 1623. — 4) Bull. Soc. chim. V. 11 (1944), 171. — 5) Acta physiol. Scand. 6 (1943), 28. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 122. — 6) Compt. rend. 215 (1942), 187. — 7) Journ. Chim. gen. (russisch) 10 (1940), 1673. Nach Chem. Zentralbl. I. 1944, 16. — 8) Ber. ungar. pharm. Ges. 19, 347. Nach Chemiker-Ztg. (Chem.-Techn. Übersicht) 68 (1944), 48.

Das Ungarische Eichenmoos besteht, wie G. Sulyok<sup>1)</sup> feststellte, außer aus *Evernia prunastri* zu etwa 10 bis 20 %, in einigen Fällen sogar bis zu 40 %, aus fremden Flechten und anderen Pflanzenteilen, z. B. Eichenrinde, Eichenblättern und Eichenzweigen.

Sparassol = Everninsäuremethylester, der sich u. a. auch aus der Flechte *Evernia prunastri* durch Kochen mit Methylalkohol gewinnen läßt, gehört nach K. Wallenfels<sup>2)</sup> zu den Stoffwechselprodukten von Pilzen, die als wachstumshemmend für andre Organismen erkannt wurden. Nach R. Falk<sup>3)</sup> schützt Sparassol die Kulturen von *Sparassis ramosa* vor Verunreinigung durch fremde Organismen, da dem reinen Stoff eine erhebliche mykocide Wirkung zukommt. Sparassol tritt in den Reinkulturen des Ziegenbartes *Sparassis ramosa* auf und kristallisiert darin in manchmal zentimeterlangen Spießen. Fermentativ kann Sparassol aus Evernsäure mit Takadiastase<sup>4)</sup> erhalten werden.

## Messinaer und Kalabreser Essenzen

(Agrumenöle)

In Ägypten hat sich in den letzten 25 Jahren der Obstbau, insbesondere der Anbau von Agrumen, sehr entwickelt. Die Citrusbäume, deren Zahl 1929 fast 4 Millionen und im Jahre 1938 über 9 Millionen betrug, bedeckten im Jahre 1936 10900 ha. Besonders groß (etwa 5 Millionen im Jahre 1938) war die Anzahl der angebauten Orangen. Citruskulturen findet man besonders im Gebiet des Zentraldeltas und in der Oase Faiyum, wo man diese Bäume zu allermeist in geschlossenen Gärten zieht. Mandarinen erntet man vor allem im Dezember und Januar, während die Citronenernte im August beginnt und im Oktober endet. Die Regierung Ägyptens ließ sich in den letzten Jahren die Förderung der Agrumenkultur besonders angelegen sein. Der Absatz, die Verpackung und Sortierung der Citrusfrüchte erfolgt vielfach auf genossenschaftlichem Wege<sup>5)</sup>.

In Spanien wird die Pomeranze nach E. Papaicet<sup>6)</sup> vor allem im Osten und Süden dieses Landes angebaut. Die Ernte erfolgt in 3 Perioden: im November, Dezember/Januar und März/April. Von 100 Orangen erhält man je nach Art der Pflanze und dem Klima des Jahres durch Pressen 400 bis 640 g ätherisches Öl. In den Fabriken verarbeitet man vor allem minderwertige Früchte, da man nur durch niedrige Preise mit den italienischen, algerischen und amerikanischen Ölen in Wettbewerb treten kann. Aus der auch in Spanien kultivierten Mandarine (*Citrus madurensis* Louv.) gewinnt man dort durch Auspressen ein Öl mit den Kennzahlen 0,854 bis 0,858,  $\alpha_{D_{20}} + 65$  bis  $+ 75^\circ$ ,  $n_{D_{20}} 1,4748$  bis 1,4778. Auch Mandarinenöl wird in andern Ländern billiger erzeugt als in Spanien. Im Verhältnis zu der Apfelsine baut man in Spanien nur wenig Citronen. Als Anbauggebiete für Citronen werden Murcia und noch die Insel Mallorca erwähnt. Eine Gewinnung von ätherischem Öl, wie auch von Citronensäure und Calciumcitrat lohnt sich in Spanien nicht wegen der hohen Preise der Früchte.

**Bergamottöl.** Im Bergamottöl wiesen S. Sabetay und L. Trabaud<sup>7)</sup> Citral nach. Sie identifizierten das Citral durch das Citrilidencyanacetat (Schmelzpunkt des Gemisches).

<sup>1)</sup> Nach Die deutsche Heilpflanze 10 (1944), 23. — <sup>2)</sup> Die Chemie 58 (1945), 11. — <sup>3)</sup> Berl. Berichte 56 (1923), 2555. — <sup>4)</sup> Ebenda 66 (1933), 1961. — <sup>5)</sup> Der Tropenpflanzer 46 (1943), 49. — <sup>6)</sup> Afinidad 1942. Nach Pharm. Industrie (1944), 426. — <sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 35.



Bergamottöl findet nach D. Maimone<sup>1)</sup> in Form einer Emulsion, die unter dem Namen „Bergamonz“ im Handel ist, zu Desinfektionszwecken und gegen Scabies Verwendung. Nach einer 3tägigen Behandlung mit Bergamonz trat bei 60% der Scabieskranken Heilung ein, nach 4 Tagen bei weiteren 30% und nach 5 Tagen bei den übrigen 10%.

**Citronenöl.** Über die Ausfuhr von Citronenöl aus Italien in den Jahren 1936 bis 1938 unterrichtet folgende Aufstellung<sup>2)</sup>:

Bestimmungsland	1936		1937		1938	
	kg	1000 Lire	kg	1000 Lire	kg	1000 Lire
Frankreich . . . . .	27 570	12 358	44 549	4 593	41 253	4 479
Deutschland . . . . .	45 754	2 069	40 776	4 526	48 390	5 047
Großbritannien . . . . .	34 476	2 442	91 706	9 428	113 989	11 109
Niederlande . . . . .	7 176	377	16 038	1 567	16 604	1 669
Vereinigte Staaten . . . . .	98 216	4 428	43 717	4 651	34 788	3 721
Australien . . . . .	8 851	489	9 751	941	9 435	911
Ital. Besitzungen . . . . .	—	—	—	—	768	76

Während im letzten Jahrzehnt Citronenöl mit einem Citralgehalt von 4% auf den Markt kam, wurden, wie H. Bohnsack<sup>3)</sup> mitteilt, seit 1942 Öle mit noch geringerem Citralgehalt, und zwar 3,3%, ausnahmsweise bis zu 2,7% gehandelt. Diese Öle brauchten nicht gefälscht zu sein. In der Regel sinkt der Citralgehalt auch mit fortschreitender Saison. Desgleichen nimmt der Citralgehalt des Citronenöls beim Lagern ab, und zwar monatlich um etwa 0,1%.

In einem konzentrierten Citronenöl Messina wies H. Bohnsack<sup>4)</sup> Caprinsäure, z. T. verestert, Laurinsäure, Geraniol, Nerol, etwas d-Citronellool, die 3 Alkohole höchstwahrscheinlich als Acetate, und einen primären Sesquiterpenalkohol nach.

**Pomeranzenöl, bitter.** Ein aus französischen bitteren Pomeranzen (von *Citrus bigaradia* Risso) durch Auspressen der Schalen gewonnenes Öl, das G. Igolen und D. Sontag<sup>5)</sup> untersuchten, hatte folgende Kennzahlen:  $d_{15^{\circ}}$  0,8597,  $\alpha_{D_{20^{\circ}}}$   $+89^{\circ}40'$ ,  $n_{D_{20^{\circ}}}$  1,4751, Aldehydgehalt 0,78%, Abdampfrückstand 0,3%, löslich in 20 Vol. 90%igen Alkohols. Das Destillat hiervon hatte die Kennzahlen:  $d_{15^{\circ}}$  0,849,  $\alpha_{D_{20^{\circ}}}$   $+94^{\circ}10'$ ,  $n_{D_{20^{\circ}}}$  1,4725, S. Z. 0,42, E. Z. 2,8, E. Z. nach Actlg. 11,22, E. Z. nach Formylierung in der Kälte 16,13, Aldehydgehalt 0,5%, klar löslich in 6 Vol. 90%igen Alkohols. Das Öl hatte folgende Zusammensetzung: Phenole (Hesperitin = 5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon  $C_{16}H_{14}O_6$ , ein Phenol [Smp.  $63^{\circ}$ ]) 0,09%, freie Säuren (Ameisen-, Essig-, Pelargon- und Zimtsäure) 0,05%, Terpene (d-Limonen) 92%, Sesquiterpen ( $d_{15^{\circ}}$  0,921;  $n_{D_{20^{\circ}}}$  1,4980) 0,03%, Aldehyde (Nonyl-, Decyl-, Duodecylaldehyd) 0,78%, freie Alkohole (Linalool und Terpeneol) 0,37%, Ester (Linalylacetat [1%], Decylpelargonat, Neryl-, Geranyl- und Citronellylacetat) 2,1%.

Die bittere Pomeranze wurde schon Ende des 14. Jahrhunderts in der Provence kultiviert, und zwar einerseits von Vallauris-Golf-Juan bis Saint-Laurent-du-Var, andererseits von Gattières bis Bar-sur-Loup. Die wichtigsten Kulturen waren die von Golf-Juan-Vallauris. Die Blüten pflückt man im Mai, während die Früchte vom 1. September

<sup>1)</sup> Zentralbl. für Haut- u. Geschlechtskrankh. 65 (1940), 663. Nach E. Mercks Jahresbericht 55 (1943), 168.  
<sup>2)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 79. — <sup>3)</sup> Fette und Seifen 51 (1944), 447. — <sup>4)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 428. — <sup>5)</sup> Chimie et Industrie 35 (1941), 157.

bis 30. November geerntet werden. Die Jahresernte an bitteren Orangen in den französischen Seealpen beträgt 800 bis 1000 t. Ein Teil dieser Früchte dient zur Herstellung des bitteren Pomeranzenöls mit der Avena-Maschine. In dieser werden die Ölbehälter der Schalen aufgerissen und das Öl durch Zentrifugieren entfernt. Man gewinnt so aus 260 bis 300 kg Früchten 1 kg ätherisches Öl. Aus dem hierbei verbleibenden Rückstand lassen sich durch Wasserdampfdestillation noch 0,25 kg destilliertes Öl gewinnen, dessen Wert geringer als der des gepreßten Öls ist.

**Pomeranzenöl, süß, Guinea.** Zu den wichtigsten Ausfuhrartikeln Französisch-Guineas gehört süßes Pomeranzenschalenöl (Apfelsinenöl). Ein Pomeranzenbaum soll dort im Jahr 1500 Orangen liefern, aus denen 1 kg ätherisches Öl gewonnen werden kann. Das Öl findet Verwendung in der Pharmazie, zu Geschmacksverbesserungen von Arzneimitteln, ferner in der Seifen- und Parfümindustrie<sup>1)</sup>.

---

**Estragonöl.** Von Estragon unterscheidet man häufig, wie W. Tiefensec<sup>2)</sup> berichtet, deutsche und russische Ware; jedoch werden anscheinend diese beiden Begriffe durcheinandergeworfen. Als ursprüngliche Form ist jedenfalls der wilde, heute meist „russischer“ genannte Estragon anzusehen. Der aromatische Estragon ist eine Kulturform, die sich fast nur im Geschmack von dem wilden Estragon unterscheidet und ursprünglich aus Frankreich zu uns gekommen sein soll. Er wurde daher früher auch als französischer Estragon bezeichnet, heute aber wird er meist deutscher Estragon genannt. An sich sind die Bezeichnungen russischer und deutscher Estragon nicht berechtigt, weil diese Sorten weder in Rußland noch in Deutschland entstanden sind, noch ursprünglich dort heimisch waren. Nach W. Horn wächst der sog. russische Estragon wie Unkraut und ist teilweise im Ascherslebener Gebiet verwildert anzutreffen. Bei diesem wilden Estragon ist ein Aroma kaum wahrnehmbar.

Der Anbau des aromatischen, sog. deutschen Estragons ist schwierig. Er kann nur aus Stecklingen gezogen werden, erfordert viel Pflege und gibt keine hohen Erträge. Deswegen befassen sich wenige Anbauer damit. Kultivierter Estragon schmeckt und riecht angenehm anis-fenchelartig und ist etwas süßlich.

Im Gegensatz zu diesen Angaben steht eine Mitteilung der Versuchsanstalt der Essigfabrikanten. Hiernach handelt es sich bei den allgemein kultivierten Estragonkräutern um russischen Estragon. Der sog. deutsche Estragon soll diesem gegenüber an Aroma, Ausgiebigkeit und Güte weit nachstehen.

Die französischen Botaniker unterscheiden nach einer Mitteilung von E. Fromhold & Co.<sup>3)</sup> zwei Arten Estragon, und zwar *Artemisia dracunculus* B. (bei uns als deutscher aromatischer Estragon bezeichnet) und den samentragenden Estragon, *Artemisia Redowskyi* (Ledebour). Letzterer hat nicht den charakteristischen Geschmack und ist für die Küche daher nicht verwendbar. Nebenbei sei erwähnt, daß es noch andere Pflanzen mit estragonähnlichem Geschmack gibt, z. B. *Tagetes lucida*. Die deutschen Florenbücher nennen nur *Artemisia dracunculus* als in Deutschland heimischen Estragon.

Der deutsche Estragon läßt sich nach Scheerer<sup>4)</sup> durch Teilung gut vermehren. Die geteilten Wurzeln wachsen rasch weiter. Deswegen wendet man diese Art der Vermehrung beim Estragon am meisten an. Da Estragon etwa 3 bis 4 Jahre an seiner Pflanzstelle stehen bleibt, läßt sich die Anbaufläche ohne große Kosten um

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 66 (1943), 236. Vgl. Bericht 1938, 90. — <sup>2)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 10 (1944), 4. — <sup>3)</sup> Ebenda 10 (1944), 21. — <sup>4)</sup> Ebenda 9 (1943), Nr. 92, S. 3.

das Vier- bis Sechsfache vergrößern. Ferner ist beim Estragon eine Vermehrung durch Stecklinge möglich. Diese schneidet man entweder im Frühjahr, wenn das Treiben der Pflanzen beginnt, oder im Juli und August. Man verwendet für den Stecklingsschnitt Triebspitzen jeder Art, soweit sie nicht mit Blütenanlagen versehen sind. Die Stecklinge werden sofort in einen Frühbeetkasten gesteckt. Nach 3 bis 4 Wochen sind die Pflanzen angewurzelt. Dann kann man die Fenster von den Kästen herunternehmen. Nach der Bewurzelung pflanzt man die Stecklinge in entsprechend vorbereitete Beete in einer Entfernung von 10 bis 15 cm, um sie im kommenden Frühjahr an Ort und Stelle zu setzen.

**Eucalyptusöl.** In Australien wurden im Jahre 1941/42 230 000 Gallonen Eucalyptusöl gewonnen. Hiervon verwandte man 120 000 Gallonen in der Industrie (für technische Zwecke?) und 110 000 Gallonen in der Pharmazie zur Herstellung medizinischer Öle. Der Eigenverbrauch stellte sich in demselben Zeitraume auf 50 000 Gallonen Eucalyptusöl. Die Ausfuhr, die im Jahre 1938/39 130 207 Gallonen betrug und bis 1941/42 auf 190 192 Gallonen angestiegen war, ging im Jahre 1942/43 auf 52 000 Gallonen zurück<sup>1)</sup>.

Die türkische Generaldirektion für Forstwesen beschloß im Jahre 1937, in der Umgebung von Adana und in dem Sumpfgebiet von Carabucako Eucalyptuswälder anzulegen, um die dort vorhandenen Sümpfe auszutrocknen. Außerdem sollten durch die Anpflanzung der Eucalyptusbäume Grubenhölzer für die Bergwerke von Zonguldak gewonnen werden. Man hat nunmehr nach weiteren 5 Jahren mit dem Fällen der Bäume begonnen, und zwar werden jetzt jährlich auf einer Fläche von 14 000 ha etwa 17 000 cbm Grubenholz gewonnen. Diese Menge entspricht einem Jahresbedarf der Bergwerke von Zonguldak. Auf diese Weise werden mit dieser Anpflanzung 2 Probleme gelöst: die Versorgung der Grube mit Holz und das Austrocknen der unwirtschaftlichen Sümpfe. Nach einem Gutachten von Sachverständigen kann ein alleinstehender Eucalyptusbaum mittleren Alters bis zu 250 t Wasser jährlich aus dem Boden ziehen. Der wirtschaftliche Wert des Eucalyptusbaumes beruht vor allem auf seinem äußerst schnellen Wachstum. Viele der jetzt 5 Jahre alten Bäume in Anatolien haben bereits eine Höhe von 17 m bei einem Stammesdurchschnitt von 30 cm erreicht. Vergleichsweise sei angeführt, daß ein fünfjähriger Tannenbaum nur eine Höhe von 70 cm und eine Dicke von 2 cm erreicht. Auch für den Bau von landwirtschaftlichen Wagen, Werkzeugen und Telefonmasten ist das Holz der Eucalypten geeignet<sup>2)</sup>.

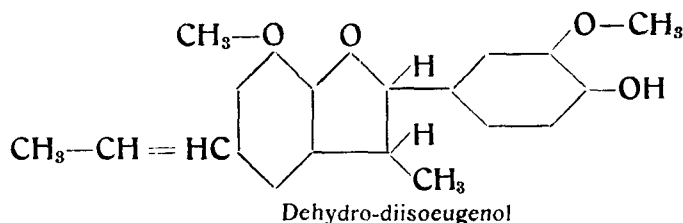
Zur Heilung von Verbrennungen empfehlen B. Slack und P. MacMahon<sup>3)</sup> sofortige Behandlung mit einer 10 %igen Eucalyptusölsalbe. Auch nach einer Behandlung der Brandwunden mit Tannin ist die Verwendung dieser Salbe angebracht, da sie die Reinigung der Wunden und ihre Heilung begünstigt.

**Öl von *Eucalyptus dives*.** Nach W. E. Hugett<sup>4)</sup> erhält man aus dem Öl von *Eucalyptus dives* durch Methoden, bei denen Razemisierung vermieden wird, immer ein Gemisch von l- und dl-Piperiton. Aus diesem Öl durch Dampfdestillation oder Lösungsmittel gewonnene Piperitone hatten eine Aktivität, die bei den verschiedenen Auszugsmethoden nur wenig schwankte. Demnach bewirken die üblichen Isolierungsmethoden nur geringe Razemisierung dieses Ketons. Vermutlich kommt Piperiton in *Eucalyptus dives* in der Natur teilweise razemisiert vor. Piperitone aus den Ölen von *Eucalyptus*

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 67 (1944), 149. — <sup>2)</sup> Europa-Kabel vom 26. 5. 1944. — <sup>3)</sup> Brit. med. Journ. 1940, II, 805. Nach E. Mercks Jahresbericht 55 (1943), 168. — <sup>4)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 60 (1941), 67. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II, 1011.

*australiana* und *E. piperita* hatten eine ähnliche Aktivität wie die aus dem Öl von *Eucalyptus dives*. Man kennt zwei Formen von dl-Piperiton: Smp. — 19 und — 37°. Der ausgedehnte Siedebereich der Piperitone (222,5 bis 234,7°) ist eine Folge der Keto-Enolbildung bei der Siedetemperatur. Die Drehung wechselt beträchtlich in den verschiedenen Lösungsmitteln.

**Eugenol.** Dem Dehydro-diisoeugenol kommt nach G. Aulin-Erdtmann<sup>1)</sup> folgende Struktur zu:



A. Müller und A. Horvath<sup>2)</sup> wiesen nach, daß Diisoeugenol und Di-isohomogenol (Bispropenylphenoläther) 2-Methyl-3-äthyl-1-phenylhydrinden-Derivate sind.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird nach L. Palfray und Mitarbeitern<sup>3)</sup> Eugenol, dessen doppelte Bindung nicht konjugiert ist, in Gegenwart von Raneynickel viel leichter hydriert als Isoeugenol, bei dem die doppelte Bindung in Konjugation zum Kern steht. Diese Abhängigkeit der Hydrierung von der relativen Lage der Äthylenverbindung zum Kern kann man auch beim Estragol und Isoestragol (= Anethol), beim Safrol und Isosafrol beobachten.

**Öl von Eupatorium cannabinum.** Im Wasserhanf (Kunigundenkraut, *Eupatorium cannabinum* L.) wurden von G. Madaus<sup>4)</sup> 0,36% ätherisches Öl gefunden.

**Öl von Evodia hortensis.** Aus den Blättern von *Evodia hortensis* Forst. erhielt C. Y. van Hulssen<sup>5)</sup> durch Wasserdampfdestillation ein Öl mit folgenden Kennzahlen: d 0,9795 bis 0,9801,  $\alpha$  — 56,2 bis — 59,2°,  $n_{D_{20}^{\circ}}$  1,4842, S. Z. 30,5, E. Z. nach Actlg. 66,6°, Aldehyd ( $C_{10}H_{18}O$ ) 3%<sup>6)</sup>. Das Öl enthielt u. a. ein Keton, wahrscheinlich 3-Methylen-5-keto-6-methyltetrahydrocumarin  $C_{10}H_{12}O_2$  (Semicarbazon Smp. 188°, Hydrazon Smp. 258 bis 260°).

**Fenchelöl.** Die Anbaufläche für Fenchel wurde nach W. Tiefensee<sup>7)</sup> im Jahre 1943 um fast 100% in Bothfeld bei Lützen erhöht. Während 1942 dort 35 Morgen mit Fenchel bestellt waren, baute man 1943 auf rund 64 Morgen Fenchel an. Auch in Borau bei Weißenfels wurde die Anbaufläche des Fenchels gegenüber dem Vorjahr etwas vergrößert.

Ein vorzügliches Abhaltungs- und Vertreibungsmittel für Kleiderläuse ist das Fenchelöl. Die Läuse werden hierdurch allerdings nicht getötet; dagegen haftet der Geruch des Fenchelöls dem Körper sehr lange an und schützt ihn vor neuem Befall. Zur Verwendung verdünnt man das Öl mit gleichen Teilen Alkohol und träufelt es in die Kleider oder Verbände<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Svensk. Kem. Tidskr. 54 (1942), 168. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 947. — <sup>2)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 855. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 403. — <sup>4)</sup> Die deutsche Heilpflanze 59 (1944), 12. — <sup>5)</sup> Ing. Nederland.-Indie 8, Nr. 9 (1941), 89. Nach Chem. Abstracts 36 (1942), 4970. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 291. — <sup>6)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 924. — <sup>7)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 89. — <sup>8)</sup> E. Mercks Jahresbericht 56 (1944), 111.

**Fenchol.** Auf Grund der Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ameisensäure-Ester des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchols mit Methylmagnesiumjodid sind nach W. Treibs<sup>1)</sup> dem  $\alpha$ -Fenchol die endo- und dem  $\beta$ -Fenchol die stärker behinderte exo-Konfiguration zuzuschreiben. Diese Feststellung entspricht der Konfiguration der Borneole, wonach Borneol als exo-Form anzusehen ist.

Durch Hydrieren von  $\alpha$ -Fenchon mit Raneynickel als Katalysator und Reinigen der Hydrierungsprodukte über das saure Phthalat gewannen W. Hückel und Mitarbeiter<sup>2)</sup>  $\beta$ -Fenchol. Die Eigenschaften des erhaltenen  $\beta$ -Fenchols stimmten hinsichtlich Schmelzpunkt und Dichte mit den Angaben von Schmidt und Schulz<sup>3)</sup>, hinsichtlich der Drehung mit den Angaben von Kenion und Priston<sup>4)</sup> überein: Smp.  $+5,6^\circ$ ,  $d_{40}^{20,5^\circ}$  0,9629,  $n_{D20} 1,47780$ ,  $[\alpha]_{D20,45} -23,38^\circ$ . Die Abhängigkeit der Drehung des  $\beta$ -Fenchols vom Lösungsmittel war verhältnismäßig gering und ganz anderer Art als beim  $\alpha$ -Fenchol. Beide Fenchole waren in der Drehung stark abhängig von der Konzentration, deren Erhöhung beim  $\alpha$ -Fenchol eine Zunahme, beim  $\beta$ -Fenchol eine Abnahme zur Folge hat. Die niedrigste Drehung zeigte  $\beta$ -Fenchol in verdünnter alkoholischer Lösung.  $\beta$ -Fenchylamin wurde durch Hydrieren des Oxims mit Raneynickel in alkoholischer Lösung unter Druck erhalten.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formylfenchylamin zeigten in allen Lösungsmitteln Mutarotation, die schon Wallach in der  $\alpha$ -Verbindung beobachtet hatte.

**Fenchon.** Durch Halogenieren von Fenchon in Gegenwart von Kupferpulver erhielt L. Ja. Brjussowa<sup>5)</sup> unter Halogenwasserstoffentwicklung leicht die Mono- und Polyhalogenderivate. Erstere ließen sich mit Wasserdampf von letzteren abdestillieren und trennen. An Monoderivaten wurden 15 bis 20 % erhalten. Das erhaltene Bromfenchon war nicht einheitlich und enthielt Bromcampher, der durch innermolekulare Umwandlung entstand, ferner 6-Bromfenchon als Hauptprodukt und ein Isomeres des 6-Bromfenchons. 6-Bromfenchon konnte in  $\gamma$ -Fencholsäure und über den Alkohol in Fenchon übergeführt werden. Reduktion von Bromfenchon mit Natrium in absolutem Alkohol ergab einen teilweise kristallisierenden Alkohol, der mit Phthalsäure einen sauren Ester (Smp. 139 bis  $140^\circ$ ) und einen Ester (Smp. 151 bis  $155^\circ$ ) lieferte. Der flüssige Alkohol (Sdp. 90 bis  $91^\circ$  [12 mm]) ergab bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Keton, das mit Semicarbazid fraktioniert kristallisierte und in der ersten Fraktion mit dem Semicarbazon des Camphers, in der zweiten mit dem des Isofenchons nur geringe Depression aufwies. Die dritte Fraktion des Semicarbazons hatte den Schmelzpunkt  $150^\circ$ . Behandeln von Bromfenchon mit Pottasche ergab innerhalb 50 Stunden als Hauptprodukt 1-Oxo-isofenchylalkohol (Sdp. 110 bis  $112^\circ$  [7 mm]; Phthalestersäure Smp. 114 bis  $115^\circ$ ). Die Reduktion der Polyhalogenidverbindungen führte zu Borneol und einem Alkohol der Bruttoformel  $C_{10}H_{18}O$  (Sdp. 88,4 bis  $89^\circ$  [13 mm]; Phthalestersäure Smp. 137 bis  $138^\circ$ ; Phenylurethan Smp. 101 bis  $103^\circ$ ). Behandeln des Alkohols mit Kaliumbisulfat ergab einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  (Sdp. 150 bis  $151^\circ$  [745 mm]). Die Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure führte zum Fenchon.

**Öl von Galeopsis-Arten.** M. Roberg und G. Meyer<sup>6)</sup> gewannen aus den lufttrockenen Blättern und aus dem lufttrockenen Kraut verschiedener *Galeopsis*-Arten (*G. Ladanum*, *G. segetum*, *G. pubescens* und *G. Tetralit*) die ätherischen Öle. Die Ausbeuten betrugen aus den Blättern 0,07 bis 0,1 % und aus dem Kraut 0,04 bis 0,09 %.

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 556 (1944), 10. — <sup>2)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 220. — <sup>3)</sup> Vgl. Bericht 1935, 97. — <sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 127 (1925), 1472. — <sup>5)</sup> Journ. Chim. gén. (russ.) 10 (72) (1940), 1462. Nach Chem. Zentralbl. 1941, II. 45. — <sup>6)</sup> Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 96.



**Geraniumöl.** Nach einem Bericht des Oil, Paint and Drug Reporter<sup>1)</sup> rechnete man in Belgisch-Kongo im Jahre 1941 mit einer Erzeugung von 3000 kg Geraniumöl. Im Jahre 1942 sollte diese Menge auf 4000 kg erhöht werden. Mit der Gewinnung von Geraniumöl in Belgisch-Kongo hat man 1937 angefangen. Bis Anfang 1940 war Belgien der wichtigste Abnehmer für dieses Öl.

Einen kurzen Aufsatz über den Anbau von Geraniumpflanzen in Afrika und die Gewinnung des ätherischen Öls hat von Seume<sup>2)</sup> veröffentlicht. Dem Artikel sind zahlreiche Literaturangaben beigegeben.

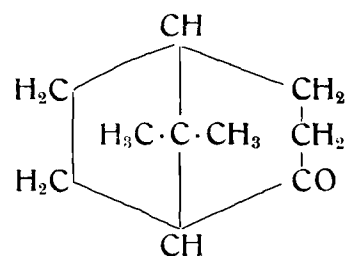
In allen bisher untersuchten Geraniumölen (Bourbon, Algier, Marokko, Ägypten, Grasse, Madagaskar) und auch in den absoluten Ölen fanden S. Sabetay und L. Trabaud<sup>3)</sup> Eugenol. Es wurde als Benzoat identifiziert.

Im Geraniumöl hat F. D. Dodge<sup>4)</sup> Ameisensäure nachgewiesen. Zu dem Zweck wurden 10 g mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge verseift. Die Lösung wurde mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, dann bis zu 10 ccm durch Verdampfen eingengt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Zur filtrierten, mit Kalilauge neutralisierten Lösung gab man 15 ccm 20 %ige Quecksilberacetatlösung hinzu. Nach Erhitzen der Mischung auf 110° wurde der Niederschlag von Quecksilberchlorür gesammelt, getrocknet und gewogen.

**GINSTERÖL.** Ein von S. Sabetay und G. Igolen<sup>5)</sup> mit Hilfe von Petroläther aus *Spartium junceum* L. gewonnenes konkretes Öl enthielt freie Säuren (u. a. Caprylsäure), ein nach Leder und Pfeffer riechendes Phenol (Benzoat Smp. 58°), Fettaldehyd (Semicarbazon Smp. 120°), ein Terpen mit pinenartigem Geruch, Säuren (Ameisen-, Essig- und wahrscheinlich Palmitinsäure) und verschiedenartig riechende Alkohole.

**Öl aus den Wurzeln von *Hedychium coronarium*.** Aus den getrockneten Wurzeln von *Hedychium coronarium* Koenig (*Zingiberaceae*) erhielten A. Nostratis und L. Oliveros-Belardo<sup>6)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,124 % ätherisches Öl mit folgenden Kennzahlen:  $d_{20} 0,821$ ,  $[\alpha]_{D_{20}} -2^\circ$ ,  $n_{D_{20}} 1,4625$ , S. Z. 2,8, E. Z. 17,27, E. Z. nach Actlg. 74,71. Das Öl enthielt ungefähr 16 % Aldehyde und andere in Natriumbisulfitlösung lösliche Bestandteile. Ferner waren Phenole und Sesquiterpene vorhanden.

**Homoapocampher** (8,8-Dimethylbicyclo-1,2,3-octanon-(2)) gewannen G. Komppa und A. Bergström<sup>7)</sup>, ausgehend von Apocamphersäureanhydrid und Natriummalonester, über Hydroapocampherylessigsäure. Homoapocampher bildet eine weiche kristallinische Masse, die sowohl im Aussehen als auch im Geruch dem gewöhnlichen Campher stark ähnelt.



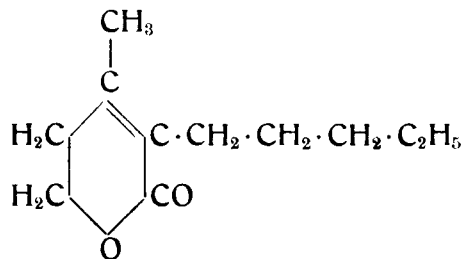
Homoapocampher

**Homocampher.** Eine neue von H. Rupe und Ch. Frey<sup>8)</sup> beschriebene Synthese des Homocamphers (1,8,8-Trimethylbicyclo-1,2,3-octanon-(2)) geht aus von Campherchinon, das mit Diazomethan unter Ringerweiterung 4-Methoxy-3,4-dehydrohomocampher

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 561. — <sup>2)</sup> Der Tropenpflanzer 46 (1943), 131. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 35. — <sup>4)</sup> Soap Sanit. Chemicals 17 (1941), 33, 49. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 80. — <sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 35. — <sup>6)</sup> Rev. filipina med. farm. 32 (1941), 62. Nach Fette und Seifen 50 (1943), 252. — <sup>7)</sup> Berl. Berichte 75 (1942), 1607. — <sup>8)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 627.

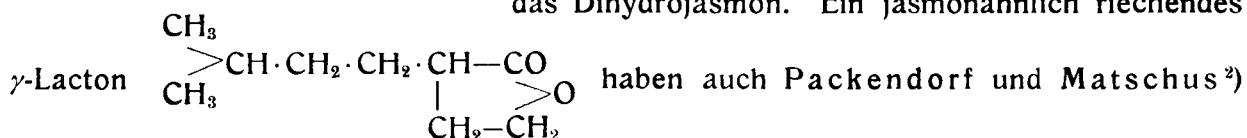
bildet. Diese Verbindung tritt in einer flüssigen cis-Form und einer festen trans-Form auf. Bei der Verseifung mit verdünnter Mineralsäure entsteht der sehr reaktionsfähige 4-Oxy-3,4-dehydrohomocampher. Von ihm leiten sich 2 Reihen von Verbindungen ab, solche mit der Enolform, dem 4-Oxy-3,4-dehydrohomocampher, und solche mit der Ketoform, dem 4-Ketohomocampher als Grundkörper. Die Hydrierung dieser Verbindung mit Nickelkatalysator liefert über den 3,4-Dehydrohomocampher als Zwischenprodukt den Homocampher.

**Jasmon.** In der Reihe der vielgliedrigen Ringketone bleibt der typische Geruch erhalten, wenn zwischen die Carbonylgruppe und ein benachbartes Kohlenstoffatom 1 oder 2 Sauerstoffbrücken eingeschoben werden. So ist das Exaltolid, das dem Exaltol entsprechende Lacton,



Dihydrojasmonlacton

ein wertvoller Riechstoff. Auch in der Jasmonreihe hat, wie L. Ruzicka und Mitarbeiter<sup>1)</sup> feststellten, eine analoge Abänderung ähnliche Wirkungen. Das von ihnen aus Ketobutanolbenzoat, Bromoanthester und wasserfreiem Dioxan unter Einwirkung von Zink gewonnene Dihydrojasmonlacton (2-Pentyl-3-methylpenten-2-olid-(5,1)) erinnerte im Geruch an das Dihydrojasmon. Ein jasmonähnlich riechendes



dargestellt.

**Jonon.** Von Y. R. Naves und P. Bachmann<sup>3)</sup> vorgenommene Messungen der physikalischen Konstanten, u. a. der Parachore und der Dipolmomente der Jonone, sowie der entsprechenden, durch Hydrieren erhaltenen Alkohole, führte zu dem Ergebnis, daß die Jonone cis-Äthylenstruktur (H,H) haben und ihre Buten- bzw. Butankette einen offenen Ring bilden.

Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon ließen sich leicht durch Bestimmung der Brechungsdispersion analysieren. Die Absorption im Ultraviolett von  $\beta$ -Jonon war stärker als die von  $\alpha$ -Jonon.

Ferner untersuchten die Genannten<sup>4)</sup> im Ultraviolett die Absorption der Jonone und verglichen die Ramanspektren der Jonone mit denen der Dihydrojonole. Hierdurch wurde der Einfluß der Konjugation ermittelt.

Eine Arbeit über die Jonone von H. Köster<sup>5)</sup> führte zu dem Ergebnis, daß die Methylgruppe am C<sub>9</sub> der Seitenkette der Jonone die Ringdoppelbindung gegen den umlagernden Einfluß der Alkalien festigt<sup>6)</sup>. Dabei ist es gleich, ob sie sich in  $\alpha$ -Stellung oder konjugiert zur Doppelbindung der Seitenkette in  $\beta$ -Stellung befindet.

A. Halaß und L. Rovira<sup>7)</sup> stellten, ausgehend vom Tetrahydrojonol, über das Oxyacetal den entsprechenden Aldehyd dar. Das Oxyacetal C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> wurde aus der Natriumverbindung des Tetrahydrojonols mit Bromacetal und etwas Kupferpulver als Katalysator erhalten. Der Oxyaldehyd zeichnete sich durch einen angenehmen Alde-

<sup>1)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 673. — <sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1942, II. 2130. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 2151. — <sup>4)</sup> Ebenda 27 (1944), 97. — <sup>5)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 553. — <sup>6)</sup> Vgl. Seite 29 dieses Berichts. — <sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. V. 8 (1941), 185.

hydgeruch aus, der an den der Fettaldehyde erinnerte, aber keineswegs den cedernartigen Geruch des Tetrahydrojonols aufwies.

Über den veilchenartigen Geruch des Palmöls findet man, wie F. Gruber<sup>1)</sup> mitteilt, die verschiedensten Ansichten in der Literatur. Nach der Meinung des Verfassers tragen neben dem von den meisten Forschern festgestellten Veilchenduft auch andre Grundstoffe, z. B. Pelargonaldehyd, Oenanthaldehyd und Methylnonylketon zu dem Geruch des Palmöls bei<sup>2)</sup>. Das im Palmöl enthaltene Carotin kann unter Bildung von Vitamin A zwei Moleküle Wasser anlagern. Das Vitamin A wird durch Wärme und Licht leicht zersetzt und verursacht dann durch Bildung von Jonon den Veilchengeruch. Ob es sich hierbei um eine noch ungeklärte Oxydation, eine Hydrolyse oder beides handelt, ist noch ungeklärt. Auch das Jonon hat prooxydative Eigenschaften und beschleunigt, zu Leinöl gegeben, dessen Oxydation.

**Iron.** Aus dem Verlauf der  $\alpha,\beta$ -Umlagerung der Irone im alkalischen wie im sauren Medium ging hervor, wie H. Köster<sup>3)</sup> mitteilt, daß die Irone sich analog den Jononen verhalten und diesen nahe verwandt sind. So zeigen die kristallinen Derivate des  $\alpha$ -Irons ebenso wie die des  $\alpha$ -Jonons das Verhalten nicht einheitlicher Stoffe. Dagegen geben die  $\beta$ -Jonone und das  $\beta$ -Iron, dessen Reindarstellung durch alkalische Umlagerung von aus Irisöl gewonnenem, über das Semicarbazon gereinigtem, kristallinischem Iron Köster gelang, einheitliche Semicarbazone. Die  $\alpha,\beta$ -Umlagerung des Irons bestätigte auch den Befund Ruzickas, daß der Hauptbestandteil des natürlichen Irons als  $\alpha$ -Form vorliegt.

Auf Grund der Absorptionsspektren der Thiosemicarbazone von Ironen englischen und französischen Ursprungs stellten A. E. Gillam und T. F. West<sup>4)</sup> fest, daß dort zwei verschiedene Formen von Iron vorliegen. Im Iron deutschen Ursprungs fand sich aber nur eine Form. Aus den spektroskopischen Daten des Irons wurde das Vorliegen des  $C=C-C=N$ -Chromophors abgeleitet, das auch im Thiosemicarbazon des  $\alpha$ -Jonons vorliegt.

**Isoeugenol.** Bei der Oxydation von Isoeugenol zu Vanillin erhielten R. R. Davies und H. H. Hodgson<sup>5)</sup> die besten Ergebnisse, ebenso wie bei der Oxydation von Isosafrol zu Piperonal, mit Bichromat unter Zusatz von Sulfanilsäure. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 67 %. Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung dagegen wurden nur 21 % Vanillin erhalten.

**Isopren.** H. Staudinger und H. W. Klever<sup>6)</sup> erhielten Isopren durch pyrogene Spaltung von Limonen, Dipenten und Myrcen mit guter Ausbeute, von Terpinen (aus Pinen) und Silvestren dagegen weniger leicht. Geringe Mengen Isopren wurden erhalten bei derselben Behandlung aus Terpinolen, Phellandren und Sabinen. Aus  $\gamma$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren entstand bei der pyrogenen Spaltung kein Isopren.

Demnach werden nur solche Terpene leicht zu Isopren gespalten, bei denen die Kohlenstoffbindung in  $\beta$ -Stellung zu einer ungesättigten Gruppe (Allylgruppierung) gelockert ist. Diese Doppelbindungsregel oder Allylgruppierungsregel macht das verschiedene Verhalten der Terpene bei der pyrogenen Zersetzung verständlich.

<sup>1)</sup> Bull. Nat. grasses Inst. colon. Marseille 27 (1943), 175. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 180. —

<sup>2)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 1059. — <sup>3)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 559. — <sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 1942, 483. — <sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. Ind. 62 (1943), 90. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 1279. — <sup>6)</sup> Berl. Berichte 75 (1942), 2059.

Th. Lennartz<sup>1)</sup> gewann aus Isopren durch katalytische Hydratation und Polymerisation in Eisessig in relativ guter Ausbeute Prenylacetat, das angenehm nach Fruchtäther roch, und daraus den Hemiterpenalkohol Prenol, ferner Geraniol, zwei primäre aliphatische, dem Geraniol isomere, aber tiefer siedende Monoterpenalkohole mit Lavendelgeruch, Farnesol und einen aliphatischen Diterpenalkohol  $C_{20}H_{34}O$ . Weiterhin wies er unter den Reaktionsprodukten noch Linalool neben einem tertiären Terpenalkohol nach. Bereits Wagner-Jauregg<sup>2)</sup> zeigte, daß aus Isopren neben cyclischen Terpenalkoholen, Äthern ( $\alpha$ -Terpineol, 1,4- und 1,8-Cineol) und Kohlenwasserstoffen auch aliphatische Terpenalkohole (Geraniol) und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe entstehen können. Favorsky und Lébédéva<sup>3)</sup> isolierten aus den Reaktionsprodukten, die durch Schütteln von Dimethylvinylcarbinol mit 20 % iger Schwefelsäure entstanden, neben Isopren und Prenol [2-Methylbuten-2-ol-(4)] die Terpenalkohole Linalool, Geraniol und Terpinhydrat.

Während man durch Erhitzen von Isopren unter Kohlendioxyd auf höhere Temperatur ( $285^\circ$ ) als Hauptprodukt das cyclische Dipren  $C_{10}H_{16}$  erhält, läßt sich, wie Th. W. Wagner-Jauregg<sup>4)</sup> mitteilt, das aliphatische Diisopren  $C_{10}H_{16}$  durch Polymerisation des Isoprens bei Zimmertemperatur in Gegenwart von „Clarit spezial“, einem sauren Aluminiumsilikat, als Katalysator mit 5 % Ausbeute des Gesamtumsatzes gewinnen. Diisopren ist ein farbloses, stark nach Fichtennadeln riechendes, sehr hygroskopisches Öl (Sdp.<sub>1,2</sub> 46 bis  $48,5^\circ$ ), das bei der Destillation unter Atmosphärendruck ein nicht flüchtiges, zähes, terpentinartig riechendes Polymerisat bildet. Die Hydrierung von Diisopren gab einen gegen Tetranitromethan gesättigten Kohlenwasserstoff mit angenehm würzigem Geruch.

**Isovaleraldehyd.** Über Vergiftung durch Dämpfe mit Isovaleraldehyd (2-Methylbutyraldehyd) bei sechs Mitarbeitern im chemischen Laboratorium berichtet F. Wilkinson<sup>5)</sup>. Die Vergiftungserscheinungen äußerten sich durch Druckgefühle in der Brust, Schwindelgefühl, Kopfschmerzen, Schweißausbruch, Pulsbeschleunigung, Erbrechen, Durchfälle, in einem einzigen Falle durch partiellen Pneumothorax.

**Kaffeeblütenöl.** Aus Kaffeeblüten von *Coffea arabica* (Rubiaceae) gewann N. G. Arrillaga<sup>6)</sup> durch Enfleurage 0,4 % eines gelben aromatischen konkreten Öls. Durch Ausziehen mit Petroläther erhielt der Verfasser 0,7 % eines Öls, das sich in Verdünnung durch Geruch nach Kaffee mit einer schwachen Cassie-, Jasmin- und Mimosanote auszeichnete.

**Kamillenöl.** Einem Aufsatz von R. Limbach<sup>7)</sup> über den Anbau der echten Kamille, *Matricaria chamomilla* L., entnehmen wir folgendes: Die beste deutsche Qualität wächst auf dem Marschboden Ostfrieslands, die zweitbeste in Sachsen. Die aus Ungarn eingeführte Kamille kommt an dritter, höchstens an zweiter Stelle. Zum Anbau braucht man für 1 ha etwa 2 kg Saatgut. In etwa 10 bis 12 Wochen wächst die Kamille bis zur Blüte. Darum kann man sie von April bis Anfang August, also auch als Zweitfrucht aussäen. Am besten geeignet ist für die Kamille lehmhaltiger, humushaltiger, nicht zu trockener Boden. Die Aussaat muß ganz flach auf festgewalztem Boden erfolgen, da die Keimung durch Dunkelheit gehemmt wird. Das Saatkorn darf also

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 831. — <sup>2)</sup> Vgl. Bericht 1933, 107. — <sup>3)</sup> Ebenda 1940, 89. — <sup>4)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 1161. — <sup>5)</sup> Journ. of Hyg. 40 (1940), 555. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 443. — <sup>6)</sup> Rev. agr. ind. com. (Puerto Rico) 34 (1942), 82. Chem. Abstracts 36 (1942), 4286. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 292. — <sup>7)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 88, S. 5.

nicht zu tief in den Boden kommen. Für die Ernte schlägt der Verfasser folgende Arbeitsweisen vor: 1. Man mäht täglich von taufreiem Bestand das frische Kraut auf dem Feld und breitet es auf breiten Tischen aus. Dann können die Blüten mit der Hand abgezupft werden, ohne daß man sich zu bücken braucht. 2. Man trocknet das gemähte Kraut zunächst auf dem Felde, hierauf in Trockenapparaten oder auch auf Heureutern. Im Winter oder in arbeitsarmer Zeit können die Blüten dann in der Scheune oder anderen Arbeitsräumen abgepflückt werden. 3. Das frisch geerntete Kraut wird an Ort und Stelle in irgendeiner Form sofort verarbeitet, z. B. der Destillation oder Extraktion unterworfen. Was den Ertrag an Blüten anbelangt, so hängt er von der Art des Bodens, der Feuchtigkeit usw. ab. Man rechnet mit etwa 10 bis 15 kg trockenen Blüten von einem Ar. Aus wildwachsenden Beständen wurden in Deutschland im Jahre 1937 gegen 80000 kg und 1938 gegen 29500 kg trockene Blüten gesammelt.

Ungarische Kamillen vom Jahre 1942 zeichneten sich, wie P. Rom und M. Hubatsek<sup>1)</sup> mitteilten, durch einen hohen Gehalt an ätherischem Öl aus. Besonders viel ätherisches Öl enthielten die handgepflückten Sorten; durch sachgemäße künstliche Trocknung wurde der Gehalt an ätherischem Öl nicht vermindert.

**Kartoffelöl.** Die Geruchs- und Geschmacksstoffe der Kartoffel gewannen W. Kröner und H. Wegner<sup>2)</sup> durch Wasserdampfdestillation und Ausschütteln des Destillats mit Äther. Die Ausbeute betrug 0,6 bis 1 g aus 100 kg Kartoffeln. Das auf diese Weise gewonnene braune Rohöl enthielt neben ungesättigten Anteilen ein Pentanol (10 % des Gesamtöls). In den höheren Fraktionen des Rohöls fand sich in steigendem Maße Schwefel.

**Kiefernadelöle.** Sibirisches Kiefernöl (Kiefernadelöl?) hatte nach G. Karaiwanoff<sup>3)</sup> folgende Zusammensetzung: 30 % Bornylacetat, 20 % Camphen, 15 % Pinen, 35 % monocyclische Terpene.

Ein Kiefernöl (Kiefernadelöl) von *Pinus halepensis* Mill. aus der Krim enthielt neben Bornylacetat 10 % Pinen, 6 % Camphen und 15 % Alkohole (besonders Borneol als Formiat oder Acetat).

**Kirschlorbeeröl.** Man nahm bisher an, daß in den Kirschlorbeerblättern Prulaurasin, das Glukosid des razemischen Mandelsäurenitrils, enthalten sei. Plouvier vertrat dagegen die Ansicht, daß Prulaurasin durch Razemisation erst bei der Gewinnung aus Kirschlorbeerblättern aus dem l-Amygdonitrilglukosid entstehe. Letzteres geht beim Erhitzen und besonders leicht in Gegenwart des bei der Darstellung zugesetzten Calciumcarbonats in Prulaurasin über. L. Rosenthaler<sup>4)</sup> prüfte zur Klärung der Frage noch einmal nach, welches der Blausäureglukoside in den Kirschlorbeerblättern vorkommt. Er zerschnitt die Kirschlorbeerblätter in einer 5 %igen weingeistigen Bleiacetatlösung und ließ die Blätter mehrere Tage in dieser Lösung. Hierauf wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trocknung gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Flüssigkeit wiederum im Vakuum eingedampft. Nach weiterer Behandlung des Rückstandes auf dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Filtrieren, Ausäthern, erhielt Rosenthaler bei 132 bis 133° schmelzende linksdrehende Kristalle von l-Mandelsäure. In einem weiteren Versuch stellte er das Glukosid

<sup>1)</sup> Ber. ung. pharmaz. Ges. 18 (1942), 445. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1386. — <sup>2)</sup> Naturwiss. 1942, 586. Nach Zeitschr. Unters. d. Lebensm. 85 (1943), 388. — <sup>3)</sup> Chem. u. Ind. (russisch) 21 (1943), 187. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 497. — <sup>4)</sup> Pharm. Acta Helvet. 19 (1944), 100.



selbst dar. Es zeigte eine Drehung von  $[\alpha]_{D_{20}^{\circ}} - 27,32^{\circ}$ . Demnach ist in den Kirschlorbeerblättern nicht dl-, sondern l-Mandelsäurenitrilglukosid enthalten. Auch in diesem Falle bevorzugt also die Pflanze die Bildung optisch aktiver Stoffe.

**Kissipfeffer.** Auszüge aus Kissipfeffer (*Piper Famechoni* Heck) aus Französisch-Guinea stellten S. Sabetay und L. Trabaud<sup>1)</sup> dar. Sie bestimmten die Konstanten und berichteten über die Verwendungsmöglichkeiten des Resinoïds aus Kissipfeffer.

**Knoblauchöl.** Zur Bestimmung des ätherischen Öls im Knoblauch zerquetschen A. Guillaume und H. Bégon<sup>2)</sup> 10 g der von den Hüllen befreiten Knoblauchzehen und mazerieren sie eine Stunde lang mit 300 ccm Wasser. Dann werden nach Zugabe von 20 ccm Alkohol und 2 ccm Öl 275 ccm abdestilliert. Das Destillat wird unter 10 ccm Wasser aufgefangen. Hierzu gibt man 10 ccm Zehntelnormal-Silbernitratlösung, läßt 24 Stunden im Dunkeln stehen, filtriert, wäscht viermal mit 20 ccm Wasser nach, macht das Filtrat mit 10 ccm Ammoniak alkalisch und titriert rhodanometrisch.

**Kümmelöl.** Seit Jahren baut man, wie E. A. Mitscherlich<sup>3)</sup> mitteilt, in Königsberg Kümmel auch feldmäßig an. Der dort angebaute Kümmel ist durch ein feststehendes Korn ausgezeichnet, d. h. zur Reifezeit fällt der Samen nicht aus. Demzufolge kann man auch mit der Ernte ruhig eine Zeit abwarten, die für die Wirtschaft besonders günstig ist. Man kann den Kümmel dann auch in Gebunden längere Zeit auf dem Felde stehen lassen, ohne Ausfälle befürchten zu müssen. Auf die Weiterzüchtung dieser besonderen Art mit feststehendem Korn wurde in Königsberg das Hauptaugenmerk gelegt. Des weiteren ist Königsberger Kümmel durch eine besondere Frühreife ausgezeichnet. Mitscherlich erzielte in Königsberg mit diesem Kümmel im zweiten Jahre 20 Doppelzentner pro ha und im dritten Jahre noch 14 Doppelzentner pro ha. Die Nachfrage nach dieser Art, die besonders in Kutschlau, ferner auf Eliteanbaustationen in Ostpreußen, in der Kurmark und in Schlesien angebaut wird, ist groß.

Königsberger Kümmelsamen ergaben nach E. F. Heeger<sup>4)</sup> die höchsten Keimfähigkeitswerte bei Lichtzutritt, während die Mehrzahl der übrigen Sorten und Herkunft ein fast indifferentes Verhalten hinsichtlich der Belichtung zeigte. Die Feststellung der Größe des Samens sowie die Ermittlung des 1000-Korn- und Hektolitergewichts führten bei den Kulturarten des Kümmels wie auch des Lavendels und Baldrians zu sicheren Unterscheidungsmerkmalen.

In Oldenburg ging, wie W. Tiefensee<sup>5)</sup> berichtet, der Anbau von Kümmel langsam zurück.

Die Ausbeute an ätherischem Öl bei Kümmel wurde, wie K. H. Bauer, W. Rudolf und E. F. Heeger<sup>6)</sup> mitteilten, durch feuchte Witterungsbedingungen gefördert.

Die Ursachen, welche den Ertrag des feldmäßigen Kümmelanbaus mindern, können, wie W. Tiefensee<sup>7)</sup> mitteilt, sehr verschieden sein. Nachteilig ist in erster Linie das Auftreten der Kümmelmotte. Ferner haben ungünstige Wirkung Trockenheit und Regenwetter durch Verzögerung der Ernte und Bildung von

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 36. — <sup>2)</sup> Ann. pharm. franç. 2 (1944), 9. Nach Chem. Zentralbl. 1945, I. 581. — <sup>3)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 114. — <sup>4)</sup> Ebenda 222. — <sup>5)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 89. — <sup>6)</sup> Landwirtschtl. Jahrbuch 92 (1942), 1. Nach Chem. Zentralbl. 1943. — <sup>7)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 87, S. 7.

Unkraut. Aus einer Rundfrage, die Tiefensee veranstaltete, ging hervor, daß Kümmel sowohl auf schweren Lehmböden als auch auf mittleren und leichten Böden gut gedeihen kann. Kümmel ist nicht sehr anspruchsvoll in bezug auf Boden, nur ist Sand zu meiden. Für die Erzielung einer guten Ernte scheint Stickstoffdüngung nicht ausschlaggebend zu sein. Wichtiger ist die Überfrucht. Auch bei geringer Stickstoffdüngung ist eine gute Ernte möglich, wenn eine geeignete Überfrucht wie Erbsen oder Mohn gewählt wurde. Dagegen wirken Hafer und Roggen als Überfrucht wachstumshemmend auf Kümmel. Eine Vorbedingung für eine gute Kümmelernte ist auch möglichst frühzeitiges Aussäen.

Zur Bekämpfung der Kümmelmotte, deren Auftreten in Kümmelkulturen in den letzten Jahren öfter beobachtet wurde, empfiehlt R. Lange<sup>1)</sup> die neuartigen Stäubemittel auf organischer Grundlage, die aus einheimischen Rohstoffen hergestellt werden können. Diese Mittel, wie die Präparate Nr. 2374 und 2352 der I. G. Farbenindustrie, hatten in 1,5 und 2 %iger Konzentration durchschnittliche Abtötungsziffern von 90 bis 95 %. Unter den Pyrethrum-Derris-Spritzmitteln bewährte sich das Präparat Kontax in 0,2 %iger Konzentration. Von den Pyrethrum-Spritzmitteln erzielten Chrysantol in 0,5 %iger Konzentration und Pyrotox bei einer Konzentration 1:300 eine ausreichende Abtötung. Das beste Vorbeugungsmittel gegen Ertragsausfälle durch die Kümmelmotte dürfte eine gründliche Stickstoffdüngung sein. Eine sehr späte Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak scheint außerdem die Kümmelmotteneier abzutöten. Ferner muß man für lückenlosen Bestand der Kümmelfelder und geeignete Vorfrucht Sorge tragen. Flachs wirkt sehr ungünstig als Vorfrucht.

**Lavendelöl.** In Bulgarien haben Anbauversuche mit Lavendel in den Bezirken von Karlowo und Karlofer gute Ergebnisse gezeigt<sup>2)</sup>. Man hatte den Lavendel in den letzten Jahren aus Frankreich eingeführt. Während die ersten Lavendelfelder in Bulgarien 300 bis 400 m über dem Meere lagen, wurden die folgenden in Höhen über 900 m angelegt. Die letzteren Anlagen lieferten das beste Öl. Im Jahre 1943 baute man in Bulgarien den Lavendel auf einer Fläche von 700 Dekar an, die sich fast ausschließlich im Bezirk von Karlowo befand. Auf den noch jungen Pflanzungen wurden von 1 ha 1 bis 2 kg Lavendelöl gewonnen.

Über den Anbau von Lavendel in Dänemark zur Gewinnung von ätherischem Öl teilte die Firma A/S. C. Schous Fabrikker<sup>3)</sup> etwa folgendes mit: Im Herbst 1935 bepflanzte die genannte Firma etwa 10 ha Land mit Lavendelpflanzen, die aus dänischem Gartenlavendel verschiedener Landesteile ausgewählt waren. Der Ölgehalt dieser Pflanzen und die Art ihres Wachstums wechselten sehr stark. Es wurden Schwankungen zwischen 0,15 und 0,8 % Ausbeute an ätherischem Öl aus frischen Blüten mit etwa 10 cm hohem Stengel festgestellt. Der Gehalt der Öle an Estern wechselte ebenfalls zwischen 25 und 58 %, berechnet als Linalylacetat. Im Jahre 1938 konnten nach Erweiterung der Anbaufläche über 100 kg Lavendelöl gewonnen werden. Es wird an der Züchtung eines Stammes gearbeitet, dessen Ölgehalt hoch und dessen Qualität gut ist. Man unternimmt u. a. Kreuzungsversuche mit dänischen Lavendelsorten, die sich durch ihren starken und feinen Duft auszeichnen.

Der englische Lavendel, der ebenfalls versuchsweise in Dänemark angebaut wurde, war besonders gegen Kälte weit empfindlicher als die dänischen Lavendelsorten.

<sup>1)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 87, S. 6. — <sup>2)</sup> Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 79. — <sup>3)</sup> Pharm. Industrie 11 (1944), 465.

Untersuchungen über die Beziehungen, die zwischen der Anzahl der Drüsenhaare der Lavendelblüten und ihrem Gehalt an ätherischem Öl bestehen, haben E. Schratz und M. Spaning<sup>1)</sup> durchgeführt. Sie zeigten, daß die Menge des von der Pflanze gebildeten ätherischen Öls beim Lavendel weitgehend von der Zahl der vorhandenen Drüsenhaare abhängt. In erster Linie kommt der Ölgehalt der Kelche der Lavendelblüten in Betracht. Die Untersuchung ergab, daß die Drüsenköpfchen nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche des Kelches verteilt sind. Vor allem finden sich die Öldrüsen in den Tälern zwischen den Rippen. Das der Oberlippe entsprechende Blättchen ist am ärmsten mit Öldrüsen besetzt. Etwa 18 bis 28 Öldrüsen befinden sich in jedem Feld. Die beiden angrenzenden Blättchen besitzen in den Feldern zwischen den Rippen etwa 40 bis 65 Drüsen. Zur Durchführung der vergleichenden Zählungen zogen die Verfasser nur die 4 Felder zwischen den Rippen der beiden unteren Kelchblättchen heran. Der untere Teil des längs gespaltenen Kelches wurde vor der Untersuchung 2 Tage in 30 %ige Salpetersäure gelegt. Hiernach hellten sich die Sternhaare auf, außerdem färbten sich die Drüsenköpfe braun, so daß eine genaue Auszählung leicht durchführbar war. Bei einem mittleren Ölgehalt der Blüten von 5,35 % gab die Auszählung eine Drüsenzahl der Kelche von 65,7, bei einem Ölgehalt von 4,6 % eine Drüsenzahl von 58,9, bei einem Ölgehalt von 3,28 % eine Drüsenzahl von 48,3 und bei einem Ölgehalt von 1,58 % eine Drüsenzahl von 35,6. Demnach bestehen ganz feste Beziehungen zwischen dem Ölgehalt und der Anzahl der Drüsen. Durch mikroskopische Betrachtung von etwa 3 Kelchen ließen sich bereits aus einer Population diejenigen Individuen ausfindig machen, die eine hohe Ölausbeute versprachen. Eine solche mikroskopische Untersuchung läßt sich anwenden, wenn die junge Pflanze nur einige wenige Blüten gebildet hat und bildet somit ein wertvolles Hilfsmittel bei der Bestimmung des ätherischen Öls von Lavendelpflanzen.

Beim Lavendel-Saatgut ist, wie E. F. Heeger<sup>2)</sup> mitteilt, das 1000-Korn-Gewicht ein wichtiges Merkmal bei der Artenechtheitsbestimmung. Bei einem solchen von über 1 g handelt es sich um Spik-Lavendel, bei einem solchen unter 1 g um den echten Lavendel.

Durch Wasserdampfdestillation gewann Chiris<sup>3)</sup> aus dem Kraute von *Lavandula delphinensis*, die man in Segriés in der Gegend von Moustriers-Sainte-Marie, in einer Höhenlage von 800 m angebaut hatte, mit einer Ausbeute von 1,2 % das ätherische Öl. Es hatte folgende Kennzahlen:  $d_{15}^0$  0,8837,  $\alpha_{D12}^0$   $-7^{\circ}46'$ ,  $n_{D20}^0$  1,4640,  $i/v$  1,70,  $i/f$  1,94, S. Z. 0,56, E. Z. 150,1, E. Z. nach Formylierung in der Kälte 218,84, Estergehalt 52,47 %, freie Alkohole 21,35 %, Gesamtalkohole 62,46 %, Carbonylzahl 11,74, löslich in 17 Vol. 70 %igen Alkohols (mit leichter Trübung), in 3 Vol. 75 %igen Alkohols.

In diesem Öl wies L. Bénézet<sup>4)</sup> folgende Stoffe nach: Furfurol und Diacetyl (in Spuren), *n*-Butylaldehyd 0,01 %, Isovaleraldehyd 0,02 %,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexenal 0,016 %, *n*-Octylaldehyd 0,03 %, Citronellal 0,016 %, *n*-Decylaldehyd 0,028 %, Citral 0,016 %, Cuminaldehyd 0,028 %, nicht identifizierte Aldehyde 0,028 %, ferner Essig-, *n*-Butter-, Isovalerian-, Capron-, und Caprylsäure in Mengen von 0,0007 bis 0,0037 %, eine nicht identifizierte Säure, Cumarin 0,04 %, ein nicht identifiziertes Lacton 0,01 %, Thymol 0,005 %, Eugenol 0,005 %, ein nicht identifiziertes Phenol 0,01 %, *l*-Linalool und *d*-Äthylamylcarbinol.

<sup>1)</sup> Die deutsche Heilpflanze 10 (1941), 1. — <sup>2)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 222. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 454. — <sup>4)</sup> Ebenda 129.

Eine Untersuchung über Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Oxyde der Sesquiterpenreihe, die in französischem Lavendelöl vorkommen, haben C. F. Seidel, P. H. Müller und H. Schinz<sup>1)</sup> veröffentlicht. Bisher waren von Sesquiterpenen im Lavendelöl nur Caryophyllen und Cedren gefunden worden. Die genannten Verfasser konnten folgende Verbindungen aus dem Öl isolieren. 1. einen primären (vielleicht auch sekundären), wahrscheinlich tricyclischen Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  (Allophanat Smp. 183 bis 187°), 2. einen primären monocyclischen Alkohol  $C_{15}H_{26}O$ , der in eine Tetrahydroverbindung übergeführt werden konnte, 3. einen als Ester vorhandenen primären tricyclischen Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  (Allophanat Smp. 188 bis 189°), 4. ein als Ester vorhandenes Diol  $C_{15}H_{26}O_2$  (Smp. 150 bis 151°), 5. freies Cadinol, 6. freies Bisabolol, 7. Caryophyllen, 8. Cadinen, 9. Bisabolen, 10. ein bicyclisches Oxyd  $C_{15}H_{24}O$  (Smp. 62 bis 63°). Cedren, dessen Vorhandensein im Lavendelöl Volmar und Thurkauf<sup>2)</sup> vermuteten, konnte nicht nachgewiesen werden.

Ferner wiesen Seidel, Schinz und Müller<sup>3)</sup> in französischem Lavendelöl außer den bereits bekannten Alkoholen Linalool, Geraniol, Nerol und d-Borneol 3 weitere zur  $C_{10}$ -Reihe gehörige Alkohole l-Lavandulol<sup>4)</sup>, d-Citronellol und Cuminalkohol nach. In den Vorläufen des Öls fanden sie n-Hexylalkohol. Ferner untersuchten sie die über 100° (11 mm) siedenden Anteile dieses Öls und stellten darin die Anwesenheit von Valerian- und Capronsäure, ferner von einer noch nicht genau aufgeklärten Heptylsäure, von Pelargonsäure, Tiglinsäure, einer ungesättigten Capronsäure (nicht sicher), einer Octylensäure, einer monocyclischen einfach-ungesättigten Säure  $C_{10}H_{14}O_2$ , Benzoesäure und einer Säure  $C_{10}H_{12}O_2$  unbekannter Konstitution fest. Die von anderen Autoren im Lavendelöl festgestellte Buttersäure konnten Seidel und Mitarbeiter nicht nachweisen. In den sauren Teilen der Fraktionen fanden sie nach der Verseifung die bereits bekannten Lactone Cumarin und Umbelliferon-methyläther. Die oben erwähnten Säuren stammten nicht nur aus Estern der Monoterpenalkohole, sondern auch aus solchen mit niedrigerer und höherer Anzahl von Kohlenstoffatomen.

L. Crabalona<sup>5)</sup> fand im Lavendelöl etwa 0,5 % 1-Vinyl-n-amylcarbinol (Octen-1-ol-[3]). Die Verbindung kommt in diesem Öl hauptsächlich gebunden an Essigsäure vor. Gestützt wurde der Befund auch durch die synthetische Herstellung des entsprechenden razemischen Alkohols aus Acrolein und n-Amylmagnesiumbromid. Dieser war mit der aus dem Öl erhaltenen linksdrehenden Verbindung in physikalischer und chemischer Hinsicht identisch. Verschieden waren nur die kristallinische Form und der Schmelzpunkt des sauren Phthalsäureesters (57° l-, 77° dl-Verbindung). Das aus dem Öl gewonnene linksdrehende Carbinol zeichnete sich durch starken Würzgeruch und süßen Geschmack aus. Die Verbindung war bereits in dem Blätteröl von *Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc. *F. Formosana* Hayata von Kafuku und Mitarbeitern gefunden worden<sup>6)</sup>.

Durch Bestimmung der Dispersion der Drehung lassen sich, wie P. Gilly und G. Igolen<sup>7)</sup> feststellten, Fälschungen von Lavendelölen erkennen. Die früher von Naves und Angla<sup>8)</sup> angegebenen Grenzwerte trafen allerdings nicht zu.

Schiu-, Lavandin- und Spiköl dienen mitunter zur Verfälschung von Lavendelöl. Da diese Öle im Gegensatz zum Lavendelöl ausreichende Mengen Borneol enthalten,

<sup>1)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 738. — <sup>2)</sup> Vgl. Bericht 1930, 52. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 663. —

<sup>4)</sup> Vgl. Bericht 1942/43, 100. — <sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. V. 11 (1944), 67. — <sup>6)</sup> Vgl. Bericht 1939, 38. — <sup>7)</sup> Ann. chim. analyt. 25 (1943), 130. Nach Chem. Zentralbl. 1945, I. 350. — <sup>8)</sup> Vgl. Chem. Zentralbl. 1942, II. 109; Bericht 1942/43, 23.

lassen sich, wie Y. R. Naves<sup>1)</sup> mitteilt, auf Grund der Borneolbestimmungen Verfälschungen von Lavendelöl nachweisen. Zu dem Zwecke bestimmt Naves den Borneolgehalt der fraglichen Lavendelöle mit Hilfe der auswählenden Formylierung in der Wärme nach Simmons<sup>2)</sup> unter Bedingungen, unter denen Linalool und Linalylacetat nur unwesentlich angegriffen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß im Lavendel- und Lavandinöl enthaltenes Oktanol-(3) ebenfalls leicht Formiat bildet.

**Lemongrasöl.** Nach einem Bericht des Department of Commerce<sup>3)</sup> hat sich die Erzeugung von Lemongrasöl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika erhöht. Gegenwärtig (1944) wird ein Fünftel des Gesamtbedarfs aus Florida bezogen. Auch in Guatemala, Brasilien und auf Haiti will man die Erzeugung von Lemongrasöl steigern. Im Jahre 1939 wurden nach den Vereinigten Staaten 265 short t Lemongrasöl eingeführt, wovon 232 t aus Indien kamen. 1940 war die gesamte Einfuhr auf 190 t zurückgegangen; hiervon kamen 132 t aus Indien.

**Öl von *Leptospermum citratum*.** Ein Öl von 2½-jährigen Pflanzen von *Leptospermum citratum* aus Kenya zeichnete sich durch einen starken Geruch nach Citronen aus und hatte folgende Eigenschaften:  $d_{16,50} 0,8834$ ,  $\alpha_{D_{210}} + 4,33^\circ$ , löslich in 3,1 Vol. 70%igen Alkohols, Aldehydgehalt, berechnet als Citral und Citronellal, 80,5% (Hydroxylaminmethode<sup>4)</sup>). Diese Kennzahlen entsprechen etwa denen des australischen Öls<sup>5)</sup>.

**Liebstocköl.** Über den feldmäßigen Anbau des Liebstocks teilt W. Struhk<sup>6)</sup> u. a. folgendes mit. Die Ansprüche des Liebstocks an den Boden sind nicht besonders groß. Liebstock verträgt auch noch raue Lagen und ist für Halbschatten dankbar. Man kann die Pflanze bis zu 4 Vegetationsjahren benutzen. Vom 2. Jahre an können die Wurzeln geerntet werden. Vermehrt werden die Pflanzen entweder durch Aussaat oder durch Stockteilung. Für den feldmäßigen Anbau kommt aber die Wurzelteilung kaum in Frage, da diese zu umständlich ist. Die Keimfähigkeit der Früchte beträgt häufig nur 50 bis 60 %. Man sät Liebstocksaamen in einem Abstand von 30 bis 40 cm in den Reihen zur Heranzucht der Pflanzen an. Die einjährigen Pflanzen werden ausgepflanzt, und zwar in einem Abstand von  $40 \times 40$  bis  $60 \times 60$  cm. Vor dem Auspflanzen wird das Feld mit Mist versehen, gepflügt und wie üblich zubereitet. Bewerfen des Liebstocks mit verrottetem Mist ist empfehlenswert. Man schneidet die Blätter dreimal im Jahr, und zwar Ende Mai, Anfang Juli und Ende August bis Anfang September. Das Auspflanzen des Liebstocks erfolgt entweder im September/Okttober oder im zeitigen Frühjahr. Ein Vergilben der Blätter ist vorwiegend auf Nährstoffmangel, insbesondere Stickstoffmangel, zurückzuführen und wird durch einsetzende Trockenheit wesentlich erhöht. Man erntet etwa 40 bis 60 dz grünes Kraut und 20 bis 25 dz frische Wurzeln bzw. 7,5 bis 10 dz getrocknete Wurzeln von 1 ha.

Aus 10 kg getrockneten, aus Belgien stammenden Liebstockwurzeln gewann Y. R. Naves<sup>7)</sup> durch Ausziehen mit Benzol 4,5% eines braunen, honigartigen, stark und charakteristisch riechenden Resinoïdes. Hieraus wurden durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck 185 g eines gelben, viskosen Liebstocköls gewonnen, das neben dem Geruch nach Liebstock einen Selleriegeruch

1) Helvet. chim. acta 27 (1944), 942. — 2) Analyst 40 (1915), 491; Bericht 1916, 95. — 3) Chem. Industrie 67 (1944), 38. — 4) Parfum. Record 33 (1942), 162. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 2320. — 5) Vgl. Bericht 1937, 49. — 6) Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 10 (1944), 49. — 7) Helvet. chim. acta 26 (1943), 1281.

mit buttersäureartigen, phenoligen und moschusartigen Nuancen aufwies. Das Öl hatte folgende Kennzahlen:  $d_{40}^{20}$  1,0028,  $\alpha_{D_{20}} + 1,74^\circ$ ,  $n_{D_{20}} 1,5422$ , V. Z. 248,2, löslich in 1,8 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthielt etwa 70% Phthalide, und zwar Butyliden- und n-Butylphthalid und Sedanonsäureanhydrid. Wahrscheinlich ist die Gegenwart von n-Butyldihydrophthalid oder n-Butyltetrahydrophthalid. Ferner waren in dem Öl Buttersäure, Carvacrol, Cumarin, Sesquiterpene und vielleicht Eugenol zugegen. Der nicht flüchtige Rückstand des mit Benzol erhaltenen Resinoïds enthielt freie Palmitinsäure, den Hydrophthaliden entsprechende Säuren und Bergapten.

Durch die Anwesenheit von Phthaliden ist das Liebstocköl ähnlich zusammengesetzt wie die Öle von anderen Umbelliferen: Sellerieöl, Öl von *Cnidium officinale* Makino und Öl von *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc. Im Sellerieöl haben Ciamician und Silber Sedanolid ( $\Delta^2$ -Tetrahydro-n-butylphthalid) und Sedanonsäureanhydrid ( $\Delta^2$ -Tetrahydro-n-butylidenphthalid) nachgewiesen. Sakai einerseits, Murayama und Itakagi<sup>1)</sup> andererseits, auch Noguchi und Kawanami fanden in der Umbellifere *Cnidium officinale* Makino ein dem Sedanolid isomeres Lacton (Cnidiumlacton) und Sedanonsäureanhydrid. Die Wurzeln der genannten Pflanze bilden einen Bestandteil von chinesischen Drogen (Hsiung-Ch'uang und Sen Kyû). Das Vorhandensein eines anscheinend mit Cnidiumlacton identischen Lactons in dem Wurzelöl von *Angelica anomala* var. *chinensis* (Tang kuei) wurde von Read und Schmidt als wahrscheinlich angenommen<sup>2)</sup>. Kariyone, Kanno und Sugino<sup>3)</sup> wiesen in dem Öl aus dem Benzol-auszug der Früchte von *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc. eine Ligusticumsäure  $C_{12}H_{16}O_3$ , identisch mit Valerophenon-o-carbonsäure, nach. Diese gab mit Ameisensäure Ligusticumlacton  $C_{12}H_{14}O_2$  = Butylidenphthalid. Noguchi, Fujita und Kawanami<sup>3)</sup> isolierten dieses Phthalid auch durch fraktionierte Destillation des Wurzelöls.

Selleriegeruch gleichzeitig mit Liebstockgeruch hat man auch wahrgenommen im Opopanaxharz von *Opopanax Chironium* Koch.

**Lilienöl.** Im absoluten Öl von *Lilium candidum* L. wies G. Igolen<sup>4)</sup> p-Kresol, Linalool,  $\alpha$ -Terpineol und Phenyläthylalkohol nach, die mit Essig-, Zimt- und Palmitinsäure verestert waren.

**Linaloeöl.** Einer Schrift von C. van de Koppel<sup>5)</sup> über Rosenholzöle aus Brasilien und Surinam entnehmen wir folgendes: Zu den Erzeugnissen, die man aus dem Gebiet des Amazonasstromes neben Kautschuk und Guttapercha ausführt, gehört auch das Rosenholzöl bzw. Linaloeöl. Im Handel kannte man bis vor kurzem 3 Arten von Linaloeölen, und zwar das mexikanische Linaloeöl, das aus Französisch-Guayana stammende Cayenne-Rosenholzöl und das im Amazonasstromgebiet gewonnene brasilianische Rosenholzöl. Unter der Bezeichnung Rosenholzöl kam in den letzten Jahren noch das Shiuöl oder Hoöl auf den Markt, das aber kein Linaloeöl ist, sondern aus dem Campherbaum *Cinnamomum camphora* auf Formosa gewonnen wird. Das mexikanische Linaloeöl, von einer *Bursera*-Art stammend, hat auf dem Weltmarkt keine allzugroße Bedeutung. Es werden nur geringe Mengen dieses Öls jährlich aus Mexiko ausgeführt. Dasselbe Öl wurde auch in kleinen Mengen in Britisch-Indien gewonnen. In Französisch-Guayana gewinnt man das Rosenholzöl nach Ansicht von van de Koppel aus dem Holz von *Aniba rosaeodora* Ducke (*Lauraceae*)<sup>6)</sup>. Ursprünglich wurde das Holz nach Frankreich

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht 1924, 20. — <sup>2)</sup> Suppl. Pharm. Journ. 111 (1923), 18; Pharm. Zentrallh. 65 (1924), 8. —

<sup>3)</sup> Vgl. Bericht 1938, 62. — <sup>4)</sup> Parfumerie 1 (1943), 132. Nach Bull. Soc. chim. (Doc.) 1944, 56. — <sup>5)</sup> Berichten Afd. Handelsm. Kol. Inst. Nr. 189, Amsterdam (1943). — <sup>6)</sup> Vgl. auch Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 699.



ausgeführt, wo man in Grasse das ätherische Öl destillierte. Später verlegte man die Destillation nach Cayenne, und noch später brachte man die für die Destillation erforderlichen Blasen in die Wälder und destillierte an Ort und Stelle. Aus Französisch-Guayana wurden ausgeführt:

1890 bis 1899 pro Jahr . . . . .	1 400 kg
1900 „ 1909 „ „ . . . . .	5 400 „
1910 „ 1919 „ „ . . . . .	30 700 „
1919 . . . . .	13 900 „
1924 . . . . .	86 400 „
1929 . . . . .	85 100 „
1930 . . . . .	49 900 „
1933 . . . . .	28 000 „
1935 . . . . .	10 200 „
1936 . . . . .	9 600 „
1937 . . . . .	21 300 „

Im Gebiet des Amazonasstroms lieferte das Holz von *Aniba rosaeodora* var. *amazonica* Ducke ätherisches Öl, das in den Konstanten, besonders auch in der Drehung von dem üblichen Linaloeöl abwich. So ist das aus dem Amazonasstromgebiet stammende Öl rechtsdrehend ( $\alpha + 0,3$  bis  $+ 0,4^\circ$ )<sup>1)</sup>, während Cayenne-Linaloeöl linksdrehend ist. Die Angabe, daß in den Jahren 1900 bis 1905 im Durchschnitt 5000 kg, in späteren Jahren, z. B. 1911 bis 1914, im Durchschnitt 15000 kg Linaloeöl aus den Staaten Amazonas und Para ausgeführt worden sein sollen, beruht auf einem Irrtum<sup>2)</sup>. Die Ausfuhr war viel geringer. In dem Amazonasstromgebiet wurde Rosenholzöl erst seit 1926 oder 1927 in größeren Mengen gewonnen.

In Surinam hat man seit langem *Aniba rosaeodora* angebaut; doch sind die Kulturen zurückgegangen; von 2000 Rosenholzbäumen, die 1930 in Paramaribo vorhanden waren, zählte man 1939 nur noch 99.

Aus frischem Holz von *Aniba rosaeodora* aus Surinam wurden nach einer Angabe von Gonggrijp<sup>3)</sup> 1 bis  $1\frac{1}{2}\%$ , aus einem 15 Jahre lang aufbewahrten Holz  $1,1\%$  ätherisches Öl mit normalem Geruch gewonnen. Demnach ist der Verlust an ätherischem Öl beim Aufbewahren dieses Holzes verhältnismäßig gering. Heute wird das Öl in Surinam an Ort und Stelle gewonnen, um die Transportkosten für das Holz zu sparen. Das Holz von *Aniba Duckei* gab bessere Ausbeute an ätherischem Öl als das von *Aniba rosaeodora*.

**Öl von *Lippia dulcis*.** Das getrocknete Kraut von *Lippia dulcis* Trev., einer in Columbien, Mexico, Kuba, Zentralamerika und Chile vorkommenden Verbenacee, enthält nach K. Breitwieser<sup>4)</sup>  $0,3\%$  ätherisches Öl mit folgenden Eigenschaften:  $d_{20} 0,9485$ ,  $\alpha - 11,8^\circ$ . Das Öl ist durch einen starken, süßen, campherartigen Geschmack gekennzeichnet. Es enthält das noch nicht identifizierte Lippiol, einen campherähnlichen Stoff.

**Öl von *Macropiper excelsum*.** Durch Wasserdampfdestillation der Blätter und Zweigspitzen von *Macropiper excelsum* Miqu. (*Piperaceae*) gewann L. Briggs<sup>5)</sup> mit etwa  $0,037\%$  Ausbeute ein dunkles ätherisches Öl. In diesem wurden nachgewiesen: Myristicin, ferner wahrscheinlich Sesquiterpene und ein ungesättigter substituierter tertiärer Nonylalkohol.

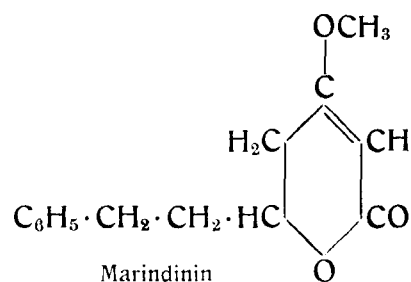
<sup>1)</sup> Vgl. auch Bericht 1934, 39. — <sup>2)</sup> Ebenda 1937, 50. — <sup>3)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel Nr. LXII, 1944. — <sup>4)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 76. — <sup>5)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 60 (1941), 210. Nach Fette und Seifen 49 (1942), 827.

**Majoranöl.** Einen Überblick über den Anbau von Majoran in Frankreich und in Französisch-Nordafrika hat W. Tiefensee<sup>1)</sup> gegeben. Den Majoran, eine alte Kulturpflanze der Mittelmeerländer, haben bereits die Ägypter vor 3000 Jahren angebaut. Wahrscheinlich stammt die Pflanze aus Kleinasien oder noch weiter östlich gelegenen Landstrichen. Der Botaniker Moench trennte kurz vor Linné die Gattungen *Origanum* und *Majorana* und nannte den Majoran *Majorana hortensis* (Moench). Auf den Mittelmeerinseln kommen zahlreiche Varietäten des Majorans vor. Auch der in Deutschland und Frankreich gezogene Majoran unterscheidet sich beträchtlich von dem Majoran, den die Araber in Nordafrika und in Syrien anbauen. Die im deutschen Sortenregister als „Französischer Majoran“ eingetragene Sorte ist nicht einheitlich sondern ein Sortengemisch. Der in der Gegend von Paris angebaute Majoran ist nur eine einjährige Pflanze; in der Provence dagegen wird er meist als zweijährige Pflanze und in den warmen Ländern Nordafrikas als 4 bis 5 Jahre ausdauernde Pflanze kultiviert. In den letztgenannten Gegenden erreicht er eine Höhe von 40 bis 80 cm. In Frankreich ist das Hauptgebiet des Majorananbaus seit alters her Saint-Remy an der Rhonemündung nördlich Arles. Man sät dort den Samen zunächst unter Glas aus und setzt die Pflänzchen im März oder April, wenn keine Fröste mehr zu befürchten sind, ins Freie mit einem Abstand von 30 bis 40 cm. Im August kann das Kraut mit den Samen geerntet werden. In den letzten Friedensjahren erntete man in den verschiedenen Departements der Provence, Rhonemündung und Vaucluse durchschnittlich 100 t getrocknete Blätter im Jahr. Den Samen gewinnt man in Saint-Remy durch Aussieben des Krautes. In der Provence erzielt man auf einem ha etwa 1000 bis 2000 kg Majorankraut. Auch in Tunis, vor allem in der Gegend von Sfax, baut man viel Majoran an, und zwar in den Olivenhainen. Majoran ist eine der wenigen Pflanzen, die in dem trockenen Klima von Sfax ohne besondere Bewässerung wachsen können. Der Flächenertrag belief sich dort auf 200 bis 250 kg pro ha, während die Gesamternte 1925 in Tunis 200 t getrocknete Ware betrug.

Das Majoranöl wurde bis zu dem letzten Kriege vor allem von Spanien und dem nahen Orient geliefert. Zur Destillation des Öles dienten nicht nur Gartenmajoran, sondern auch ähnliche Arten der Gattung *Origanum*. Während man aus 1000 kg getrocknetem Majorankraut, das im Departement Vaucluse geerntet wurde, durch Wasserdampfdestillation 520 g ätherisches Öl gewann, lieferte dieselbe Menge Majorankraut aus der Umgebung von Paris nur 370 g Öl. Bei dem Anbau sind besonders die große Frostempfindlichkeit des Majorans zu berücksichtigen und die Tatsache, daß Majoran auch auf trockenem Boden gedeiht, also dürrfest ist<sup>2)</sup>.

Die wichtigsten Anbauggebiete von Majoran sind nach K. H. Bauer und Mitarbeitern<sup>3)</sup> Aschersleben, Bamberg und die Gegend am Neusiedler See. An mittelwarmen Tagen war der Ölgehalt des Majorans am höchsten.

**Marindinin.** Aus den Wurzeln und Zweigen von Kawa Kawa (*Piper methysticum* Forster) gewann A. G. van Veen<sup>4)</sup> den aktiven narkotischen Stoff „Marindinin“, der in der getrockneten Pflanze zu etwa 1% vorhanden war, durch Ausziehen mit Petroläther. Nach Reinigung durch chromatographische Absorption wurde Marindinin  $C_{14}H_{16}O_3$  in großen durchsichtigen Prismen (Smp. 60°,



<sup>1)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 8 (1943), Nr. 86, S. 10. — <sup>2)</sup> Vgl. Gilde-meister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 737. — <sup>3)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 136. — <sup>4)</sup> Recueil trav. chim. des P.-B. 58 (1939), 521. Nach Bull. Soc. chim. (Documentation) 1940, 216.

$[\alpha]_D + 30^\circ$ ) erhalten. Marindinin erwies sich als ein Lacton, das nach Hydrolyse mit Alkali die isomere Säure  $C_{14}H_{16}O_3$  (Smp.  $133^\circ$ ) lieferte. Beim Erhitzen dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure erhielt man Methylalkohol, Kohlendioxyd und ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Methylketon  $C_{12}H_{14}O$ . Katalytische Hydrierung dieses Ketons lieferte das gesättigte Keton  $C_{12}H_{16}O$ , *m*-Phenylbutylmethylketon (Semicarbazon Smp.  $143^\circ$ ).

**Melissenöl.** In einer Arbeit über die Inhaltsstoffe der Melisse bestimmten G. Schenck und C. H. Brieskorn<sup>1)</sup> u. a. auch das ätherische Öl. Sie fanden, daß der Petrolätherextrakt aus Melissenblättern die größten Mengen, der Methyl- und Äthylalkoholextrakt wesentlich geringere Mengen und der Wasserextrakt nur Spuren ätherischen Öls enthielt. Der Gehalt der Melissenextrakte an ätherischem Öl geht aus folgender Aufstellung hervor:

Extraktart	Prozentgehalt des Extraktes an ätherischem Öl	Prozentgehalt der Droge
Petrolätherextrakt . . . . .	3,13	0,049
Ätherextrakt . . . . .	2,80	0,049
Äthanolextrakt, 70%ig . . . . .	0,33	0,049
Methanolextrakt . . . . .	0,39	0,049
Wasserextrakt . . . . .	0,12	0,049
Salzsäureextrakt . . . . .	0,05	0,049

Die genannten Extrakte wurden aus der getrockneten Droge durch erschöpfende Mazeration bei Zimmertemperatur hergestellt. Aus dem Petrolätherextrakt wurde u. a. ein Wachs und aus dem Ätherextrakt eine weiße, noch nicht näher untersuchte Substanz isoliert.

H. Braun<sup>2)</sup> weist darauf hin, daß der Melissengeist des DAB. 6 (Karmelitergeist) kein Melissenöl enthält. Melissenöl selbst, das neben Geraniol und Linalool vor allem Citral und Citronellal enthält, wirkt beruhigend, verlangsamt die Atmung, senkt Pulszahl und Blutdruck und zeigt leicht spasmolytische krampflösende Wirkung.

Karmelitergeist kommt nach Braun<sup>3)</sup> vor allem bei Verdauungsbeschwerden, Grippe und leichten Schlafstörungen in Frage. Die beruhigende Wirkung des Melissengeistes wurde nach der Methode von Werz und Homann am Menschen experimentell bestätigt.

**Menthol.** Obwohl man in China seit längerer Zeit bereits Pfefferminzöl gewinnt, hat man dort erst seit 1918 mit der Produktion von Menthol begonnen. Vordem wurde das chinesische Pfefferminzöl nach Japan ausgeführt und dort auf Menthol verarbeitet.

*Mentha canadensis* var. *glabrata* wird in Südchina, und zwar in Kiangsi angebaut. Kian, die größte Stadt dieser Provinz, ist das Zentrum der Pfefferminzöl- und Mentholindustrie. Das dort gewonnene Menthol wird aus Schanghai direkt nach New York verschifft und ist dem japanischen Menthol ebenbürtig. Als die Handelsbeziehungen zwischen China und Japan aufhörten, erhöhte sich die chinesische Mentholproduktion. Es soll in Kian 6 bis 7 Mentholproduzenten geben. Geerntet wird in China ebenso wie in Japan von Juli bis September<sup>4)</sup>.

Die Einfuhr von natürlichem und synthetischem Menthol nach den Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1939 407 000 lbs. im Werte von 884 000 \$, gegen-

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 282 (1944), 1. — <sup>2)</sup> Fortschritte der Therapie 18 (1942), 80. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1026. — <sup>3)</sup> Ebenda 83. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1026. — <sup>4)</sup> Drug and Cosmetic Industry 46 (1940), 160.

über 406 000 lbs. im Werte von 958 000 \$ im Jahre 1938. Früher wurde das natürliche Menthol fast ausschließlich aus Japan eingeführt. Seit 1938 werden auch beträchtliche Mengen aus China (Yangtsekiangtal) geliefert.

Dies zeigt folgende Aufstellung<sup>1)</sup>:

Einfuhr von natürlichem Menthol nach den Vereinigten Staaten:

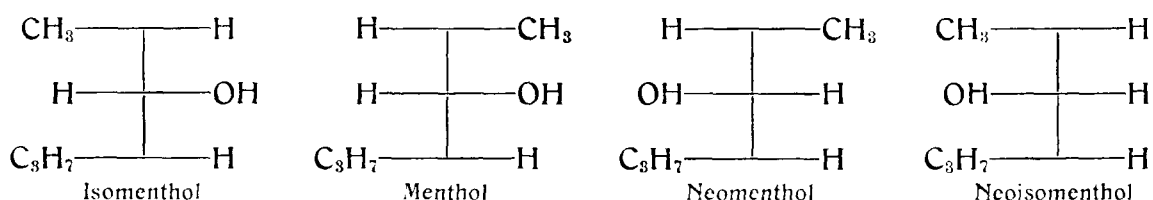
Herkunftsland	1937	1938	1939
China . . .	13 lbs. 33 \$	20 100 lbs. 38 082 \$	83 760 lbs. 151 409 \$
Japan . . .	417 180 „ 980 831 „	345 820 „ 826 872 „	270 908 „ 614 516 „

Von dem im Jahre 1940 nach Amerika eingeführten natürlichen Menthol (insgesamt 72 960 lbs.) stammten 45 240 lbs., also fast 65 % der Gesamtmenge, aus China, der Rest aus Japan<sup>2)</sup>.

Vom 1-Menthol sind nach W. E. Huggett<sup>3)</sup> 4 Formen bekannt, und zwar vom Schmelzpunkt 43°, 35,5°, 33,5° und 31,5°. Vom dl-Menthol bestehen 2 Formen vom Schmelzpunkt 28° und 38°. Infolge des leichten Übergangs der einen Form des dl-Menthols in die andere ist die Schmelzpunktbestimmung sehr unzuverlässig. Der Drehungswinkel des d-Isomenthols wechselt in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtlich. So ist  $[\alpha]_{D_{20}}^{\circ}$  in Äther (20 %ig) etwa +28,5° und in Benzol (20 %ig) +23,7°. Ebenso wechselt die Drehung von l-Menthon und d-Isomenthon in verschiedenen Lösungsmitteln stark.

Aus Natriummentholat gewannen A. Halaß und L. Rovira<sup>4)</sup> über Brom das Oxyacetal des Menthols und hieraus den entsprechenden Aldehyd. Dieser wies einen Fettergeruch, aber keinen Geruch nach Menthol auf.

Die Ermittlung der relativen Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ester mit Methylmagnesiumjodid ist, wie W. Treibs<sup>5)</sup> zeigte, ein zusätzliches Mittel zur Konfigurationsbestimmung stereoisomerer isocyclischer Alkohole. So ergab die Umsetzung der Essigsäureester der isomeren Menthole mit Grignard-Reagenz in Übereinstimmung mit den von Read und Grubb<sup>6)</sup> bewiesenen Konfigurationen beim Isomenthol, Menthol und Neomenthol eine in dieser Reihenfolge abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit infolge zunehmender sterischer Abschirmung der Alkoholgruppen. Aus noch ungeklärten Gründen fiel der an letzter Stelle der Reihe stehende Essigsäureester des Neoisomenthols aus der Reihe heraus, da er sich trotz stärkster Behinderung am schnellsten mit dem Metallalkyl umsetzte. Die verschiedenen optischen Isomeren des gleichen stereoisomeren Menthols setzten sich gleich schnell um.



Geschmacksproben, die St. Ljungberg<sup>7)</sup> mit 5 %igen Lösungen von synthetischem und natürlichem Menthol in flüssigem Paraffin anstellte, hatten das Ergebnis, daß natürliches Menthol einen kräftigeren Geschmack als das synthetische aufwies.

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 293. —

<sup>2)</sup> Ebenda 256. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 60 (1941), 67. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1012. — <sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. V. 8 (1941), 185. — <sup>5)</sup> Liebigs Annalen 556 (1944), 10. — <sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. 1934, 1771. —

<sup>7)</sup> Svensk. Farmac. Tidkr. 46 (1942), 551. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1588.

**Menthon.** Über die Inversion von Menthon mit Trichloressigsäure in proton-freien Lösungsmitteln hat A. Weißberger<sup>1)</sup> Untersuchungen angestellt. Demnach handelt es sich bei der Inversion von l-Menthon zu d-Isomenthon durch Trichloressigsäure in Benzol, Hexan und Chloroform bei 20° und bei Konzentrationen von Menthon zwischen 0,1 und 1,0 Mol pro Liter um eine Gleichgewichtsreaktion erster Ordnung. Nach den Untersuchungsergebnissen des Genannten ist das sog. „Rechtsmenthon“<sup>2)</sup> ein Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon.

Ferner studierte Weißberger<sup>3)</sup> den Einfluß verschiedener Zusätze (Diphenyläther, Phenol, Anisol, Diphenylamin, Tribromanilin, Wasser, Benzophenon, l-Menthol, Acetophenon, Benzoessäure, p-Chloranilin, Äther, Methylalkohol, Alkohol, Octanol und Anilin, je 0,5 Mol pro Liter) auf die Inversionsgeschwindigkeit von l-Menthon mit Trichloressigsäure (je 0,5 Mol pro Liter) in Benzol. Alle Zusätze bewirkten eine Verlangsamung der Inversion. Diese Erscheinung deutet der Verfasser mit einer teilweisen Inaktivierung der katalytisch wirksamen Säure durch Bildung von Verbindungen mit den Zusätzen. Die Inversion von l-Menthon wurde durch Äther verlangsamt, durch Phenol aber beschleunigt.

**Moschus.** Der Hauptverschiffungshafen für Moschus war nach W. Arndt<sup>4)</sup> gegen Ende des 19. Jahrhunderts Schanghai geworden. Von der chinesischen Moschusausfuhr gehen 60 bis 70 % über Schanghai, der Rest über Tschungking und Mengtze. Für die durchschnittliche Jahresausfuhr von Moschus aus Schanghai während der Jahre 1890 bis 1913 läßt sich eine Menge von 1160 kg errechnen, entsprechend 23300 Moschusbeuteln (als Durchschnittsbeutelgewicht 50 g angenommen). Im Jahre 1928 verteilte sich die Moschusausfuhr aus China wie folgt:

Es wurden ausgeführt nach

Frankreich . . . . .	941 lbs. im Werte von 215 404 \$
Japan . . . . .	641 „ „ „ „ 147 762 „
Großbritannien . . . . .	526 „ „ „ „ 118 662 „
Hongkong . . . . .	443 „ „ „ „ 89 425 „
Vereinigte Staaten . . . .	375 „ „ „ „ 84 411 „
Andere Länder . . . . .	30 „ „ „ „ 6 649 „
Insgesamt	2956 lbs. im Werte von 662 313 \$

Aus den Angaben über die jährliche Moschusausfuhr aus China in den Jahren 1916 bis 1932 läßt sich eine Durchschnittsmenge von 980 kg und ein Durchschnittswert von 2126000 RM. errechnen.

Nach Deutschland wurden auf Grund der „Monatlichen Nachweise über den Außenhandel Deutschlands“ im Jahre 1934 21,2 kg, 1935 17,8 kg, 1936 25,4 kg, 1937 33,3 kg Moschus aus China eingeführt. Sehr wahrscheinlich bildet Moschus auch die Hauptmenge der aus den übrigen asiatischen Staaten zu uns eingeführten zoogenen Riechdrogen, die wie folgt ausgewiesen werden:

1934 . . . . .	1,4 kg im Werte von 1000 RM.
1935 . . . . .	22,2 „ „ „ „ 3000 „
1936 . . . . .	10,0 „ „ „ „ 3000 „

In den Jahren 1880 bis 1909 gelangten aus Schanghai nach Deutschland und Österreich durchschnittlich 105,2 kg Moschus.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. **65** (1943), 102. Nach Chem. Zentralbl. **1945**, I. 380. — <sup>2)</sup> Vgl. Tubandt, Liebigs Annalen **377** (1910), 284. — <sup>3)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. **65** (1943), 242, 245. Nach Chem. Zentralbl. **1945**, I. 380. — <sup>4)</sup> Riechstoffe. Von W. Arndt. Berlin **1940**. Nach freundlichst zugesandtem Sonderdruck

**Moschus, amerikanischer.** Die Moschusdrüsen der Moschusratte *Ondatra zibethicus rivalicus* aus Louisiana, welche den sog. amerikanischen Moschus liefern, untersuchten Ph. G. Stevens und J. Erickson<sup>1)</sup>. Diese Drüsen wogen im Durchschnitt 1,25 g und wiesen einen nicht unangenehmen Moschusgeruch auf. Aus 2650 frischen, in Alkohol aufbewahrten Drüsen (3320 g) wurden durch Ausziehen mit Äther etwa 600 g roher Extrakt erhalten. Aus diesem Extrakt erhielt man nach Behandlung mit 10 %iger Kalilauge und Ausziehen mit Äther 201 g neutrales Moschusöl, das einen zarten Duft aufwies. Hieraus wurde durch Destillation eine hellgelbe, wachsartige Masse mit zartem Moschusgeruch (Sdp. 130 bis 170° [1 mm]) gewonnen. Die Ausbeute betrug etwa 2,1 % des Gewichts der frischen Drüsen und 33 % der unverseifbaren Stoffe. Der nach nochmaliger Destillation erhaltene „Moschus“ (Sdp. 139 bis 144° [1 mm], Smp. 59 bis 62,5°) hatte die Zusammensetzung  $C_{16}H_{32}O$  und ähnelte den aus asiatischem Moschus und aus Zibet erhaltenen großen Ringverbindungen. Indessen wies der neue Moschus keinen Ketoncharakter auf. Er war gesättigt gegen Brom und nur schwach optisch aktiv ( $[\alpha]_{D^{25}} + 1,7^\circ$  in Äther). Durch Fraktionieren und weitere Behandlung wurden aus dem destillierten Moschusöl 58 % Cycloheptadecanol (Dihydrozibeton), 40 % Cyclopentadecanol (Normuscol oder Exaltol), 2 % Cyclopentadecanon und Dihydrozibeton gewonnen.

**Moschus, künstlicher.** Vor Jahren hatte Treff<sup>2)</sup> festgestellt, daß die erstarrte Schmelze des bei 105 und 106° schmelzenden Xylolmoschus beim nochmaligen Erwärmen in der Regel einen Schmelzpunkt von 112 bis 113° zeigt. Er zog daraus den Schluß, daß Xylolmoschus in einer niedrig schmelzenden labilen Modifikation vorkommt, die in die höher schmelzende stabile Form umwandelbar ist. Neuerdings zeigten R. Opfer-Schaum und M. Piristi<sup>3)</sup>, daß zwischen den beiden von Treff beobachteten Modifikationen Enantiotropie besteht. Die erste Form schmilzt bei 114°, die zweite bei 107°. Der Umwandlungspunkt liegt bei 84°. Bei Raumtemperatur bis 84° ist die zweite Form, bei Temperaturen über 84° die erste Form stabil. Auf dem Heizmikroskop im polarisierten Licht wuchsen zunächst langsam, beim Erwärmen schneller, großflächige Kristalle von Xylolmoschus über die ursprünglichen Sphärolithe und wandelten diese um. Letztere stellten die bei Raumtemperatur stabile zweite Form dar. Bei 84°, dem Umwandlungspunkt, kam ihr Wachsen zum Stillstand. Sie wurden in die oberhalb dieser Temperatur stabile Form I (die durch rasches Abkühlen erhaltenen grobstrahligen Sphärolithe) rückverwandelt. Bei weiterem Erhitzen schmolz Form I bei 114°. Der Umwandlungsvorgang ließ sich durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen beliebig wiederholen. Form II wurde bei der Kristallisation aus Äthylalkohol erhalten. Da man bei der Fabrikation von Xylolmoschus im allgemeinen Spiritus zum Umkristallisieren verwendet, ist das Vorkommen von Handelspräparaten, die bei 107° schmelzen, verständlich.

**Muskatnußöl.** Aus Niederländisch-Indien wurden in den Jahren 1926 bis 1939 Muskatnüsse im Werte von 1 Million und Macis im Werte von  $\frac{3}{4}$  Millionen Gulden jährlich ausgeführt. Die durchschnittliche Jahresausfuhr von Muskatnüssen aus Niederländisch-Indien während der Jahre 1929 bis 1938 betrug 3262 t, aus Grenada in derselben Zeit 1464 t, die durchschnittliche Ausfuhr von Macis aus Niederländisch-Indien in der genannten Zeit 678 t, aus Grenada 231 t<sup>4)</sup>.

Die Heilkraft der Muskatnuß beruht, wie H. Fühner<sup>5)</sup> ausführt, auf dem in der Nuß vorhandenen ätherischen Öl, das als wirksamen Bestandteil Myristicin enthält.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 64 (1942), 144. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 2404. — <sup>2)</sup> Vgl. Bericht 1927, 167. — <sup>3)</sup> Fette und Seifen 51 (1944), 133. — <sup>4)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII (1942), S. 41. — <sup>5)</sup> Med. Welt 1940, Nr. 30, 779 bis 1258. Nach E. Mercks Jahresbericht 55 (1943), 157.

Da dieses sehr giftig ist und zu tiefer Narkose mit Pupillenerweiterung und Krämpfen führen kann, darf Mußkatnuß nur in sehr kleinen Mengen verabreicht werden. Sie findet Verwendung bei Blasen- und Harnröhrenreizungen und auch bei Diarrhöen.

**Nelkenöl.** Im Jahre 1942 wurde aus Sansibar eine Höchstmenge von 225 t Nelkenöl ausgeführt<sup>1)</sup>.

**Weltausfuhr von Nelken<sup>2)</sup>:**

	Niederländisch- Indien	Sansibar und Pemba	Madagaskar	Gesamt
1929 bis 1938 Jahresdurchschnitt	273 t	9 172 t	2 372 t	11 817 t

**Nonadienal** (Veilchenblätteraldehyd). Der natürliche Veilchenblätteraldehyd (Nonadien-2,6-al-[1]) unterscheidet sich, wie L. Ruzicka, H. Schinz und B. P. Susz<sup>3)</sup> feststellten, zwar wenig, aber doch deutlich durch die Semicarbazone, die Pikrate der Aminoguanidinverbindungen und die Refraktionen von dem synthetischen Nonadien-2,6-al-(1). Auch riecht der natürliche Aldehyd weniger scharf als der synthetische.

**Nonadienol.** Das natürliche Nonadien-2,6-ol-(1), das im Veilchenblätter- und Veilchenblütenöl in geringer Menge vorkommt, unterscheidet sich nach L. Ruzicka, H. Schinz und B. P. Susz<sup>3)</sup> von einem aus synthetischem Hexen-3-ol-(1) erhaltenen Präparat. Ein weiteres Vergleichspräparat von Nonadienol stellten die Genannten aus natürlichem Hexenol aus japanischem Pfefferminzöl dar. Dieses Nonadienol war mit dem aus Veilchenblätteröl isolierten Alkohol geruchlich und dem Verhalten der Allophanate nach identisch. Die beiden aus den Hexenolen gewonnenen Nonadienole sind auf Grund ihrer Entstehungsweise an  $\Delta^{2,3}$  sterisch identisch und stellen nach Grédy die trans-Form dar. Demnach muß das verschiedene Verhalten dieser Nonadienole durch Stereoisomerie an  $\Delta^{6,7}$  bzw. durch die Stereoisomerie des natürlichen und des synthetischen Hexen-3-ols-(1) bedingt sein. Tatsächlich riecht das synthetische Hexen-3-ol-(1) schärfer als das natürliche Hexenol. Auch gaben die Allophanate der Hexenole bei der Mischprobe eine Schmelzpunktserniedrigung. Der Siedepunkt des Allophanats des synthetischen Hexenols lag 1 bis 1,5° höher als der des natürlichen Produktes. Dies spricht für das Vorliegen des trans-Isomeren beim synthetischen Alkohol. Damit in Übereinstimmung stand auch die große Beständigkeit des aus dem synthetischen Hexenol erhaltenen Nonadienolallophanats<sup>4)</sup>. Den sichersten Beweis, daß dem natürlichen Hexenol die cis-, dem synthetischen die trans-Form zukommt, lieferte nach Ansicht von Ruzicka die Bestimmung des Ramanspektrums. Demnach kommen den verschiedenen Nonadienolen folgende sterischen Formen zu: 1. Dem synthetischen Alkohol aus synthetischem Hexenol die  $\Delta^{2,3}$ -trans- und die  $\Delta^{6,7}$ -trans-Form. 2. Dem synthetischen Alkohol aus natürlichem Hexenol die  $\Delta^{2,3}$ -trans- und die  $\Delta^{6,7}$ -cis-Form. 3. Dem aus Veilchenblüten isolierten Alkohol die  $\Delta^{2,3}$ -trans- und die  $\Delta^{6,7}$ -cis-Form. (Dem entsprechenden synthetischen Aldehyd aus synthetischem Hexenol kommt jedenfalls auch die trans-trans-Form zu. Dagegen dürfte der natürliche Aldehyd die  $\Delta^{2,3}$ -trans,  $\Delta^{6,7}$ -cis-Form besitzen.)

**Norcampher.** Norcampher (Bicyclo-1,2,2-heptanon-[2]), der Grundkörper aller eigentlichen Campherarten, wie Campher, Fenchon, Camphenilon und Fenchocamphoron, wurde

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 66 (1943), 285. — <sup>2)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII (1942), S. 63. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 1561. — <sup>4)</sup> Ruzicka hatte u. a. gefunden, daß ein 5 Jahre altes Allophanatpräparat des Geraniols (trans-Form) noch vollständig farblos war und den unveränderten Schmelzpunkt aufwies. Dagegen hatte sich ein Allophanatpräparat von Nerol (cis-Form) nach 2 Jahren stark verfärbt.



bereits 1919 von Hintikka und Komppa, später auch von Diels und Alder synthetisch dargestellt<sup>1)</sup>. Neuerdings gaben G. Komppa und A. Talvitia<sup>2)</sup> eine neue Totalsynthese dieser Verbindung. Adipinsäureester wurde durch innere Kondensation in Cyclopentanon- $\alpha$ -carbonsäureester und dieser in den Ketohomo-norcamphersäureester übergeführt. Dabei entstand als Nebenprodukt in geringer Menge wahrscheinlich Cyclopentanondioxalsäureester. Katalytische Hydrierung des Diketohomonorcamphersäureesters ergab z. B. Homonorcamphersäuremethylester, aus dem durch trockene Destillation des Bleisalzes Norcampher erhalten wurde.

**Öl von *Ocimum canum*.** Die sogenannte Campher-Basilie (*Ocimum canum* Sims, *Labiatae*) hat man nach Mitteilung von H. Fischer<sup>3)</sup> seit 1934 in der Ukraine und im Bezirk von Kujbyschew an der mittleren Wolga in größerem Maße angebaut. In der Ukraine konzentriert sich dieser Anbau vor allem auf den Bezirk von Dnjepropetrowsk. Ferner wurde diese Pflanze auch bei Lubny (Bezirk Poltawa) kultiviert. Im Jahre 1937 waren in der Ukraine 850 ha mit *Ocimum canum* bepflanzt, im Jahre 1941 im Bezirk Dnjepropetrowsk 550 ha. Während die Ernte dieses Jahres der Kampfhandlungen wegen fast völlig verloren ging, gelang es im Jahre 1942, einen Teil der Anbaufläche, und zwar 300 ha wiederum mit dieser Pflanze zu bebauen. Hieraus wurden 1942 rund 1,5 t Campher und 1,5 t entcamphertes ätherisches Öl gewonnen. Für 1943 hatte man einen Anbau von 380 ha vorgesehen. Die Ausbeute an Öl, das nach dem Abblühen der oberen Blütenstände aus dem Kraut destilliert wurde, betrug 2,26 %, bezogen auf das Trockengewicht des Krautes. M. W. Zarew fand, daß die Blätter der Zweige zweiter und dritter Ordnung den größten Ertrag an ätherischem Öl liefern. Wenn die Stengel erster Ordnung abzufallen beginnen, geht der Ölgehalt zurück. Es ist nunmehr höchste Zeit zu ernten. Auf alle Fälle muß die Ernte vor den ersten Herbstfrösten erfolgen, da diese den Ertrag stark herabsetzen. Die alten Blätter enthalten in jedem Entwicklungsstadium weniger ätherisches Öl als junge. Nach Radilewskij erhielt man von 1 ha bebauter Anbaufläche im Jahre 1935 20 kg, im Jahre 1936 24 kg und 1937 40 kg Campher. Die Felder der Heilpflanzenversuchsstation Lubny brachten 1937 im Mittelwert 60 kg pro ha, in einzelnen Fällen sogar 100 kg. Das gedroschene Kraut enthielt 3 bis 3,5 % ätherisches Öl mit etwa 50 bis 60 % Campher. Die Aussaat erfolgte in der Regel in Treibbeeten.

**Öl von *Ocimum kilimandscharicum*.** Aus dem Kraute von *Ocimum kilimandscharicum* (Afrika) wurden nach einer Untersuchung im Imperial Institute<sup>4)</sup> 5 % eines Öls erhalten, das ungefähr 77 % Gesamtcampher enthielt.

**Öl von *Ocimum suave*.** Ein aus Tanganjika stammendes Öl von *Ocimum suave* Willd. = *O. gratissimum* hatte nach einer Untersuchung im Imperial Institute<sup>4)</sup> folgende Kennzahlen:  $d_{15,50}^{15,50}$  0,9696,  $[\alpha]_{D210} - 22,55^\circ$ ,  $n_{D200} 1,5188$ , Phenole (durch Absorption mit 5 % iger Kalilauge bestimmt) 53 %. Die Phenole bestanden zum größten Teil aus Eugenol.

**Oenanthsäureheptylester.** Oenanthsäureheptylester bzw. Oenanthsäure und Heptylalkohol gewannen L. Ja. Brjussowa und Ja. A. Ogorodnikova<sup>5)</sup> fast quantitativ durch Behandeln von Oenanthol mit 1 bis 1,25 % iger Aluminium-heptylatlösung. Die Genannten geben ein technisches Darstellungsverfahren für obige Verbindungen.

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht 1919, 162; 1930, 193. — <sup>2)</sup> Ann. Acad. Sci. fennicae, A 57 (1941), Nr. 15. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1279. — <sup>3)</sup> Deutsche Apotheker-Ztg. 58 (1943), 294. Vgl. Bericht 1940, 19. — <sup>4)</sup> Bull. Imp. Inst. 39 (1941), 217. Nach Fette und Seifen 50 (1943), 540. — <sup>5)</sup> Journ. Chim. appl. russ. 11 (1941), 636. Nach Chem. Zentralbl. 1942, II. 1558.

**Öl von *Orthodon chinense*.** Ein von Y. Fujita<sup>1)</sup> aus *Orthodon chinense* Kudo mit 0,7% Ausbeute gewonnenes ätherisches Öl enthielt 65% Carvacrol und 6% Carvacrylacetat.

**Öl von *Orthodon grosseratum*.** *Orthodon grosseratum* Kudo enthielt nach Y. Fujita<sup>1)</sup> 0,2% Öl mit 20% Thymol und kleinen Mengen Methyleugenol und Myristicin.

**Öl von *Orthodon hirtum*.** Ein aus der blühenden Pflanze von *Orthodon hirtum* Hara (*Labiatae*) im nördlichen Formosa mit einer Ausbeute von 0,33% gewonnenes ätherisches Öl hatte nach Y. Fujita<sup>2)</sup> folgende Kennzahlen:  $d_{0,9070}$ ,  $[\alpha]_{D_{25}^{\circ}} + 1,44^{\circ}$ ,  $n_{D_{20}^{\circ}} 1,4954$ . Das Öl enthielt 43% Thymol, 28% p-Cymol, 12% Thymolmethyläther, 10% Vetivazulen(?), 3%  $\gamma$ -Terpinen, 2%  $\alpha$ -Thujen(?) und 1% Terpenalkohol.

**Öl von *Orthodon linalooliferum*.** Aus *Orthodon linalooliferum* Fujita, einer auf Formosa gefundenen neuen Species *Orthodon* gewann Y. Fujita<sup>3)</sup> 0,7% ätherisches Öl mit folgenden Kennzahlen:  $d_{30} 0,8655$ ,  $[\alpha]_{D_{30}^{\circ}} + 20,44^{\circ}$ ,  $n_{D_{30}^{\circ}} 1,4665$ . Das Öl enthielt 5% d-Limonen, 2% Ocimen, 87% d-Linalool, 1% gebundenes Linalool, 5% Caryophyllen, 4% Cadinen und 1% Sesquiterpenalkohol.

**Öl von *Orthodon punctulatum*.** Aus *Orthodon punctulatum* Kudo (Ohwi) (*Mosla punctata*?) erhielt Y. Fujita<sup>4)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,57% ätherisches Öl mit folgenden Kennzahlen:  $d_{30} 0,8859$ ,  $[\alpha]_{D_{24}^{\circ}} + 7,46^{\circ}$ ,  $n_{D_{30}^{\circ}} 1,4570$ . Das Öl enthielt 11% d-Sabinen, 8% d-Limonen, 75% Thujen und 3% Thymol, ferner 3% eines tricyclischen Sesquiterpens und wenig  $\alpha$ -Caryophyllen.

**Öl von *Orthodon tennikaule*.** Aus *Orthodon tennikaule* Koidz erhielt Y. Fujita<sup>5)</sup> durch Wasserdampfdestillation 0,32% ätherisches Öl mit den Kennzahlen:  $d_{30} 0,9337$ ,  $[\alpha]_{D_{18}^{\circ}} - 4,2^{\circ}$ ,  $n_{D_{30}^{\circ}} 1,4907$ . Das Öl enthielt bis 32% Thymol, 16% Thymolmethyläther und außerdem l-Bisabolen.

**Perubalsam. Ausfuhr von Perubalsam aus San Salvador<sup>6)</sup>:**

Bestimmungsland	1938		1939	
Vereinigte Staaten . . .	45 353 kg	51 423 \$	39 966 kg	64 351 \$
Deutschland . . . . .	9 735 "	12 639 "	18 408 "	19 842 "
Frankreich . . . . .	7 932 "	10 928 "	6 028 "	6 534 "
Großbritannien . . . . .	3 358 "	4 229 "	5 527 "	4 998 "
Japan . . . . .	369 "	540 "	2 757 "	4 188 "
Niederlande . . . . .	482 "	700 "	494 "	550 "
Mexiko . . . . .	460 "	832 "	224 "	440 "
Alle anderen Länder . .	535 "	667 "	—	—
Insgesamt	68 224 kg	81 958 \$	73 404 kg	100 903 \$

Der durchschnittliche Ausfuhrpreis belief sich 1939 auf etwa 62 cents pro lb. im Vergleich zu 42 cents im Jahre 1938.

**Petitgrainöl.** In den Jahren vor dem letzten Kriege wurden aus Paraguay<sup>7)</sup> etwa 70 000 bis 100 000 kg Petitgrainöl ausgeführt. Seit Ausbruch des Krieges in Europa erhöhte sich die Nachfrage nach Petitgrainöl stark. Infolgedessen stieg die Ausfuhr um 50% über die des Jahres 1938. In den Produktionszentren wird das Öl in Trommeln,

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. Japan 61 (1940), 729. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>2)</sup> Ebenda 137. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>3)</sup> Ebenda 62 (1941), 424. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>4)</sup> Ebenda 134. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>5)</sup> Ebenda 61 (1940), 782. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>6)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 185. — <sup>7)</sup> Ebenda 481.

die sonst als Gasolinbehälter verwendet wurden, verpackt. In Asuncion wird das Öl gereinigt, gemischt und in Kanister von je 5 kg Inhalt gegeben. Je 8 dieser Behälter kommen in eine Kiste. Das meiste Petitgrainöl, das aus Paraguay ausgeführt wurde, ging nach Argentinien und den Vereinigten Staaten. Einzelheiten sind aus folgender Aufstellung ersichtlich:

## Ausfuhr von Petitgrainöl:

Bestimmungsland	1938	1939
Vereinigte Staaten . . . . .	24 583 kg	44 775 kg
Argentinien . . . . .	69 805 „	90 087 „
Uruguay . . . . .	100 „	9 832 „
Frankreich . . . . .	6 896 „	9 292 „
Großbritannien . . . . .	590 „	2 939 „
Belgien . . . . .	—	1 518 „
Deutschland . . . . .	4 035 „	1 011 „
Insgesamt	106 009 kg	159 454 kg

Im Jahre 1942 ging die Ausfuhr von Petitgrainöl aus Paraguay infolge Mangels an Schiffsraum auf 151 394 kg zurück, gegen 190 487 kg bzw. 164 407 kg in den beiden Vorjahren<sup>1)</sup>.

Die Gewinnung von Petitgrainöl auf Haiti<sup>2)</sup> hat in den Jahren 1935 bis 1940 ständig zugenommen. Im Jahre 1938/39 wurden insgesamt 2158 kg Petitgrainöl von dort ausgeführt, und zwar vor allem nach Frankreich, weniger nach den Vereinigten Staaten. Ferner wird auf Haiti Pomeranzenöl, und zwar bitteres, gewonnen.

Pfefferöl. Weltausfuhr von Pfeffer 1937 und 1938<sup>3)</sup>:

Gebiet	1937	1938
Afrika: Madagaskar . . . . .	113 t	181 t
Nigeria . . . . .	2 „	22 „
Sierra Leone . . . . .	21 „	92 „
Asien: Britisch-Indien . . . . .	1 215 „	703 „
Ceylon . . . . .	74 „	3 „
Malakka und andere britische Besitzungen	865 „	—
Nord-Borneo . . . . .	4 „	3 „
Sarawak . . . . .	2 209 „	3 061 „
Indochina . . . . .	3 851 „	5 705 „
Thailand (Siam) . . . . .	2 „	?
Alle Länder außer Niederländisch-Indien	8 356 t	9 770 t
Niederländisch-Indien . . . . .	31 060 „	54 502 „
Insgesamt	39 416 t	64 272 t

Frischer, am Ernteort<sup>4)</sup> der Wasserdestillation unterworfenen Pfeffer gab nach E. S. Guenther<sup>5)</sup> ein rechtsdrehendes hellgrünes Öl. Es enthielt Phellandren.

Ein anderes, aus schwarzem Kampong-Pfeffer destilliertes Öl aus New Jersey war schwach mittelgrün, linksdrehend und enthielt ebenfalls Phellandren.

Ein Öl aus Saigon-Pfeffer war grün, leicht linksdrehend und phellandrenhaltig. Auch im spezifischen Gewicht und in der Verseifungszahl ähnelten die genannten Öle

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 67 (1944), 38. — <sup>2)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 546. — <sup>3)</sup> Mededeeling Nr. 175 van het Centraal Kantoor Statistiek-Batavia. Nach Tropenpflanzer 44 (1941), 102. — <sup>4)</sup> Genauere Angaben über die Herkunft fehlen im vorliegenden Referat. — <sup>5)</sup> Americ. Perfumer 44 (1942), Nr. 8, S. 39, 43, 45. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 465.

einander. Pfefferstaub enthielt nur 0,85 bis 1,14 % ätherisches Öl, das leicht linksdrehend war und eine höhere Dichte als die normalen Samenöle hatte. Es enthielt kein Phellandren. In einigen Fällen fand Guenther Dipenten, Limonen und Caryophyllen, deren Anwesenheit auf Verfälschung der Öle zurückzuführen ist.

**Pfefferminzöl.** In den Vereinigten Staaten belief sich die Pfefferminzölerzeugung im Jahre 1941 auf 540 t gegenüber 510 t im Jahre 1940. Die Anbaufläche wurde um etwa 700 ha vergrößert<sup>1)</sup>.

Als wichtigste Anbauggebiete für Pfefferminze in Deutschland kommen nach K. H. Bauer und Mitarbeitern<sup>2)</sup> Bayern, Sachsen-Anhalt, Thüringen, die Pfalz und Württemberg in Betracht. Der Gehalt an ätherischem Öl nahm bei der Pfefferminze im allgemeinen mit der Niederschlagsmenge zu. Auch stieg er hier bis zur Blütezeit an, um dann abzusinken. Einjährige Bestände von Mitcham-Pfefferminze zeigten den höchsten, dreijährige Bestände den niedrigsten Gehalt an ätherischem Öl. In zweijährigen Beständen waren bei der Pfefferminze die niedrigen Ernten öltreicher als die hohen; in dreijährigen Beständen wiesen die niedrigen Ernten auch den geringsten Ölgehalt auf. Je regenreicher die Tage des Wachstums waren, desto höher war der Ölgehalt der einschürigen Bestände und desto niedriger jener der zweischürigen. Die Pfefferminze nach Thüringer Art enthielt durchweg weniger ätherisches Öl als die Mitcham-Pfefferminze.

Beim Anbau der Pfefferminze nach den Erfahrungen von R. Caesar<sup>3)</sup> ist eine einjährige Kultur das Beste für die Entwicklung dieser Pflanze. In den bäuerlichen Kleinbetrieben wird die einjährige Kultur deswegen auch auf Grund der überlieferten Erfahrung gehandhabt. Bei der zweijährigen Kultur verschlammte der Boden und kam in eine schlechte Gare. Durch die Ausläufer wurde der Pflanzenbestand im 2. Jahre viel zu dicht, so daß insbesondere bei Wassermangel die untern Blätter rasch vergilbten und die Pflanzen sehr rostanfällig waren. Caesar ließ einen Teil der Kulturen in jedem Herbst umlegen, den Rest flach umpflügen. Anschließend wurde der Acker mit Schleppe und Walze eingeebnet und angedrückt. Im Frühjahr bearbeitete man den Acker mehrmals mit Egge und Unkrautstiegel. Wenn hierbei Pfefferminzausläufer herausgeholt wurden, so schadete diese Auslichtung des Bestandes nichts. Auf diese Weise konnte der Verfasser einzelne Felder bis zu 6 Jahren halten, ohne umzupflanzen. Bestand und Ernteertrag waren vorzüglich. Indessen sollten auch nach dieser Methode die Pfefferminzfelder nicht länger als 2, höchstens 3 Jahre stehen bleiben.

Einzelheiten über den Anbau der Pfefferminze veröffentlichte auch J. von Brandenstein<sup>4)</sup>. Man unterscheidet bei der Pfefferminze einjährige und mehrjährige Kulturen. Art und Weise des Anbaues hängen ab von der Sorte oder Form der Minze, ferner vom Verwendungszweck und schließlich von den örtlichen klimatischen Verhältnissen und der Art des Betriebes. Man vermehrt die Pflanzen auf den verschiedensten Wegen: mit bewurzelten Stolonen (Kölleda in Thüringen), mit Setzlingen (in der Rheinpfalz) oder mit Stecklingen. Ein wenig bekanntes Verfahren ist das Einmieten der Stolonen im Herbst. Dieses Verfahren ist in Gegenden mit starker Auswinterungsgefahr anzuraten und bietet die sicherste Gewähr für gesundes Pflanzmaterial im Frühjahr. Für die Vermehrung der Pfefferminze kommen nur die untersten Stolonen in Betracht.

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 65 (1942), 358. — <sup>2)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 136. — <sup>3)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 91, S. 2. — <sup>4)</sup> Ebenda 8 (1943), Nr. 86, S. 4.

Beim Auspflanzen der Wurzelstöcke oder Setzpflanzen ist zu beachten, daß der Stand nicht zu eng ist. Bei einer Standbreite von  $20 \times 40$  cm z. B. berühren sich die Pflanzen bald. Die Pflanzung wird zu dicht, so daß die untersten Teile ohne Licht und Luft aufwachsen, vergilben und frühzeitig krank werden. Wird der richtige Erntezeitpunkt durch ungünstige Witterung hinausgeschoben, so kommt es leicht zu Rostbefall und Blattabwurf in den unteren Teilen und damit zu einem Verlust an gesunder Blattware. Heute nimmt man meist Entfernungen der Pflanze von  $30$  bis  $40 \times 60$  cm, um gesunde Blattware ernten zu können. Vorteilhaft jedoch ist eine dichte Pflanzweise in trocknen Jahren, da hierdurch ein Austrocknen des Bodens verhindert wird. Das Auspflanzen der Pfefferminze erfolgt im Herbst, wenn keine Gefahr des Auswinterns besteht. Dagegen pflanzt man in Gegenden mit strengem Winter erst im Frühjahr. Stellt sich nach dem Pflanzen eine Trockenheit ein, so ist Wässern der Anlage unerläßlich. Bei der Ernte ist zu beachten, daß der Gehalt der Pfefferminze an ätherischem Öl vormittags am höchsten ist. In den Mittagsstunden sinkt dieser Gehalt, um am Abend wieder zu steigen. Wenn in den Morgenstunden starke Taubildung erfolgt, darf erst nach dem Abtrocknen der Blätter geerntet werden, sonst wird die feuchte Ware, die meist einige Zeit gehäuft liegen bleibt, schwarzfleckig.

In der Regel gibt eine Pfefferminzpflanzung zwei Ernten jährlich. Kurz vor der Blüte erreicht der Ölgehalt der Pfefferminze seinen Höhepunkt. Vor einer vorzeitigen Ernte wird gewarnt, da das junge Blatt meist ziemlich viel Wasser enthält. Will man möglichst viel Blätter ernten, empfiehlt es sich, die Pfefferminze öfter zu schneiden. Je älter die Pflanzen werden, desto höher steigt der Stengelanteil am Erntegewicht. Wird die Pfefferminze plötzlich von Rost befallen, wie es nach anhaltend kalter Witterung vorkommen kann, ist die Pflanze sofort zu schneiden.

Ein Anbau von Pfefferminze ist auf allen Humusböden möglich, ausgenommen sind reine Torfböden. Bei viel Sonne und Regen gedeiht Pfefferminze gut. Am besten eignet sich für die Pfefferminzkultur neutraler bis schwach alkalischer Boden ( $p_H$ -Wert von 6,8 bis 8). Mooriger Boden, auf dem die Pfefferminze viel rascher und besser wächst als auf humusärmerem Sand, hat den Nachteil, daß die Pfefferminze früh von Rost befallen werden kann. Auf alle Fälle ist für einen guten Ertrag eine gründliche Bodenbearbeitung notwendig. Darum wird der Boden während der Vegetationszeit am besten öfter gehackt. Bei besonders leichtem Boden empfiehlt sich im Frühjahr vor dem Pflanzen ein Anwalzen. Hierdurch soll das Wasser besser in die Kapillaren der feinen Wurzeln gelangen. In vielen Gegenden baut man Pfefferminze nach einer Hackfrucht (Rüben, Kartoffeln usw.) an, da diese das Land in gutem Garezustand hinterläßt und nicht zu spät für die Herbstpflanzung geräumt wird. Die Pfefferminze braucht eine nährstoffreiche Oberschicht wegen ihrer flachliegenden Wurzeln; darum kann die Vorfrucht eine in die Tiefe gehende Pflanze sein wie Rüben, Baldrian und Kümmel. Da die Pfefferminze dem Boden in wenigen aufeinander folgenden Jahren viele Aufbaustoffe entzieht, muß das Feld darnach mehrere Jahre lang für diese Kultur ausfallen. Man macht darum in der Pfalz und auch im Eichenauer Moor z. B. Pausen von 3 bis 4 Jahren. In der Pfefferminzkultur in England baut man die Pfefferminze 4 bis 5 Jahre auf demselben Feld, um dann eine Pause von etwa 10 Jahren zu machen. Die deutschen Anbauggebiete der Pfefferminze finden sich alle nach von Brandenstein<sup>1)</sup> in der Nähe von Wasserläufen, so das Anbauggebiet der Pfalz in der Rheinebene, das von Franken im Mainbecken und Aischtal, das von Württemberg im Neckartal und das von Oberbayern im Isartal. Hochgebirgsklima hat eine deutlich wachstumshemmende

<sup>1)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 8 (1943), Nr. 85, S. 7.

Wirkung auf die Pfefferminze und setzt den Ölgehalt herab. Darum kommt ein größerer Anbau der Pfefferminze in Höhenlagen über 700 m und in nördlichen Grenzen über dem 52. Breitengrad nicht in Frage. Die Wirkung starken Sonnenlichts auf die Pfefferminze ist von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden beurteilt worden. Japanische Pfefferminze lieferte ohne jede Beschattung die größte Ölmenge. Dagegen nahm der Ölgehalt von Pfefferminze, die in Brasilien angebaut worden war, bei starker Besonnung schnell ab. Dort ist für die Ansammlung ätherischer Öle die gebrochene Besonnung einer Urwaldlichtung günstiger als die des freien Feldes. Wahrscheinlich verdunstet bei zu starker Besonnung und Erwärmung ein Teil des ätherischen Öls, besonders das Menthol, aus den Öldrüsen. Hierdurch erklärt sich z. B. die hohe Ölausbeute der Pfefferminzskulturen in der feucht-dunstigen Atmosphäre Englands. Nach neueren Forschungen steht die Bildung ätherischer Öle auch mit dem Stickstoffhaushalt in Verbindung. Dieser hängt direkt mit der Lichteinwirkung zusammen.

Durch richtige Düngung lassen sich nach von Brandenstein<sup>1)</sup> Gehalt, Aroma und Aussehen der Pfefferminze beeinflussen. Da der Stickstoffgehalt unseres Bodens meist sehr gering ist, bedürfen Kulturböden, auf denen Pfefferminze angebaut wird, einer geregelten Stickstoffdüngung. Stickstoff fördert das Wachstum erheblich. Viele Anbauer suchen durch Stickstoffgaben die Blattbildung der Pfefferminze zu steigern. Bei einer Steigerung der Stickstoffgabe von 40 auf 80 kg pro ha gibt die Pfefferminze einen Mehrertrag von 20 bis 30 % an Blättern. Man nimmt zur Pfefferminzdüngung Kalksalpeter, Natronsalpeter, Leunasalpeter (Ammoniumsulfatsalpeter), gelegentlich auch Kalkammonsalpeter. Diese Nitrate wirken rasch aber nicht anhaltend. Ein langsam wirkendes, neutral bis alkalisch reagierendes hochwertiges Düngemittel ist Harnstoff (46 % N. BASF). Die Stickstoffwirkung des Harnstoffs ist geringer als die des Salpeters. In der Praxis des Pfälzer Pfefferminzanbaus hat sich fast allgemein eine Düngung mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumsulfatsalpeter bewährt. Im zweiten Jahre des Pfefferminzanbaus ist eine nicht allzu große Kaligabe sehr wertvoll. Mit Phosphor pflegt man reichlich zu düngen. Je nach der Bodenart gibt man Thomasmehl (20 % P), Rhenaniaphosphat (27 % P) oder das wasserlösliche, schnell wirkende Superphosphat (18 %  $P_2O_5$ ). Dieses ist für Moorböden indessen wenig geeignet. Thomasmehl ist auch durch seinen Gehalt an Spurenelementen wertvoll. In erhöhtem Maße sollen Phosphor und Kalium auf die Bildung des ätherischen Öls Einfluß haben. Der Bedarf der Pfefferminze an Kalk ist, verglichen mit dem anderer Kulturpflanzen nicht sehr groß, doch ist Kalk zur Pufferung des Bodens für ein ungestörtes Wachstum der Pfefferminze erforderlich. Die Kalkung erfolgt zweckmäßig mit Thomasmehl (55 % Ca). Von den sog. Spurenelementen haben sich neben Mangan und Bor Kobalt, Aluminium, Zinn und Kupfer als notwendig für ein ungestörtes Wachstum der Pfefferminze in Nährlösung erwiesen. Diese Spurenelemente sind im Kompost enthalten. Thomasmehl enthält neben Kalk, Phosphor, Eisen, Schwefel und Kieselsäure noch als Spurenelemente Mangan, Vanadium, Aluminium, Titan u. a.

Über die Düngung der Pfefferminze teilt von Brandenstein<sup>2)</sup> noch folgendes mit. Der größte Bedarf der Pfefferminze liegt für Stickstoff vor, der zweitgrößte für Kalk und Kali, dann folgen Magnesium und in weitem Abstand Phosphor. Die Praxis hat ergeben, daß man mehr düngen muß, als theoretisch nach den Zahlen des Nährstoffentzuges zu fordern wäre. Eine entscheidende Rolle für das Gedeihen der Pfefferminze kommt dem Humus im Boden zu. Ein guter Humusgehalt ist Vorbedingung für eine erfolgreiche Pfefferminzkultur. Am vorteilhaftesten für die Pfefferminze ist die

<sup>1)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 88, S. 8. — <sup>2)</sup> Ebenda Nr. 89, S. 3.

Herbstdüngung. Die im Frühjahr gedüngten Parzellen trocknen leichter aus und stehen den im Herbst gedüngten im Ertrage nach. Eine Steigerung des Ertrages läßt sich durch Stallmistdüngung und ganz besonders durch zusätzliche mineralische Düngung erzielen. Pflanzen, ohne Stallmist gedüngt, werden leichter von dem gefährlichen Rostpilz befallen als die mit Stallmist gedüngten. Eine Stallmistgabe (400 dz pro ha) mit einer Volldüngung in Höhe von 20 kg Stickstoff pro ha, 30 kg  $P_2O_5$  pro ha und 40 kg  $K_2O$  pro ha brachte stets ein höheres Wachstum hervor als eine höhere Mineraldüngung ohne Stallmist.

Die Pfefferminze gedeiht nach Lutzenberger<sup>1)</sup> auf reinen Moorböden sehr gut, vorausgesetzt, daß eine gründliche Bodenbearbeitung stattgefunden hat. Außer Stallmist muß noch eine starke Düngung mit Handelsdüngern gegeben werden. Besonders dankbar ist die Pfefferminze für Phosphorsäure. Ferner haben auf Mooren Beimengungen von Mangan und Bor überraschend gute Erfolge für die Blattbildung der Pfefferminze ergeben.

In Ungarn wurden im Jahre 1941 nach P. Rom<sup>2)</sup> 8500 kg Pfefferminzöl gewonnen. Sachgemäß gewonnene Pfefferminze gab dort 0,99 % flüchtiges Öl mit einem Mentholgehalt von 47,2 %. Frische, etwas welke Pflanzen brachten 1,6 % Öl mit 48,2 % Gesamtmenthol. Entblätterte getrocknete Pflanzen gaben noch 0,6 % und Pflanzen mit getrockneten Blättern noch 0,52 % ätherisches Öl. Getrocknete Blatt- und Zweigspitzen allein gaben 1941 1,38 % ätherisches Öl mit 50,8 % Gesamtmenthol.

Der Mittelpunkt des Pfefferminzanbaues ist in Ungarn die Nyirgegend. K. Szahlender<sup>3)</sup> machte die Beobachtung, daß zwischen die stammechten Pfefferminzstöcke eine fremde Minzenart, *Mentha rubra* S., eingedrungen war. Diese enthielt kein Menthol, duftete aber nach Terpentin. In dem Gebiet von Nagyhalasz, Retköz und Ibrany waren 1938 etwa 50 Joch von dieser fremden Minze verseucht.

Nach P. Rom<sup>2)</sup> kann in Ungarn auch die japanische Pfefferminze angebaut werden. Das Öl erreicht dort einen Mentholgehalt von 82 bis 85 %.

In Bulgarien betrug die Anbaufläche für Pfefferminze 1943 etwa 10000 Dekar. Die erforderliche Pfefferminze wurde aus England eingeführt und durch Kreuzung mit der in Bulgarien heimischen Wassermintze besonders herangezüchtet. Man verwendet die Pfefferminze in Bulgarien fast ausschließlich zur Gewinnung des Öls. Etwa die Hälfte aller Pfefferminzpflanzungen befindet sich im Strematal, das durch feuchte, kühle Luft und leichten Lössboden ausgezeichnet ist<sup>4)</sup>.

Einer weiteren Notiz zufolge soll Pfefferminze besonders in den Kreisen Karlovo, Plovdiv (Philippopel) und Kazanlik längs der Flüsse Strema und Tundza, den Zentren des Rosenanbaus, vorzüglich gedeihen. In den Jahren 1939 bis 1941 betrug die jährlich erzeugte Menge Pfefferminzöl 60 000 kg, gegenüber 33 000 kg im Jahre 1937. Hauptabnehmer für bulgarisches Pfefferminzöl war Deutschland<sup>5)</sup>.

In Dänemark wurde, wie die Firma A/S. C. Schous Fabrikker<sup>6)</sup> mitteilte, im Frühjahr 1936 etwa eine 1/2 ha umfassende Fläche mit Pfefferminze bebaut. Die Pflanzen stammten aus England und stellten die sog. Mitcham-Art (Black-Mint) dar. Sie gediehen gut. Desgleichen waren Ausbeute und Qualität des Öls befriedigend. Es hatte die

<sup>1)</sup> Mitt. Landwirtschaft. 57 (1942), 839. Nach Chem. Zentralbl. 1943, 1. — <sup>2)</sup> Nach Die deutsche Heilpflanze 10 (1944), 23. — <sup>3)</sup> Herba 1904. Nach Die deutsche Heilpflanze 10 (1944), 23. — <sup>4)</sup> Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 79. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 65 (1942), 19. — <sup>6)</sup> Pharm. Industrie 11 (1944), 465.



gleiche chemische Beschaffenheit wie das Original-Mitcham-Öl. Die beiden Winter 1939 und 1940 waren zu hart für diese Pflanzen. Angebaut wurden die Pflanzen bei Maalov. Die in unmittelbarer Nähe errichtete Destillationsanlage besteht aus einem Kessel und 5 verzinnnten Kupferblasen zu je 1000 Litern.

Untersuchungen über den Einfluß des Standortes einer Pflanze auf den Gehalt an ätherischem Öl bei Labiaten haben E. Schratz und M. Spaning<sup>1)</sup> durchgeführt. Als Versuchspflanzen dienten u. a. 3 Rassen von *Mentha piperita*. Dabei wurde gleichzeitig die Frage geprüft, inwieweit morphologisch unterscheidbare Rassen sich in ihrem physiologischen Verhalten unterscheiden. Es handelte sich um 1. eine stark anthocyanhaltige Rasse (Mitchamtyp), 2. um eine kahle grüne Form (etwa der Thüringer Minze entsprechend), 3. um eine grüne, mäßig behaarte Form. Alle Pflanzen gehörten dem gleichen Klon an.

Die Untersuchungen ergaben, daß die anthocyanhaltige Rasse bei weitem den größten Gehalt an ätherischem Öl hatte. Die grüne kahle Form gab die niedrigsten Ölwerte. Die Abstufungen im Ölgehalt wurden sowohl an sonnigen als auch an schattigen Standorten während des ganzen Sommers beibehalten. Somit lagen hier genotypische Unterschiede vor. Die Schattenpflanzen wurden im Ölgehalt stets von den Sonnenpflanzen übertroffen. Demnach gaben Sonnenpflanzen die wertvolleren Drogen. Die einzelnen Rassen reagierten auf die veränderten Standortbedingungen verschieden stark. Am geringsten wurde die stark ölhaltige anthocyanführende Rasse, am stärksten die grüne Rasse mit dem niedrigsten Ölgehalt durch den Standort beeinflusst.

Durch den Tetraploidierungsprozeß<sup>2)</sup> ist, wie G. Tischler<sup>3)</sup> mitteilt, bei gewissen *Mentha*-Arten eine verbesserte Quantität und Qualität des ätherischen Öls möglich.

Von den Minzen sind nach E. F. Heeger<sup>4)</sup> keine Formengemische mehr im feldmäßigen Anbau zu finden, sondern nur noch Sorten von den Arten, die von den Arzneibüchern zugelassen werden. Es sind diese von der Pfefferminze die Sorten Mitcham und Pfälzer Pfefferminze, außerdem die Krauseminze und die Poleiminze. Mit der Herausstellung hochwertiger Sorten ist nicht nur eine Ertragssteigerung, sondern auch vielfach eine ganz wesentliche Güteverbesserung verbunden.

Zur Bestimmung von Menthol im Pfefferminzöl empfiehlt Th. W. Brignall<sup>5)</sup> folgende Arbeitsweise: 1 g des zu untersuchenden Musters wird mit 5 ccm eines frisch bereiteten Acetylierungsgemisches (4 Vol.-Teile n-Butyläther + 1 Teil Essigsäureanhydrid) 1 Stunde gekocht. In gleicher Weise wird ein blinder Ansatz behandelt. Dann werden je 20 ccm heißes destilliertes Wasser zugegeben und noch 30 Minuten zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids weitergekocht. Nach dem Abkühlen gibt man je 20 ccm kaltes destilliertes Wasser zu und neutralisiert beide Ansätze mit Halbnormal-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein. Aus der Differenz des Verbrauchs von Kaliumhydroxyd errechnet man den Gehalt an freiem Alkohol im ursprünglichen Öl.

Eine weitere Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Menthol im Pfefferminzöl unter Verwendung von Acetylchlorid als Reagenz gaben auch B. E. Christensen und

<sup>1)</sup> Die deutsche Heilpflanze 5 (1943). Nach freundlichst zugesandtem Sonderdruck. — <sup>2)</sup> Tetraploide Kerne = Zellkerne mit 4fachem Chromosomen-Satz. — <sup>3)</sup> Schriften der Wissenschaftl. Akademie des Dozentenbundes der Universität Kiel, Nr. 13 (1940). — <sup>4)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 222. — <sup>5)</sup> Journ. ind. eng. Chemistry, Analyt. Edit. 13 (1941), 166. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 80.

L. Pennington<sup>1)</sup>). Die Vorschrift lieferte Ergebnisse, die mit der amtlichen Vorschrift<sup>2)</sup> gut übereinstimmten. Bei der Bestimmung von ungesättigten Alkoholen in anderen ätherischen Ölen führte dieselbe Methode zu weniger günstigen Ergebnissen. Anscheinend nehmen diese Alkohole trockenen Chlorwasserstoff auf.

Wir haben die Verfahren von Christensen und Pennington einerseits, von Brignall andererseits der Vollständigkeit wegen hier mit angeführt, bemerken aber, daß sie vor der bewährten Acetylierungsmethode<sup>3)</sup> keine Vorteile bieten.

Über Vergiftungen durch Pfefferminzöl bzw. Menthol im Kleinkindesalter berichtet J. Wetzel<sup>4)</sup>. Nach Genuß eines Weinglases Pfefferminzlikör fiel ein 4 $\frac{1}{2}$ -jähriger Knabe in tiefen Schlaf, der bei erhaltenen Reflexen 3 Tage anhielt. Nebenbei bestand ausgesprochene Muskelsteifigkeit. Diese und weitere Symptome, wie Akinesie, Sprachhemmung und maskenhafte Starre der mimischen Muskulatur bildeten sich im Laufe der sehr schleppenden Rekonvaleszenz langsam zurück. In einem andern Falle erkrankte ein 3-jähriger Knabe nach einem Schluck Pfefferminzöl. Es erfolgten Erbrechen und Leibschmerzen unter Erscheinungen tiefen Komas mit Fehlen der meisten Reflexe. Muskelsteifigkeit war nicht vorhanden. Der Knabe erholte sich innerhalb von 4 Tagen.

**Pflaumenaroma.** Aus dem Saft von vergorenen Pflaumen gewann Fr. Villforth<sup>5)</sup> durch Ausziehen mit Pentan und Einengen dieses Auszuges Extrakte, die das typische Aroma der verschiedenen Pflaumensorten deutlich erkennen ließen. Besonders bemerkenswert waren die Gehalte an flüchtigen Estern, die stark voneinander abwichen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen diesen und den in Pflaumenwachsen gefundenen Estermengen war nicht zu erkennen.

**Pflaumenwachs.** Pflaumenwachse, die sich durch einen starken Geruch auszeichnen, untersuchte Fr. Villforth<sup>5)</sup>. Er gewann den sehr locker an der Oberfläche der Pflaumen haftenden wachsartigen Überzug, indem er die ganzen Früchte in Äther legte. Nach 20 bis 30 Minuten wurde der Äther abgegossen und zur Behandlung frischer Früchte mehrmals verwendet, bis sich der Äther mit dem Wachs angereichert hatte. Die nach Abdunsten des Äthers zurückbleibenden wachsartigen Stoffe wurden in heißem Wasser umgeschmolzen, das dadurch eine deutlich saure Reaktion von etwa  $p_H$  4,7 erhielt. Der Schmelzpunkt der Pflaumenwachse lag zwischen 60 und 70° und war bei den einzelnen Pflaumensorten verschieden. Besonders charakteristisch war der starke Geruch der verschiedenen Pflaumenwachse. Die Riechstoffe waren leicht flüchtig und gegen Luft und Licht sehr empfindlich. Infolgedessen verloren die Pflaumenwachse auch nach verhältnismäßig kurzer Zeit ihren angenehmen fruchtigen Geruch, der dann eine ranzige Tönung erhielt. In erster Linie waren Geruch und Geschmack dieser Wachse durch Ester bedingt. Bei der Verseifung wurden zum Teil recht erhebliche Unterschiede im Gehalt an Estern (als Amylacetat berechnet) gefunden. Die Verseifungsflüssigkeiten zeigten ausgeprägten Pflaumengeruch. Die Zwischensorten, Wangenheims Frühzwetsche, Anna Spaeth und insbesondere Wahre Zuckerzwetsche, waren wesentlich esterreicher und somit auch aromastärker als z. B. die Italienische Zwetsche. Den Hauptbestandteil des Unverseifbaren in den Wachsen bildeten paraffinartige Kohlenwasserstoffe. Das Unverseifbare machte den größten Teil des Pflanzen-

<sup>1)</sup> Journ. ind. eng. Chemistry, Analyt. Edit. 14 (1942), 54. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 2017. —

<sup>2)</sup> d. h. nach dem Acetylierungsverfahren. — <sup>3)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. I, S. 724. — <sup>4)</sup> Arch. f. Kinderheilkunde 129 (1943), 74. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1899. —

<sup>5)</sup> Die Gartenbauwirtschaft 17 (1943), Heft 4.

wachses aus. Demnach ist dieses in der Hauptsache ein Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen, also kein echtes Wachs. Auf Grund der Schmelzpunkte der Paraffinfraktionen von 60 bis 70° handelt es sich um die Kohlenwasserstoffe Oktacosan  $C_{28}H_{58}$  bis Hentriacontan  $C_{31}H_{64}$  in Verbindung mit Cerylalkohol und Carnaubylalkohol. Isoliert wurden diese Kohlenwasserstoffe und Wachsalkohole durch Ausziehen des Unverseifbaren mit Benzol und Behandeln mit einem Gemisch von Salzsäure und Amylalkohol. Aus der Untersuchung ging hervor, daß die Pflaumenwachse nicht als Wachse im fettchemischen Sinne anzusehen sind, da sie nur zum geringen Teil verseifbare Stoffe (Ester) enthalten. Diese aber sind als hauptsächlich Aromaträger anzusehen. Der Hauptanteil der Pflaumenwachse besteht aus Unverseifbarem, und zwar aus höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen, Paraffinen, z. B.  $C_{28}H_{58}$  (Oktacosan), mit verhältnismäßigen niedrigen Schmelzpunkten (60 bis 70°).

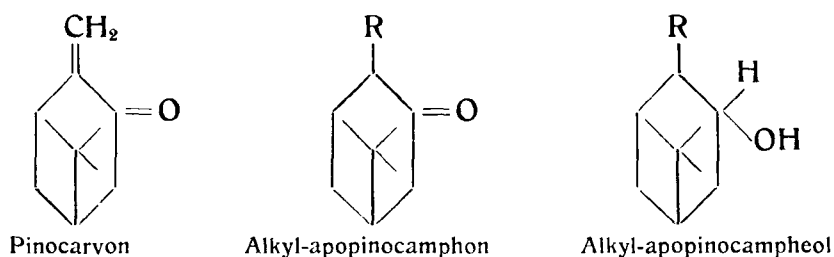
**$\alpha$ -Pinen.** Die Einwirkung von aktivierten Erden, insbesondere von Houdanerden auf  $\alpha$ -Pinen studierten G. Dupont, R. Dulou und G. Thuet<sup>1)</sup>. Sie fanden, daß Pinen hierbei 3 Arten von Umlagerungen erleidet: 1. Isomerisation zu Camphen, 2. Isomerisation zu Limonen unter gleichzeitiger Überführung in Cymol und Menthon, 3. Polymerisation zu flüssigen und festen Dimeren. Die beste Ausbeute an brauchbaren Umwandlungsprodukten erhält man, wenn man in Gegenwart von Dimeren arbeitet, die von einer vorhergehenden Reaktion stammen. Man erhält in diesem Falle einerseits reichlich Camphen, andererseits vor allem feste Polymere.

**$\beta$ -Pinen.** Aus  $\beta$ -Pinen erhielten L. M. Joshel und S. Palkin<sup>2)</sup> bei der Oxydation mit etwas weniger als 0,5 Mol.  $SeO_2$  in alkoholischer Lösung 29% d. Th. an reinem Pino-carveol neben etwas Carvopinon.

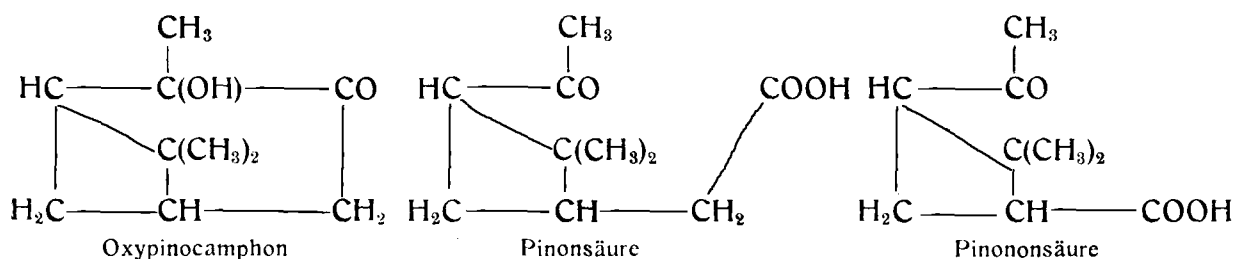
**Pinocampeol.** Mit der Aufklärung der Konfiguration der stereoisomeren Pinocampeole, die in Analogie zu den stereoisomeren Mentholen als Pinocampeol, Neopinocampeol, Isopinocampeol und Neoisopinocampeol bezeichnet werden, hat H. Schmidt<sup>3)</sup> begonnen. Aus Pinocampeol und Neopinocampeol wurde trans-Pinocamphon, aus Isopinocampeol und Neoisopinocampeol cis-Isopinocamphon erhalten. Die mehr oder minder starke sterische Behinderung des Hydroxyls der Pinocampeole durch das benachbarte Methyl und die dimethylierte  $CH_2$ -Brücke kam in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung der Ester zum Ausdruck. Sie war beim Isopinocampeol am größten und nahm in der Reihenfolge Pinocampeol, Neoisopinocampeol, Neopinocampeol ab. Die Umsetzungsgeschwindigkeit der diastereomeren Pinocampeolacetate mit Methylmagnesiumjodid standen außer beim Neoisopinocampeol im Einklang mit der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester. Die große Reaktionsgeschwindigkeit des Neoisopinocampeols mit dem Grignard-Reagens stellte einen Analogiefall zum Verhalten des Neoisomenthols dar, das ebenfalls diese Ausnahmeerscheinung zeigte<sup>4)</sup>. Ähnlich den Mentholen und andern cis-trans-isomeren cyclischen Alkoholen spalteten die Pinocampeole mit cis-ständigem Alkyl unter dem Einfluß von Säuren leichter Wasser ab als die trans-Formen. Bei der thermischen Zersetzung der Pinocampeolxanthogenate blieb der Vierring im Pinansystem unverändert. Es entstanden die beiden Kohlenwasserstoffe  $\alpha$ -Pinen und  $\delta$ -Pinen. Die geruchlichen Unterschiede der stereoisomeren Pinocampeole waren denen der stereoisomeren Menthole analog.

1) Bull. Soc. chim. V. 8 (1941), 894. — 2) Journ. Americ. chem. Soc. 64 (1942), 1008. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1476. — 3) Berl. Berichte 77 (1944), 544. — 4) Vgl. Seite 41 dieses Berichts.

**Pinocamphon.** Die Synthese der homologen Pinocamphone aus Pinocarvon mit Hilfe der Grignard-Reaktion hat W. Treibs<sup>1)</sup> durchgeführt. Bei der Umsetzung des Pinocarvons mit Methyl- bzw. Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und Phenylmagnesiumbromid fand als Hauptreaktion die 1,4-Addition statt. Es entstanden die homologen Apopinocamphone, Äthyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzylapopinocamphon. Diese wurden ebenso wie Pinocamphon (= Methylapopinocamphon) durch starke Säuren in stereoisomere Formen umgelagert, und zwar fand hier wie dort der gleiche Übergang der cis- in die trans-Form statt. Der Geruch der Ketone, die gut kristallisierte Semicarbazone gaben, war campherartig und etwas minzig und nahm mit wachsender Länge der Säurekette schnell ab. In Übereinstimmung mit der Regel reagierten die cis-Formen der Ketone langsamer als die trans-Formen. Dagegen hatte die wachsende Länge der Säurekette keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Behandeln mit Natrium und Alkohol erhielt Treibs aus den homologen Ketonen quantitativ die entsprechenden Alkohole, die homologen Alkyl-apopinocampheole als stereoisomere Gemische, in denen die hochdrehende trans-Komponente bei weitem überwog. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung war fast völlige Inversion eingetreten.



Das 1-Oxypinocamphon oder 2-Oxypinanon-(3)  $C_{10}H_{16}O_2$  gewannen Delépine und Mitarbeiter<sup>2)</sup> durch Oxydation von d-Pinen mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung in Gegenwart von Ammoniumsulfat neben einem Ketoalkohol. Aus racemischem Pinen entstand bei derselben Behandlung ein kleine Kristalle vom Smp. 37 bis 39° bildender inaktiver Ketoalkohol. Versuche, auch aus l-Pinen direkt einen kristallinen Ketoalkohol zu gewinnen, schlugen fehl, doch ließ sich sein Vorkommen in den entsprechenden Fraktionen durch Darstellung seiner Derivate beweisen. In wäßriger Lösung wurde Oxypinocamphon in Gegenwart von Ammoniumsulfat sehr langsam zu Pinononsäure  $C_9H_{14}O_3$  (Semicarbazon Smp. 220°) oxydiert. In saurer Lösung ergab die Oxydation von Oxypinocamphon in der Hauptsache Pinonsäure. Die Semicarbazone der 3 stereoisomeren Formen des Oxypinocamphons hatten die Schmelzpunkte 260° für die beiden optischen Antipoden und 234 bis 235° für die racemische Form. Linksdrehender Ketoalkohol bildete ein rechtsdrehendes Semicarbazon und umgekehrt. Bei der Zersetzung des Semicarbazons von Oxypinocamphon aus d-Pinen durch Behandlung mit Oxalsäure und weiter mit Salzsäure entstand außer d-Carvon und Carvacrol ein scheinbares Semicarbazon  $C_{11}H_{17}ON_3$  (Smp. 163 bis 164°), vermutlich ein Pyrazolderivat.



<sup>1)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 572. — <sup>2)</sup> Ann. Chimie (11) 18 (1943), 250. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 1181.

**Pinocarveol.** Siehe Seite 79 dieses Berichts.

**Pinocarvon.** Siehe Seite 79 dieses Berichts.

**Pla-chiuriöl.** Aus Pla-chiuri, einer Art Campherbaum, der auf Formosa vorkommt, gewannen T. Ikeda und Mitarbeiter<sup>1)</sup> 1 bis 2,1 % eines ätherischen Öls mit folgenden Kennzahlen:  $d_{30} 1,097$  bis  $1,160$ ,  $\alpha_D - 0,13$  bis  $- 0,29^\circ$ ,  $n_{D30} 1,5319$  bis  $1,5326$ , S. Z.  $0,4$  bis  $0,50$ . Das Öl enthielt sehr viel Safrol (97 % in dem von Säuren und Phenolen befreiten Öl), ferner Caprinsäure, Piperonylsäure (Smp.  $229^\circ$ ), gesättigte Fettsäuren ( $C_{15}H_{30}O_2$ ), Myristinsäure, Eugenol, ein Methyläthylphenol, Piperonal, Piperonylacrolein, Myristinaldehyd, 2-Furaldehyd(?), 1- $\alpha$ -Pinen, 1-Camphen, Cineol, Dipenten, Limonen, 1-Linaloolmonoxyd, d-Borneol, Campher,  $\alpha$ -Terpineol, ein Sesquiterpen, Micranen (vielleicht identisch mit dl-Cadinen).

**Poleiöl.** Die Eigenschaften der Poleiöle, welche heute in Spanien und Marokko gewonnen werden, weichen, wie Y. R. Naves<sup>2)</sup> mitteilt, häufig von den Eigenschaften der bisher beschriebenen Poleiöle ab. Diese Abweichungen sind vor allem durch den verschiedenen Gehalt der Öle an 1-Menthon, d-Isomenthon und Piperitenon neben d-Pulegon bedingt. Naves fand in den von ihm untersuchten marokkanischen Poleiölen außer den genannten Ketonen noch einen sekundären d-Oktylalkohol, Piperiton und Spuren von 1-Methylcyclohexanon-(3) und 1-Methylcyclohexen-1-on-(3).

Das abweichende Verhalten der heute in Marokko gewonnenen Poleiöle von den früher beschriebenen erklärt sich dadurch, daß die Hersteller dieser Öle die Poleipflanze heute an anderen Stellen als früher, und zwar auf sonnigen Abhängen sammeln und vor der Destillation trocknen lassen. Poleipflanzen, die auf trockenem und der Sonne stark ausgesetztem Boden wachsen, sind reicher an Menthonen als die auf feuchten und schattigen Plätzen gedeihenden Pflanzen.

Der Pulegongehalt der Poleiöle kann nach Naves bis auf 35 % sinken, der Menthongehalt zwischen 2 und 30 % schwanken. Was an Gesamtketon noch fehlt, wird häufig durch Piperitenon, das wahrscheinlich von etwas Isopiperitenon begleitet ist, ausgeglichen. Die geringen Mengen von 1-Methylcyclohexanon-(3) und 1-Methylcyclohexen-1-on-(3), die Naves in den ersten Anteilen der Destillation eines Poleiöls gefunden hat, sind wahrscheinlich durch hydrolytische Spaltung von Pulegon und Piperitenon im Laufe der Destillation des Öls entstanden<sup>3)</sup>.

Pulegon, Piperiton, Piperitenon und Isopiperitenon kann man quantitativ nach dem Verfahren von Burgess mit Natriumsulfit bestimmen. Andererseits lassen sich die Menthone mit Hydroxylaminchlorhydrat leicht oximieren, während dies bei Pulegon, Piperiton und Piperitenon nicht der Fall ist. Infolgedessen erhält man bei der Ketonbestimmung der Poleiöle nach Burgess in Gegenwart von Menthonen bei der Hydroxylaminmethode in Anwesenheit von Piperitenon zu niedrige Werte.

Von den Poleiölen lassen sich 3 Arten unterscheiden: 1. Menthonhaltige Öle. Diese haben niedrige Dichte, hohes Drehungsvermögen, geringe Brechung und geringe Dispersion. 2. Piperitenon enthaltende Öle. Diese haben hohe Dichte, geringe Drehung,

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. Japan. 61 (1940), 583. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 464. — <sup>2)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 162. Nach freundlichst zugesandtem Sonderabdruck. — <sup>3)</sup> Hydrolytische Spaltungen ähnlicher Art kommen vor bei der Destillation von Curcumaöl, wo aus ar-Turmeron Curcumin (9-Acetyl-p-Cymol) gebildet wird, ferner bei der Entstehung von Dihydrocurcumin aus Turmeron, bei der Entstehung von 1-Methyl-4-acetylcyclohexen-(1) im Himalaya-Cedernholzöl durch Hydrolyse von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Atlanton, wobei zunächst 9-Acetyldipenten und 9-Acetylterpinolen entstehen.

aber stärkere Brechung und stärkere Dispersion. 3. Menthon und Piperitenon enthaltende Öle. Diese liegen in ihren Eigenschaften zwischen den erstgenannten Ölen und entsprechen im allgemeinen den bisher beschriebenen Poleiölen. Beispielsweise hatte ein spanisches Poleiöl aus Sevilla  $\alpha_D + 26,15^\circ$  und einen Ketongehalt von 81% (nach der Sulfitmethode) bzw. von 94,4% (nach der Hydroxylaminmethode). Zwei marokkanische Öle wiesen auf:  $\alpha_D + 14,12$  und  $+ 13,22^\circ$  und einen Ketongehalt von 93 und 94% (nach der Sulfitmethode) bzw. von 92,5 und 91,7% (nach der Hydroxylaminmethode), ein portugiesisches Öl hatte  $\alpha_D + 11,56^\circ$  und einen Ketongehalt von 91% (nach der Sulfitmethode) bzw. von 98% (nach der Hydroxylaminmethode). Die genauere Bestimmung der Ketone ergab bei dem spanischen Öl 25% Menthon und Isomenthon, 60% Pulegon und vielleicht Piperiton und 5% Piperitenon bzw. Isopiperitenon. Die marokkanischen Öle enthielten 5% Menthon und Isomenthon, 62 bis 65% Pulegon und vielleicht Piperiton und 22 bis 25% Piperitenon bzw. Isopiperitenon. Das portugiesische Öl enthielt 30% Menthon und Isomenthon, 50% Pulegon und vielleicht Piperiton und 15% Piperitenon bzw. Isopiperitenon.

Die Identifizierung des l-Menthons und d-Isomenthons in Gemischen mit d-Pulegon erfolgte nach Behandlung der betreffenden Fraktionen mit Kaliumpermanganat durch Herstellung der Oxime und Trennung ihrer Chlorhydrate. Die Abwesenheit von dl-Menthon ließ sich durch die Überführung des Menthongemisches in das Menthon-enolacetat nach H. Schmidt<sup>1)</sup> nachweisen.

Dieses Acetat ( $[\alpha]_D + 69,6^\circ$ ) entsprach den reinen enantiomorphen Verbindungen. Bekanntlich stellt es das gemeinsame Reaktionsprodukt von l-Menthon und d-Isomenthon dar. Demnach steht fest, daß Poleiöl wohl d-Isomenthon und l-Menthon, nicht aber dl-Menthon enthält.

In verschiedenen Poleiölen spanischen Ursprungs von *Mentha pulegium* L. wies Y. R. Naves<sup>2)</sup> außer Piperitenon und n-Octanol-(3) auch Octenole nach. In einem Öl wurden d-n-Octanol-(3)<sup>3)</sup>, l-n-Octen-1-ol-(3) und Methyl-1-cyclohexanol-(3) neben anderen Alkoholen gefunden. Das aus dem Poleiöl über das Acetat isolierte l-n-Octen-1-ol-(3) hatte einen starken Geruch nach Waldhumus und Schimmelpilzen. Bereits früher hat man diesen Alkohol in seiner linksdrehenden Form aus dem Blätteröl von *Chamaecyparis obtusa* forma *formosana* und auch aus einem Pilz der Klasse der Eumyceten (*Armillaria Matsutake*) isoliert. Die Synthese des aktiven Alkohols gelang über die Octenylphthalate und die Strychninverbindung. Für seine Versuche benutzte Naves eine Alkoholfraktion, die im großen aus einem Poleiöl gewonnen war und 1,1% des Gesamtöls betrug. Diese Fraktion wurde in der üblichen Weise boriert, wobei man das Gemisch der Alkohole erhielt. Dieses wurde systematisch durch fraktionierte Destillation getrennt.

Neben d-Octanol-(3) enthält Poleiöl von *Mentha pulegium* L., wie Naves<sup>4)</sup> weiter mitteilt, auch den Essigester dieses Alkohols.

Ferner fand Naves<sup>5)</sup> im Poleiöl von *Mentha pulegium* L. geringe Mengen dl-Tri-methyl-1,1,3-cyclopentan-4 (Semicarbazon Smp. 158,5 bis 159°; Dinitro-2,4-phenylhydrazon Smp. 160,5 bis 161°). Das genannte Keton löste sich nicht in Natrium-

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht 1938, 131. — <sup>2)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 1992. — <sup>3)</sup> Vor kurzem fand Bénézet in einem französischen Lavendelöl (vgl. Seite 34 dieses Berichts) d-n-Octanol-(3). Nach Naves schmilzt das Allophanat des genannten rechtsdrehenden Alkohols bei 182 bis 182,5°, dagegen das Allophanat desselben racemischen Alkohols bei 155,5 bis 156°. Nach Igolen hat das Allophanat des d-n-Amylcarbinols den Schmelzpunkt 185° (Bull. Soc. chim. V 10 (1943), 221, vgl. auch Ann. chim. anal. 23 (1941) 204; Fette und Seifen 49 (1942), 186. —

<sup>4)</sup> Helvet. chim. acta 26 (1943), 1034. Vgl. auch Bericht 1943, 27. — <sup>5)</sup> Ebenda 27 (1944), 51.

sulfitlösung. Wallach hatte bereits die genannte Verbindung aus Dihydroisophoron gewonnen. Auch Naves stellte die Verbindung nach der Vorschrift von Wallach aus Dihydroisophoron her. Das synthetische und das natürliche Keton hatten andere Konstanten, als sie von Wallach angegeben worden waren. Die Mischschmelzpunkte des natürlichen und synthetischen Ketons von Naves zeigten indessen keine Schmelzpunktserniedrigung<sup>1)</sup>.

**Quendelöl.** Feldkümmel oder Quendel, *Thymus serpyllum* L., aus dem Riesengebirge, der dort in der Gegend um Petersdorf-Hartenberg weit verbreitet ist, zeichnet sich nach K. Voß<sup>2)</sup> im Gegensatz zu Feldkümmel aus anderen Gegenden, z. B. Ostpommern, dadurch aus, daß die zerriebenen Blätter der verschiedenen Pflanzen auffällige Unterschiede im Geruch aufweisen. Während der Feldkümmel aus Ostpommern einen ausgezeichneten Thymiangeruch hat, fand Voß bei einer ganzen Anzahl von Pflanzen aus dem Riesengebirge einen typischen Geruch nach Citronenschalen. Andre Quendelkräuter des Riesengebirges hatten einen unangenehmen Geruch nach Terpentinöl. In einzelnen Fällen hatte dieser Terpentingeruch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem strengen Geruch des Sumpfpforsts, *Ledum palustre* L. In einzelnen Quendelpflanzen des Riesengebirges stellte der Verfasser sogar einen reinen Geruch nach Rosen, Lavendel, Bergamotten und Rosmarin fest, während der reine Thymiangeruch verhältnismäßig selten in diesen Fällen gefunden wurde. Der Standort scheint auf den Geruch keinen so großen Einfluß zu haben, denn der reine Citronengeruch trat bei Pflanzen mit ganz verschiedenen Standortsbedingungen auf. Ob und inwieweit die chemische Zusammensetzung des Bodens einen Einfluß auf die Bildung der Riechstoffe bzw. ätherischen Öle in den Pflanzen hat, wurde noch nicht untersucht. Indessen ist bekannt, daß die den beobachteten Gerüchen zugrunde liegenden Riechstoffe chemisch miteinander verwandt sind und ineinander übergehen können. So enthält das eigentliche Quendelöl im wesentlichen Cymol, Thymol und Carvacrol, Verbindungen, aus denen durch biochemische Reaktionen auch andre Duftstoffe entstehen können<sup>3)</sup>.

**Rautenöl.** Das ätherische Öl von *Ruta montana* L. aus Marokko hatte nach L. Trabaud<sup>4)</sup> folgende Kennzahlen:  $d_{15}^0$  0,8450 und 0,8347,  $\alpha + 0^\circ 28'$  und  $+ 0^\circ 30'$ ,  $n_{D_{20}^0}$  1,4387 und 1,4327, löslich in 3,5 und in 3 Vol. 70 %igen Alkohols, Ketongehalt 86 und 91 %.

Das ätherische Öl von *Ruta angustifolia* (*chalepensis*) aus Marokko hatte die Kennzahlen:  $d_{15}^0$  0,8350,  $\alpha + 0^\circ 31'$ ,  $n_{D_{20}^0}$  1,4341, löslich in 2,4 Vol. 70 %igen Alkohols, Ketongehalt (Methylnonylketon) 86,5 %.

**Rosenöl.** Die seit 1940 bestehenden Schwierigkeiten im Absatz der Rosenindustrie Bulgariens wirkten sich vor allem in einem Rückgang der Anbaufläche aus. Während sie im Jahre 1914 8640 ha mit einer Ernte von 12 000 000 kg Rosen betrug, erntete man im Jahre 1940 von 6810 ha nur 6 600 000 kg Rosen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> In Pflanzenstoffen hat man bereits eine ganze Anzahl von Cyclopenten- und Cyclopentanverbindungen gefunden, z. B. Jasmon, Pyrethron, Lancelol, Nepetasäure und Nepetalacton und Chaulmoograsäuren. Im Trimethylcyclopentanone, Jasmon und Pyrethron hat man eine Kette mit Isoprenskelett nachweisen können. Das Skelett des Trimethylcyclopentanons findet sich auch im Fenchon und im Isobornylan. Angustion und d-Hydroangustion, die im Öl von *Backhousia angustifolia* vorkommen, geben beim Abbau in alkoholischem oder saurem Mittel Trimethyl-1,1,3-cyclohexandion-(4,6) bzw. Trimethyl-1,1,3-cyclohexen-2-dion-(4,6). — <sup>2)</sup> Seifensieder-Ztg. (Der Parfümeur) 70 (1943), 60. — <sup>3)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 773. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. analyt. Chim. appl. IV, 24 (1942), 184. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 1725. — <sup>5)</sup> Chemiker-Ztg. 67 (1943), 289.



An Rosenöl wurden im Jahre 1940 1600 kg gegenüber 3600 kg im Jahre 1939 gewonnen. Wie gewöhnlich wurde die größte Menge des Rosenöls von den Kooperativen Gesellschaften unter der direkten Kontrolle der Ackerbaubank destilliert. Durch die gesetzlichen Bestimmungen ist die Bank verpflichtet, den Rosenölhandel zu überwachen. Im Jahre 1939 betrug die Ausfuhr an Rosenöl aus Bulgarien 2540 kg im Werte von 72700000 Lewa gegenüber 1484 kg im Werte von 57029000 Lewa 1938. Die Ausfuhr im ersten Halbjahr 1940 wurde auf 950 kg Rosenöl im Werte von 30000000 Lewa gegenüber 779 kg Rosenöl im Werte von 23415000 Lewa im ersten Halbjahr 1939 geschätzt. Die Hauptmenge der Ausfuhr 1940 war nach den Vereinigten Staaten gerichtet<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1941 befaßten sich in Bulgarien nach einem Bericht der Wiener pharmazeutischen Wochenschrift<sup>2)</sup> 42 Fabriken mit der Destillation von Rosenöl. Die Fabriken stellen ein Kapital von etwa 130 Millionen Lewa dar. Die Preise für Rosenöl, die sehr starken Schwankungen ausgesetzt sind, betrugen für 1 kg im Jahre 1920 15000 Lewa, 1925 50000 Lewa, 1930 120000 Lewa, 1940 28000 Lewa, 1941 32000 Lewa. Ausgeführt wurde das Rosenöl aus Bulgarien hauptsächlich nach Frankreich, Deutschland, Amerika und England. Um den starken Preisschwankungen zu begegnen, haben viele Anbauer die Rosenkulturen durch den Anbau von Pfefferminze und Lavendel ergänzt. Lavendel wurde 1941 in Bulgarien auf einer Fläche von etwa 1000 Dekar angebaut. Auf einem Dekar können 1 bis 2 kg Lavendelöl gewonnen werden.

Im Jahre 1942 wurde die Erzeugung von Rosenöl in Bulgarien auf rund 2000 kg geschätzt. Den Preis setzte die Bulgarische Landwirtschafts- und Genossenschaftsbank auf 32000 Lewa pro kg fest<sup>3)</sup>.

Daß sich in Bulgarien das Landwirtschaftsministerium auch für das Anpflanzen von Hundsrosen einsetzt, sei nebenbei erwähnt. Dies hat natürlich mit der Gewinnung von Rosenöl nichts zu tun. Vielmehr will man Hagebutten erhalten, die wegen ihres Gehaltes an Vitamin C ein wichtiger Ausfuhrartikel geworden sind. Man baut die Hundsrosensträucher am Abhang des Witoscha-, Balkan- und Rhodopengebirges in verschiedenen Höhenlagen an<sup>4)</sup>.

Einer weiteren Notiz<sup>5)</sup> zufolge beschäftigt sich eine landwirtschaftliche Versuchsanstalt in Kazanlik, dem Hauptort des bulgarischen Rosentals, mit der Vitamingewinnung aus weißen Rosen. Die bulgarische weiße Rose ist noch 3 bis 4mal vitaminreicher als die Hagebutte, die selbst 15 bis 20mal soviel Vitamin C wie andere Früchte enthält. Bisher wurde der Anbau der weißen Rose wegen zunehmender Unwirtschaftlichkeit immer mehr vernachlässigt.

Den höchsten Ertrag an Hagebutten und auch an Vitamin C liefert eine Abart der weißen Rose, die sog. „Pulesta“, die sich durch kleine unscheinbare Blüten auszeichnet. Da die Gewinnung dieses Vitamins wichtig ist, hat die bulgarische Regierung nicht nur die weitere Verringerung der Rosenkulturen untersagt, sondern für Neuanpflanzungen von weißen Rosen eine Sonderprämie ausgesetzt. Es können von 1 ha mit weißen Rosen bestecktem Ackerland 700 bis 800 kg Hagebutten gewonnen werden, die rund 230 bis 260 kg Hagebuttenmehl und etwa 11 bis 13 kg Vitamin liefern. Die Gewinnung von Vitamin C aus den Früchten der weißen Rose ist bedeutend billiger als die synthetische Herstellung. Die Bulgarische Landwirtschafts- und Genossenschaftsbank zahlte im Frühjahr 1943 für 1 kg Hagebutten der weißen Rose den gleichen Preis wie für 1 kg Rosenblätter, und zwar 10 Lewa<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1943), 627. — <sup>2)</sup> Wiener pharm. Wochenschrift 75 (1941), 2, 20. Nach Pharm. Industrie 9 (1942), 102. — <sup>3)</sup> Chem. Industrie 65 (1942), 336. — <sup>4)</sup> Pharm. Industrie 9 (1942), 349. — <sup>5)</sup> Grüne Briefe 1943, Nr. 125. — <sup>6)</sup> Neue Leipz. Tagesz. Nr. 236, S. 5 v. 24. 8. 1943.

Einen mit vier Abbildungen von bulgarischen Rosenfeldern und einer neuzeitlichen Destillationsanlage für Rosenöl versehenen Aufsatz über das Rosenland Bulgarien, die Rosenernte und die Rosenölgewinnung hat W. Neresov<sup>1)</sup> veröffentlicht. Da der allgemein interessierende Aufsatz unseren Lesern nichts Neues bietet, begnügen wir uns mit diesem Hinweis.

Einer Mitteilung des griechischen Landwirtschaftsministeriums<sup>2)</sup> zufolge sollen die seit 25 Jahren durchgeführten Versuche zur Gewinnung von Rosenöl befriedigend abgeschlossen worden sein. Die griechischen Rosenöle sollen den bulgarischen ebenbürtig sein. Seit mehr als 10 Jahren besteht in der Umgebung von Sparta, dem Mittelpunkt des griechischen Rosenanbaus, eine kleine Rosenölindustrie.

Die hauptsächlichsten Rosenanbaugebiete der Türkei liegen in Südwestanatolien. Die Erzeugung von Rosenöl, die dort in früheren Jahren bis zu 800 kg betragen haben soll, blieb im Jahre 1942 mit rund 200 kg die gleiche wie in den beiden Vorjahren. Von dem Rosenöl wurden 90 kg in Isparta, von der der staatlichen Sümerbank gehörenden Destillationsanlage, der Rest von Privatunternehmungen gewonnen<sup>3)</sup>.

In den ersten 6 Monaten 1940 wurden aus der Türkei 47 kg Rosenöl im Werte von 15 319 Türkischen Pfund einer vorläufigen Statistik zufolge ausgeführt. Die gesamte Ausfuhr des Jahres 1939 belief sich auf 79 kg im Werte von 20 158 Türkischen Pfund<sup>4)</sup>.

Die im Jahre 1939 in der Türkei gewonnene Menge Rosenöl wurde auf 120 kg geschätzt und war demnach beträchtlich geringer als im vorhergehenden Jahre. In Isparta wurden nur 32 kg gegenüber 50 kg 1938 gewonnen<sup>5)</sup>.

Auf der Krim werden im sog. „Tal der Rosen“ („Dolina ros“) etwa 70 ha mit Kazanlikrosen bebaut<sup>6)</sup>. Die Pflanzung wird von einem Staatsgut gleichen Namens betrieben, das aus den Rosen das Öl gewinnt. Auch in den Bezirken Lagodechski und Telawski der Georgischen Sowjetrepublik hat man mit dem Anbau von Kazanlikrosen begonnen. Dort soll man im Jahre 1941 etwa 8mal soviel Rosenöl als im vorhergehenden Jahre gewonnen haben.

Schon in der Kreide- und Tertiärzeit gab es, wie im Drogisten-Fachblatt<sup>7)</sup> mitgeteilt wird, Rosengewächse, sowohl in Europa als auch in Nordamerika und Japan. Der Formenreichtum der Rosengewächse hat sich anscheinend erst nach der Tertiärzeit entwickelt.

**Rosmarinöl.** Rosmarin wird in Dalmatien auf der Insel Hvar, der Halbinsel Peljašac sowie in den Gebieten von Vis, Solta und Kotor gewonnen. Auf der Insel Hvar sammelte man früher jährlich Mengen von 120 Waggons voll Rosmarinkraut. Die Gesamternte Dalmatiens an getrockneten Rosmarinblättern betrug früher 150 bis 170 Waggons. Sie wurden in der Hauptsache nach Deutschland ausgeführt. Aus der übrigen Menge destillierte man das Öl an Ort und Stelle. Die Gewinnung des ätherischen Öls ist in Kroatien noch sehr primitiv, wenn sie auch auf der Insel Hvar bereits nach modernen Grundsätzen von einigen Genossenschaften betrieben wird. Die Gesamtmenge Rosmarinöl, die auf dieser Insel jährlich gewonnen wird, beläuft sich auf etwa 13500 kg<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Jahrbuch 1939 der Deutsch-Bulgarischen Gesellschaft. Seite 223. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie 65 (1942), 292. — <sup>3)</sup> Ebenda 66 (1943), 45. — <sup>4)</sup> News Edit. Americ. chem. Soc. 19 (1941), 152. — <sup>5)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 292. — <sup>6)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 366. — <sup>7)</sup> Drogisten-Fachblatt 1943, Heft 12, S. 9. — <sup>8)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 10 (1944), 63.

**Salbeiöl.** Aus Dalmatien werden nach W. Tiefensee<sup>1)</sup> mehr als 100 Waggon Salbeiblätter jährlich ausgeführt. Den Mittelpunkt des Versandes bildet Slano. Außer im Süden bei Slano gedeiht Salbei auch in der Umgebung von Dubrovnik und im Gebiet von Trogir.

Mit Hilfe der auswählenden Formylierung in der Wärme lassen sich nach Y. R. Naves<sup>2)</sup> die borneolhaltigen dalmatinischen Salbeiöle (von *Salvia officinalis*) von den spanischen Salbeiölen (von *Salvia triloba* L. und *Salvia lavandulifolia*) unterscheiden, die Linalool und dessen Ester enthalten. Desgleichen kann man so das Öl von *Salvia spinosa* L.<sup>3)</sup>, das eine größere Menge formylierbares Hexanol enthält, vom Muskateller Salbeiöl (*Salvia sclarea* L.) unterscheiden.

Einen zusammenfassenden Aufsatz mit umfangreicher Literaturangabe hat C. H. Brieskorn<sup>4)</sup> über den Salbei (*Salvia officinalis* L.), seine Bestandteile, darunter auch das ätherische Öl, und die pharmakologischen Wirkungen und Verwendung in der Medizin veröffentlicht.

**Schabziegerklee.** Eine durch ihr besonderes Aroma ausgezeichnete Gewürzdroge ist, wie W. Tiefensee<sup>5)</sup> mitteilt, Schabziegerklee oder blauer Steinklee (*Trigonella caerulea* Ser.). Man verwendet dieses Würzkraut bei der Bereitung von grünem Käse oder Kräuterkäse, da es diesem Aroma, Geschmack und Farbe gibt. Die Pflanze wurde um 1650 häufig im Kanton Glarus angebaut und wird auch heute noch dort wie auch in der nordöstlichen Schweiz kultiviert. Früher hat man sie auch in Deutschland, Frankreich, Italien und Spanien in Gärten angebaut. Am Neusiedler See, ferner wahrscheinlich auch in Kroatien, in Bessarabien, in Südrußland und an einigen Stellen Mittelrußlands kommt die Pflanze wild vor. In Tirol geben die Bauern das gedörrte Kraut zum Brotteig. Bei vielen Krankheiten wurde es als Heilmittel verwendet. Herbarien schützt das getrocknete Kraut vor Insektenfraß. Es soll seinen starken Duft in Herbarien 30 bis 40 Jahre lang bewahren.

**Senföl.** Das flüchtige Senföl des Sareptasenfs (*Brassica juncea* Czern. et Coss.) enthielt, wie H. Schmalfuß und H. P. Müller<sup>6)</sup> entgegen anderen Angaben<sup>7)</sup> feststellten, kein Crotonylsenföl sondern nur Allylsenföl.

Nach E. Bach<sup>8)</sup> wird die Ascorbinsäure-oxydation durch Allylsenföl und Sinigrin in einer Konzentration von  $5,7 \cdot 10^{-4}$  verhindert.

Über die Verwendung von Allylsenföl als Heilmittel machte F. Netolitzky<sup>9)</sup> einige Angaben. Das Volk benutzt die Reizwirkung des Senföls auf die Haut, angefangen von der einfachen Rötung bis zur Blasenbildung und Eiterung, um alle möglichen Gebrechen zu heilen und ableitend und umstimmend zu wirken. Durch Allylsenföl, äußerlich angewendet, werden alle Schleimhäute zu stärkerer Tätigkeit angeregt, weil sich durch den Reiz die Adern stärker füllen und das ätherische Öl vom Blute rasch aufgenommen wird. Es wird dann ebenso schnell von Lungen und Haut wieder ausgeschieden. Auf dem Blutwege kann das Öl die Gefäßwandungen auch im Lebergebiete

<sup>1)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 10 (1944), 63. — <sup>2)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 942. Vgl. Seite 36 dieses Berichts. — <sup>3)</sup> Vgl. Bericht 1940, 25. — <sup>4)</sup> Die deutsche Heilpflanze 1944, 21. — <sup>5)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 89, S. 6. — <sup>6)</sup> Forschungsdienst 17 (1944), 205. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II, 776. — <sup>7)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 762. — <sup>8)</sup> Zeitschr. f. Vitaminforsch. 12 (1942), 289. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I, 844. — <sup>9)</sup> Die deutsche Heilpflanze 1944, 33.

beeinflussen, so daß die Gallenabsonderung zunimmt. Allylsenfö1 scheint auch die Zusammensetzung der Bakterienflora des Darms besonders dann zu beeinflussen, wenn falsche Gärungsvorgänge die Gesundheit stören.

Ein Gemisch von 10 Teilen und weniger Allylsenfö1 und 90 Teilen und mehr Trichloräthylen soll als Schädlingsbekämpfungsmittel Verwendung finden<sup>1)</sup>. An Stelle von Trichloräthylen kann auch ein Gemisch von diesem mit Dichloräthylen und oder Perchloräthylen verwendet werden. Die Wirkung des Mittels ist bei dem Teilverhältnis 1:10 eine völlig unerwartete, besonders vorteilhaft bei einem Teilverhältnis von 3 Teilen Allylsenfö1 und 97 Teilen Trichloräthylen. Dieses Schädlingsbekämpfungsmittel soll sich auch durch eine bisher unerreichte Haltbarkeit auszeichnen. Dies hat besondere Bedeutung bei der Verwendung des Mittels in Gegenden mit hohem Luftfeuchtigkeitsgehalt und hohen Temperaturen. Das Mittel durchdringt Körper wie Mörtel, Putz usw., in denen sich häufig die Schädlinge versteckt finden. Auf den menschlichen Organismus hat das Mittel keine schädliche Wirkung.

**Sternanisöl.** L. Bénézet und M. Brun<sup>2)</sup> zogen Sternanisfrüchte in der Kälte mit Benzin einerseits und mit warmem Wasser andererseits aus. In dem Benzinauszug wiesen sie Benzoesäure, Salicylsäure, Anissäure, Decylsäure, Palmitinsäure und geringe Mengen Tiglinsäure nach. Der wäßrige Auszug enthielt den Monoäthyläther des Hydrochinons und Spuren von Hydrochinon. Die Verfasser nehmen an, daß in der Sternanisfrucht Glykoside nach Art des Arbutins und Äthylarbutins vorhanden sind, die sich in Glukose und Hydrochinon bzw. Äthylhydrochinon spalten.

**Öl von *Sulpitia orsuami*.** In Davao auf den Philippinen wurden einige ätherische Öle aus Pflanzen gewonnen, deren genaue botanische Bezeichnung noch fehlt. Ein Öl von *Sulpitia (Epidendrum) orsuami*, *Orchidaceae*, hatte nach Y. Fujita<sup>3)</sup> folgende Kennzahlen:  $d_{20}^0$  0,1934,  $[\alpha]_{D_{25}^0}$  + 82,44°,  $n_{D_{30}^0}$  1,4881. Das Öl enthielt etwa 30% d-Limonen und 65% d-Perillaaldehyd.

**Tabaksamenöl.** A. Wenusch<sup>4)</sup> berichtet über die mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe der Tabaksamen. Bei der Wasserdampfdestillation von gemahlenen Tabaksamen gehen verschiedene Stoffe in das Destillat über, die mit Pikrinsäure und mit Pikrolonsäure kristallisierte Verbindungen geben. Einige dieser Pikrate, z. B. Obelinpikrat und Atekonpikrat, scheinen identisch zu sein mit den Pikraten, die sich aus dem Tabakrauch, aus Destillaten nicht alkalisierter Preßsäfte frischer Tabakblätter und aus den beim bakteriellen Abbau des Nikotins entstehenden Bruchstücken isolieren ließen.

**Terpentinöl.** Vereinigte Staaten: Erzeugung und Ausfuhr von Terpentinöl in den Jahren 1938/39 und 1939/40<sup>5)</sup>:

	1938/39	1939/40
Erzeugung . . . . .	35 460 900 Gall.	30 238 900 Gall.
aus Rohharz . . . . .	26 714 550 „	19 139 050 „
aus Holz . . . . .	8 746 350 „	11 099 850 „
Ausfuhr . . . . .	10 511 300 „	11 921 900 „

<sup>1)</sup> D. R. P. 700772. Nach Fette und Seifen 50 (1943), 534. — <sup>2)</sup> Ann. chim. analyt. chim. appl. 111, 23 (1941), 263. Nach Zeitschr. Unters. d. Lebensm. 85 (1943), 397. — <sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. Japan 61 (1940), 1213. Nach Fette und Seifen 51 (1944), 339. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 86 (1943), 443. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 731.

Aus Mexiko wurden im Jahre 1938 2 883 595 kg, im Jahre 1939 3 005 726 kg Terpentinöl ausgeführt. Die Hauptmenge dieser Ausfuhr war nach den Vereinigten Staaten gerichtet<sup>1)</sup>.

Die österreichische Schwarzkiefer (*Pinus Laricio austriaca* Endl.) liefert doppelt so hohe Harzerträge wie andere Kieferarten. Sie wird deshalb seit Jahrhunderten zur Harz- bzw. Pechgewinnung verwendet. Die in der Umgegend von Wiener Neustadt in einem Umfang von rund 30 000 Hektar vorhandenen Schwarzföhrenwälder<sup>2)</sup> liefern jährlich etwa 6 Millionen kg Rohharz. Ein Baum gibt durchschnittlich 2,5 kg Harz im Jahre. Er kann im allgemeinen 30 Jahre lang angezapft werden. Ein Viertel der Wälder setzt sich aus älteren Bäumen zusammen, die jeweilig angezapft werden, während drei Viertel aus jungen Bäumen bestehen. Im Jahre 1943 zeigte die Rohharzgewinnung in Niederdonau verhältnismäßig günstige Ergebnisse. Hierbei führte man verschiedene Neuerungen wie neue Spezialhobel ein, auch wurden Lieferstrecken zu den einzelnen Betrieben eingespart. Zur Gewinnung des Terpentinöls dienen der Piestinger Harzgenossenschaft 2 modern eingerichtete Destillationsanlagen.

Die Vereinigten Staaten von Amerika liefern, wie J. Maizite<sup>3)</sup> (1943) mitteilt, 67%, also etwa zwei Drittel der Weltproduktion an Terpentin und Terpentinöl. An zweiter Stelle steht Frankreich mit 22%, an dritter Stelle Spanien mit 5% der Weltproduktion. In Frankreich wurden im Jahre 1937 etwa 20 000 t Terpentinöl, vor allem im Département des Landes gewonnen. In Spanien erreichte die Erzeugung von Terpentinöl durchschnittlich 10 000 t im Jahre. Später ist sie aber auf ein Drittel gesunken. Steigende Mengen Terpentinöl wurden in Portugal in den letzten Jahren gewonnen. So hat man von dort 1939 7700 t Terpentinöl ausgeführt. Das im nördlichen Rußland gewonnene Kienöl ist je nach der Gewinnungsart sehr verschieden. Während die besten Ofenkienöle hell sind und viel Pinen enthalten, sind die Kesselkienöle manchmal fast frei von Pinen. Eine mittlere Qualität stellen die verschiedenen Retortenkienöle dar. Als Ausgangsstoffe für die Kienöle dienen Stubben und Kienholz.

In Rußland erhält man nach einem E. Ljubarski geschützten Verfahren<sup>3)</sup> ein dem amerikanischen Holzterpentinöl ähnliches Erzeugnis, indem man zerkleinertes Kienholz mit Soda oder Natriumhydroxyd versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Ein in Perm auf diese Weise gewonnenes Rohöl hatte:  $d_{20} 0,862$ ,  $\alpha_D + 18^\circ 32'$ . Es enthielt außer Pinen und Caren noch Campher, Terpeneol und Borneol. Ein in Archangelsk aus Stubben gewonnenes „alkalisches“ Holzterpentinöl hatte  $d_{20} 0,864$ ,  $\alpha_D + 17^\circ$  und enthielt 43% d- $\alpha$ -Pinen, 38,5% d- $\Delta^3$ -Caren, 6,5% Terpinolen, 7% Terpenalkohole, 3,5% Cadinen. Auch in weiteren Mustern von Holzterpentinölen, die mit oder ohne Sodazusatz in Rußland gewonnen worden waren, fanden sich mehr Caren und Terpenalkohole und weniger Pinen als im Harzterpentinöl<sup>3)</sup>.

Lettländische Harzterpentinöle vom Jahre 1926 und 1941, die J. Maizite, M. Dumina und A. Maizitis<sup>4)</sup> untersuchten, hatten folgende Konstanten:  $d_{20} 0,865$  und  $0,870$ ,  $\alpha_{D_{20}} + 16^\circ 24'$  und  $+ 9^\circ$ . Das erstgenannte Öl hatte 4,4% über  $180^\circ$  siedende Anteile, das zweite Öl 10,5%. Dies hängt anscheinend damit zusammen, daß man das Harz des zweiten Öls längere Zeit aufbewahrt hatte, und daß es teilweise Scharrharz

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 253. —

<sup>2)</sup> Kontinent-Korrespondenz d. Wirtschaftsdienstes Nr. 3/41 v. 10. 2. 1944. — <sup>3)</sup> Wissenschaftl. Abhandlungen d. Universität Riga 1 (1943), Nr. 2. Nach freundl. zugesandtem Sonderabdruck. — <sup>4)</sup> Ebenda Nr. 4. Nach freundl. zugesandtem Sonderabdruck.

enthielt. In dem letztgenannten Öl wurden nachgewiesen:  $\alpha$ -Pinen und d- $\Delta^3$ -Caren (als Hauptbestandteile), ferner Aceton und Camphen.

Die Autoxydationsprodukte dieser Terpentinöle enthielten weder Verbenon noch Verbenol, während in den Autoxydationsprodukten des griechischen Terpentinöls von *Pinus halepensis* und des französischen Terpentinöls von *Pinus maritima* diese beiden Stoffe in bedeutenden Mengen vorhanden sind.

Ein von Maizite als deutsches Terpentinöl aus Deutschland bezogenes Erzeugnis war farblos, hatte den eigentümlichen Geruch des Harzterpentinöls und folgende Kennzahlen:  $d_{20} 0,860$ ,  $\alpha_{D_{20}} + 10^\circ 20'$ ,  $n_{D_{20}} 1,46915$ , S. Z. 0, E. Z. 2,8. Das Öl enthielt Aceton,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen. Die Verfasser bezweifeln, daß das Öl wirklich von der Kiefer stammte, da es kein Caren enthielt.

Ein in Lettland gewonnenes schweres Holzterpentinöl, das gewisse Ähnlichkeit mit dem amerikanischen Pineöl hat, untersuchte J. Maizite<sup>1)</sup>. Dieses in den Handel kommende Öl war gelblich, dickflüssig und hatte folgende Kennzahlen:  $d_{15} 0,922$ ,  $\alpha_{D_{20}} + 20^\circ 45'$ ,  $n_{D_{20}} 1,48422$ . Der Hauptanteil dieses Öls siedete zwischen 200 und 230° (77,4%). In dem Öl waren 9,2% primäre und sekundäre und 65,6% tertiäre Alkohole enthalten. In den Alkoholfraktionen waren meistens Alkohole mit einer Doppelbindung oder gesättigte Alkohole vorhanden. In dem Öl wurden nachgewiesen: Terpeneol (aber bedeutend weniger als im amerikanischen Pineöl), Fenchylalkohol, d-Borneol, Alkohole  $C_{10}H_{17}OH$  (mit einer Doppelbindung) und  $C_{10}H_{19}OH$ , Silvestren, Cadinen, Dipenten, Verbenon (Geruch), Aceton, Essigsäure. Der größte Teil der tertiären Alkohole besteht aus Silvesterpineol, denen auch tertiäre Alkohole vom Carentypus beigemischt sein konnten. Die Anwesenheit des Borneols, Fenchylalkohols und Terpeneols ist leicht durch Hydratations- und Oxydationsreaktionen des Pinens beim Liegen des Kienholzes in feuchter Luft zu erklären. Das Silvesterpineol dürfte aus  $\Delta^3$ -Caren entstanden sein.

Ein weiteres aus dem Stammkienholz der Kiefer mit 2,6% Ausbeute in Rußland gewonnenes Holzterpentinöl war nach Maizite<sup>2)</sup> gelblich gefärbt, neutral und hatte nach nochmaliger Wasserdampfdestillation und Trocknen mit Kaliumcarbonat folgende Kennzahlen:  $d_{20} 0,865$ ,  $\alpha_{D_{20}} + 11^\circ 8'$ ,  $n_{D_{20}} 1,4725$ . Von diesem Öl destillierten bis 165° 48,3%, von 165 bis 180° 38,8%, von 180° an 12,4%. Die mittlere Fraktion, hauptsächlich Caren enthaltend, entsprach etwa der gleichen Fraktion des Harzterpentinöls. Der Pinenanteil dagegen war beim Holzterpentinöl kleiner als beim Harzterpentinöl. Andererseits waren die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls bedeutend größer als die des Harzterpentinöls. In diesem Holzterpentinöl wies Maizite Aceton, d- $\alpha$ -Pinen,  $\Delta^3$ - und  $\Delta^4$ -Caren, Terpeneol (durch den Geruch), Campher und Fenchylalkohol nach.

Ferner wurde ein Holzterpentinöl untersucht, das aus 242 kg Stubbenholz durch Destillation mit Wasserdampf mit einer Ausbeute von 2,401 kg gewonnen worden war. Dieses hatte nach nochmaliger Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit Kaliumcarbonat folgende Kennzahlen:  $d_{20} 0,868$ ,  $\alpha_D + 19^\circ 21'$ . Auch in diesem Holzterpentinöl war der Pinengehalt geringer als im Harzterpentinöl. Dafür enthielt das Stubben-Terpentinöl besonders viel hochsiedende sauerstoffhaltige Anteile. In dem Öl wies Maizite nach: Aceton, d- $\alpha$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren, Terpeneol und wahrscheinlich Fenchylalkohol und Borneol.

<sup>1)</sup> Wissenschaftl. Abhandlungen d. Universität Riga 1 (1943), Nr. 3. Nach freundl. zugesandtem Sonderabdruck. — <sup>2)</sup> Ebenda Nr. 2. Nach freundl. zugesandtem Sonderabdruck.

Man hat in Rußland vor einigen Jahren begonnen, das Holzterpentinöl fabrikmäßig herzustellen. Ein solches Industrieprodukt enthielt 31,9% Alkohole, darunter 8,6% sekundäre und primäre und 24,3% tertiäre Alkohole, im einzelnen  $\alpha$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren, Limonen, Terpeneol, Essigsäure. Ein anderes von einer Fabrik an der kur-ländischen Küste des Rigaschen Meerbusens gewonnenes Holzterpentinöl aus zerkleinerten Stubben war grünlichgelb und hatte die Kennzahlen:  $d_{15^\circ}$  0,8615,  $\alpha_{D_{20^\circ}}$   $-15^\circ 51'$ ,  $n_{D_{20^\circ}}$  1,47102, E. Z. 15,49, E. Z. nach Formylierung 68,17, 19,41% Gesamtalkohole, davon 6,36% primäre und sekundäre und 13,05% tertiäre. Das Öl enthielt  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\Delta^3$ -Caren, Silvestren, Fenchylalkohol, Cadinen.  $\beta$ -Pinen war in den von Maizite untersuchten Holzterpentinölen nicht vorhanden. Die mitunter in Holzterpentinölen festgestellte Anwesenheit von  $\beta$ -Pinen erklärt Maizite durch Beimengung des Harzes von *Picea excelsa* zum Ausgangsmaterial. Auch Terpinen und Cineol, die im amerikanischen Holzterpentinöl vorkommen, konnten im russischen Holzterpentinöl nicht festgestellt werden. Der Gehalt an Terpeneol war im russischen Öl bedeutend geringer als im amerikanischen.

Die Aleppokiefer (*Pinus halepensis* Mill.), die bis 10 m hoch wird, kommt in Zentral-Griechenland, im Peloponnes und auf den Inseln Skyros, Skopelos, Thasos, Samos und Mytilene vor. Vor allem in Attika, Megaris, Euböa, Achaioflis und Korinthien wird das Harz dieser Kiefer gewonnen. Die Gewinnungsweise ist dort noch primitiv, so daß die Bäume dabei Schaden leiden. In einer Höhe von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 m vom Boden werden im März nach Entfernung der Oberhaut und eines Teils des Harzes in den Stämmen Schnitte angebracht, deren Breite etwa dem Durchmesser des Baumes entspricht. Unterhalb der Schnitte bringt man Höhlungen zur Sammlung des Harzes an. Alle 24 Tage während der Harzperiode, im ganzen also 8mal, wird das angesammelte Harz entnommen und in verzinkten Behältern aufbewahrt. Vor dem Kriege erreichte die Rohharzgewinnung in Griechenland folgende Mengen:

1936	. . . . .	21 540 926 Okka <sup>1)</sup>
1937	. . . . .	22 449 603 „
1938	. . . . .	24 042 691 „

Von dem gewonnenen Rohharz verwendet man 10% zur Harzung von Weinen. Aus dem Rohharz kann man 55 bis 65% Kolophonium und 14 bis 17% Terpentinöl, aus den Rückständen der geharzten Weine 15% Kolophonium und 3% Terpentinöl gewinnen. Ausgeführt wurden im Jahre 1938 20 665 Okka Rohharz, 3 724 877 Okka Terpentinöl und 16 602 846 Okka Kolophonium, im Jahre 1939 4558 t Terpentinöl und 21 856 t Kolophonium. Die Hauptabnehmer für griechisches Terpentinöl und Kolophonium waren vor dem Kriege Deutschland, Italien und Rumänien. Der griechische Kiefernbestand belief sich vor dem Kriege auf etwa 8 Millionen harzlifernde Bäume.

Auf Sumatra wurden 1938 1230 t Terpentinöl und 3950 t Kolophonium gewonnen. Im Jahre 1939 führte man aus Sumatra 1958 t Terpentinöl aus<sup>2)</sup>.

Eine Schrift über *Pinus Merkusii* Jungh. et de Vr., aus dessen Harz das Sumatra-Terpentinöl gewonnen wird, hat Ir. W. Spoon<sup>3)</sup> veröffentlicht. Die Pflanze kommt vor allem auf Sumatra, und zwar in den im Norden gelegenen Gebirgen vor. Zur Gewinnung von Terpentinöl und Kolophonium hat man in Baleq und in Lampahan

<sup>1)</sup> 1 Okka = 1,280 kg. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie 65 (1942), 21. — <sup>3)</sup> Berichten v. d. Afd. Handelsm. v. h. Kol. Inst. Nr. 199 (1944).



modern eingerichtete Fabriken angelegt. Außerdem wurden in der Zeit von 1933 bis 1938 auf Sumatra 4128 ha mit *Pinus Merkusii* bepflanzt.

Der aus Niederländisch-Indien stammende Terpentin kommt unter verschiedenen Namen, wie Atjeh-Terpentin, Niederländisch-indischer Terpentin, in den Handel<sup>1)</sup>. Der Hauptbestandteil des Sumatra-Terpentinöls ist d- $\alpha$ -Pinen. Außerdem enthält es noch etwas Caren, was den vom amerikanischen und französischen Terpentinöl etwas abweichenden Geruch der Sumatraware bedingt. Das Sumatra-Terpentinöl hat folgende Eigenschaften:  $d_{40}^{20}$  0,8586,  $\alpha$  (1 dm) +33,7°,  $n_{D20}^{20}$  1,4687, S. Z. 0,8, Abdampfdruckstand 1,4 %. 90 % des Öls sieden unter 164°<sup>2)</sup>. Das Sumatra-Terpentinöl wird in Holland in größeren Mengen bei der Herstellung von Kunstseide verwendet.

Zur Behandlung von Diphtherie verwendete O. Hess<sup>3)</sup> bei schweren und besonders bei toxischen Krankheitsfällen neben stärkster Serumgabe Einspritzungen von 0,3 bis 1,5 ccm Terpentinöl je nach Alter subkutan in den Oberschenkel. Durch den hervorgerufenen Terpentinsabszeß entsteht eine an sich ungefährliche Zweiterkrankung, welche die erste Krankheit günstig beeinflussen soll. Von 13 Kranken mit schwerer und schwerster Diphtherie wurden so durch die kombinierte Serum- und Terpentinölverabreichung zwölf geheilt. Ein Kind starb am 12. Krankheitstag an Herzblock.

**Terpinylacetat.** Bekanntlich lassen sich Terpinylacetat und andere Ester des Terpeneols ziemlich schwer verseifen. Eine Arbeitsweise, wonach man Terpinylester und andere Ester in 20 bis 30 Minuten mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthylenglykolmonoäthyläther verseift und bestimmt, beschreiben H. M. Perry und T. F. West<sup>4)</sup>. Sie bringen Versuchsergebnisse der Verseifung einer Anzahl reiner Ester und der Bestimmung des Terpenalkoholgehalts von Handelspräparaten nach deren Acetylierung oder Formylierung in der von ihnen gegebenen Arbeitsweise.

**Tetrahydrojonol.** A. Halass und L. Rovira<sup>5)</sup> stellten, ausgehend vom Tetrahydrojonol und vom Menthol, über die Oxyacetale die entsprechenden Aldehyde dar. Zu dem Zwecke gaben sie zur Natriumverbindung des Tetrahydrojonols Bromacetal und etwas Kupferpulver als Katalysator. Sie erhielten auf diese Weise das Oxyacetal  $C_{18}H_{36}O_3$  und gewannen hieraus durch Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure den entsprechenden Oxyaldehyd. Dieser zeichnete sich durch einen angenehmen Aldehydgeruch aus, der an den der Fettaldehyde erinnerte, aber keineswegs den cedernartigen Geruch des Tetrahydrojonols aufwies. In ähnlicher Weise wurde aus Natriummentholat das Oxyacetal des Menthols und hieraus der entsprechende Aldehyd gewonnen, der sich ebenfalls durch einen Fettgeruch auszeichnete, aber keinen Geruch nach Menthol hatte.

**Thujon.** Die Wirkung des in dem abendländischen Lebensbaum *Thuja occidentalis* L. bzw. des in dem ätherischen Öl der Blätter enthaltenen Thujons ist nach H. Schindler<sup>6)</sup> wie die aller Thujazubereitungen außerordentlich kräftig. Auf isolierte Zellen wirkt Thujon agglutinierend, auf Blut außerdem noch hämolytisch und methämoglobinbildend. Bei

1) Berichten v. d. Afd. Handelsm. v. h. Kol. Inst. Nr. 173. Nach freundlichst zugesandtem Sonderabdruck. — 2) Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 117. — 3) Münchner med. Wochenschr. 1943, II. 716. Nach Klin. Wochenschr. 23 (1944), 245. — 4) Perfum. Record 33 (1942), 172. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 251. — 5) Bull. Soc. chim. V. 8 (1941), 185. — 6) Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 117.

Kalt- und Warmblütern verursacht es epileptiforme Krämpfe, Pupillenerweiterung, starke Füllung der Bauchgefäße und des Gehirns mit Blut, blutige Infiltration des Magens und des Darmes, lokale Entzündungen auf der Haut usw. In physiologischen Dosen besitzen Thujazubereitungen eine auffallend günstige Wirkung auf die Gewebe ektodermaler Herkunft.

**Thymianöl.** Eine Beschreibung der Anatomie und Morphologie des Mastix-Thymians, *Thymus mastichina* L. und des spanischen Thymians von *Thymus zygis* L. hat H. G. Mäckel<sup>1)</sup> gegeben. Der Mastix-Thymian wird in Spanien zur Destillation des ätherischen Öls verwendet und ist im größten Teil Spaniens mit Ausnahme der nördlichen Provinzen, besonders aber in Granada und Andalusien, verbreitet<sup>2)</sup>. *Thymus zygis* wird ebenfalls in Spanien zur Destillation von Thymianöl benutzt und liefert das sog. rote Thymianöl, das sowohl von dieser Pflanze, als auch vom *Thymus vulgaris* gewonnen wird. Ferner benutzt man *Thymus zygis* in Spanien als Küchengewürz.

Eine seit einiger Zeit als Gewürz im Handel vorkommende streng schmeckende Thymiansorte aus Spanien stammt, wie C. Griebel<sup>3)</sup> berichtet, von *Thymus satureioides* Cosson et Balansa. Der strenge Geschmack dieser Thymiansorte ist offenbar auf eine abweichende Zusammensetzung des ätherischen Öls, vermutlich des phenolischen Anteils zurückzuführen. Bei Verwendung entsprechend geringer Mengen ist auch diese Thymiansorte als Wurstgewürz gut brauchbar. Außer dieser Thymianart kennt man in Spanien und benutzt zur Gewinnung von ätherischem Öl Sorten wie *Thymus mastichina* (L.), *Thymus capitatus* (L.) HFFG. = *Corydolithymus capitatus* (L.) Reichb. Als Gewürz scheint dort neben *Thymus vulgaris* auch *Thymus zygis* L. gebraucht zu werden.

**Thymol.** L. Palfray<sup>4)</sup> stellte u. a. fest, daß unter gleichen Bedingungen Thymol leichter zu hydrieren ist als Carvacrol. Anscheinend hat die Polarität der Isopropylgruppe, die weniger stark ist als die der Methylgruppe, eine weniger stark hemmende Wirkung auf die benachbarte Phenolgruppe. Sind in einer Verbindung mehrere doppelte Bindungen vorhanden, so kann die Hydrierungsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur mehr oder weniger für eine der doppelten Bindungen verringert werden. Diese Verringerung ist eine Funktion der Nachbarsubstituenten. Auf Grund dieser Erkenntnis läßt sich mehr oder weniger selektiv hydrieren.

**Torreyol.** K. Nishida und H. Uota<sup>5)</sup> wiesen nach, daß dem aus dem Blätteröl von *Torreya nucifera* isolierten Sesquiterpenalkohol Torreyol  $C_{15}H_{26}O$  die von ihnen bereits angenommene Konstitution des 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-6-oxydecahydronaphthalins zukommt<sup>6)</sup>.

**Trimethyl-oxymethyl-undecatrien.** Einen dem aliphatischen Monoterpenalkohol  $C_{10}H_{18}O$  (Lavandulol) entsprechenden Alkohol der Sesquiterpenreihe haben H. Schinz und P. H. Müller<sup>7)</sup> dargestellt. Sie setzten Geranylaceton mit Formaldehyd in Gegenwart von Bariumhydroxyd um. Aus dem hierbei erhaltenen Oxy-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 87 (1944), 77, 83. — <sup>2)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 770. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Unters. d. Lebensm. 86 (1943), 69; vgl. auch Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. III, S. 759. — <sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. V. 7 (1940), 401—439. — <sup>5)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 44 (1941), 119. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 223. — <sup>6)</sup> Vgl. Bericht 1941, 123. — <sup>7)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 57.

methylgeranylaceton wurde schließlich 2,6,10-Trimethyl-9-oxymethyl-undecatrien-(2,6,10) erhalten. Dieser neue Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$  stellt entsprechend dem Geraniol jedenfalls die trans-Form dar.

### Vanille.

### Weltausfuhr von Vanille<sup>1)</sup>.

#### Ausfuhr von Vanille aus:

	Niederl.-Indien (Java)	Madagaskar (Nossi-Bé u. Komoren)	Réunion	Franz. Ozeanien (Tahiti)	Mexiko	Franz. West-Indien (Guadeloupe)	Gesamt
1929 bis 1938 (Jahresdurchschnitt)	18 t	622 t	47 t	84 t	116 t	7 t	894 t

Die Vanilleernte auf Madagaskar, den Komoren und Réunion 1940/41 schätzte man insgesamt auf über 350 t gegenüber einer Ernte von 425 t 1939/40. Die mexikanische Vanilleernte belief sich 1939/40 auf 175 t und 1938/39 auf 110 t<sup>2)</sup>.

**Vanillin.** Die Einfuhr von Vanillin nach Kanada belief sich im Jahre 1938 auf 8589 lbs. und 1939 auf 11843 lbs. Auch im Jahre 1940 erhöhte sich dauernd diese Einfuhr. Als Ausfuhrländer von Vanillin kamen im Jahre 1939 hauptsächlich in Betracht: die Vereinigten Staaten mit 6163 lbs., England mit 3708 lbs. und Frankreich mit 1972 lbs.<sup>3)</sup>

Aus Weißtannenholz läßt sich, wie H. R. Creighton und Mitarbeiter<sup>4)</sup> bestätigen, durch Einwirkung eines wäßrigen warmen Gemisches von Alkali und Nitrobenzol 25 % Vanillin (bezogen auf Lignin) gewinnen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene Angiospermen gab Ausbeuten von 25 bis 45 % eines Gemisches von Vanillin und Syringaaldehyd, berechnet auf das Lignin von Klason. Bei Ahorn, Zitterpappel, Sassafras und Hanf betrug die Ausbeute 40 bis 45 % und das Verhältnis von Vanillin zu Syringaaldehyd etwa 1:3. Bei den Monokotyledonen Gerste, Mais, Bambus war die Ausbeute geringer (25 bis 31 %) und das Verhältnis der beiden Aldehyde etwa 1:1.

Das Benzylthiuroniumsalz der Bisulfitverbindung des Vanillins (Smp. 75°) gewannen A. v. Wacek und K. Kratzl<sup>5)</sup>. Der freie Aldehyd läßt sich leicht durch Destillation der mit verdünnter Salzsäure versetzten Verbindung wiedergewinnen.

Zur Untersuchung von Vanillin und Vanillinzucker empfehlen R. Opfer-Schaum und M. Piristi<sup>6)</sup> die Schmelzpunktmikrobestimmung. Liegen Verfälschungen des Vanillins vor, so sieht man unter dem Mikroskop den Beginn des Schmelzpunktes des Gemisches bei der eutektischen Temperatur. Da dieser Wert für jedes Stoffpaar eine charakteristische Konstante darstellt, kann man ihn zur Identifizierung der zugemischten Stoffe verwenden. Bei der mikroskopischen Arbeitsweise ist die Bestimmung der eutektischen Temperaturen innerhalb weiter Grenzen von den Mengenverhältnissen unabhängig. Es genügt im allgemeinen, wenn von der einen Komponente 1 % vorhanden ist. In der

<sup>1)</sup> Kol. Inst. Amsterdam Mededeel. Nr. LVIII (1942), S. 73. — <sup>2)</sup> Americ. Perfumer 41 (1940), Nr. 1, S. 56. — <sup>3)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 373. —

<sup>4)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 63 (1941), 3049. Nach Bull. Soc. chim. (Documentation) 1943, 120. — <sup>5)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 1202. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 87 (1944), 65.

folgenden Aufstellung sind die eutektischen Temperaturen des Vanillins im Gemisch mit seinen häufigsten Verfälschungen zusammengestellt.

Smp. °C	Eutektische Temperatur des Vanillins (Smp. = 80 bis 82°) im Gemisch mit	°C
113 bis 115	Acetanilid . . . . .	60
130 „ 136	Acetylsalicylsäure . . . . .	71
122,5	Benzoessäure . . . . .	67
69	Cumarin . . . . .	37
89	Guajakolcarbonat . . . . .	63
36	Piperonal (Heliotropin) . . . . .	20
157	Salicylsäure . . . . .	69
106,5	Terpinhydrat . . . . .	59

Man schmilzt eine Mischung des Untersuchungsmaterials mit der vermuteten Substanz. Ist der zugemischte Stoff mit der Verfälschung identisch, so wird der Schmelzbeginn nicht weiter gesenkt. Ist er es nicht, so wird er in den meisten Fällen durch den Zusatz deutlich erniedrigt. Auf diese Weise läßt sich feststellen, ob das Vanillin mit Acetanilid oder Terpinhydrat, Acetanilid oder Guajakolcarbonat, Benzoessäure oder Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure verfälscht ist. Mit Hilfe der Schmelzpunktmikrobestimmung lassen sich auch anorganische Verfälschungen wie Magnesiumsulfat oder Verunreinigungen erkennen. Eine quantitative Ermittlung der Verfälschung ist in vielen Fällen durch Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze mittels Glaspulvern von bekanntem Brechungsindex möglich.

Die von den obengenannten Forschern empfohlene Mikromethode kann in manchen Fällen nützlich sein. Wir sind der Ansicht, daß sich die Fälschungsmittel mit Sicherheit nur durch den chemischen exakten Nachweis feststellen lassen.

Ferner berichtet R. Opfer-Schaum<sup>1)</sup> über ein Mikroverfahren zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen, z. B. auch Vanillin und Piperonal. Als Reagens diente p-Nitrophenylhydrazin. Das Untersuchungsmaterial wird in einen Mikrobecher (Griebe) gebracht; dann läßt man die Dämpfe des zu bestimmenden Aldehyds auf das Reagens einwirken. Dieses befindet sich als Hängetropfen an einem über dem Glasbecher liegenden Objektträger. Man identifiziert das im Reagentropfen gebildete Hydraxon durch Bestimmung der eutektischen Temperatur des Gemisches von Hydraxon und Reagens. Weiter kann der Aldehyd oder das Keton gekennzeichnet werden, indem man den Schmelzbeginn des mit einer Testsubstanz, z. B. Salophen, erhaltenen ternären Gemisches bestimmt. Der Verfasser fand als eutektische Temperaturen der Gemische der p-Nitrophenylhydrazone von Vanillin bzw. Piperonal mit Aceton-p-nitrophenylhydraxon 142° bzw. 133°, der ternären Gemische mit Salophen 131° bzw. 124°. Die Methode gestattet den Nachweis der Aldehyde neben Aceton.

Bei der Untersuchung von 3-Äthoxy-4-oxybenzaldehyd (Äthylvanillin) auf dem Koflerschen Mikroschmelzpunktapparat fanden R. Opfer-Schaum und M. Piristi<sup>2)</sup> 4 Modifikationen, die bei 76, 74, 65 und 60° schmolzen. In einem zwischen 65 und 76° schmelzenden Handelspräparat fanden sich neben den stabilen auch instabile Kristalle. Letztere wandelten sich auch beim Erwärmen nur sehr langsam um.

**Vetiveröl.** S. Sabetay und L. Traud<sup>3)</sup> zeigten, daß die Carbonylverbindungen des Vetiveröls hauptsächlich aus einem Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{22}O$ , dem Vetiveron,

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 281 (1943), 380. — <sup>2)</sup> Fette und Seifen 51 (1944), 133. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. V. 8 (1942), 152.

bestehen. Dieses isolierten sie mit Hilfe des Reagens von Girard und Sandulesco und reinigten es über das Semicarbazon. Dieses Keton, welches für den Geruch des Vetiveröls ausschlaggebende Bedeutung hat, gibt mit Chloroform-Bromlösung die Farb-reaktion der azulenbildenden Sesquiterpene. Es wurde gezeigt, daß Bourbon-Vetiveröl etwa 12,5% dieses Ketons, berechnet als Vetiveron, enthält. Bereits im Jahre 1902 isolierten Fr. Fritzsche & Co.<sup>1)</sup> aus Vetiveröl ein optisch inaktives Keton (ein Gemisch von mehreren Isomeren) der Formel  $C_{18}H_{22}O$ , das mit Vetiveron identisch war. Später (1939) gewann D. Sontag<sup>2)</sup> mit dem Reagens von Girard und Sandulesco aus Kadeöl ein Keton (Nitrophenylhydrazon, Smp. 85°), welches dem von Sabetay und Trabaud aus Vetiveröl gewonnenen Keton in Konstanten und auch im Geruch ähnlich war. Im Jahre 1939 stellten Sabetay und Trabaud die Formel  $C_{15}H_{22}O$  für Vetiveron fest, zu der auch Pfau und Mitarbeiter gelangten. Die Namen Vetiveron, Vetiron und Vetivon bezeichnen alle dasselbe Keton.

**Vogelbeeröl.** Parasorbinsäure, die in dem flüchtigen Öl der reifen Vogelbeere vorkommt, hemmt nach R. Kuhn und Mitarbeitern<sup>3)</sup> das Wachstum von Staphylokokken und von Hefe in Konzentrationen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ .

**Wacholderbeeröl.** Über die Ausfuhr von Wacholderbeeren aus Italien nach Deutschland, der Schweiz und den Vereinigten Staaten von Nordamerika werden von italienischer Seite folgende Angaben gemacht: Die Ausfuhr nach Deutschland betrug 1930 4153 dz, 1934 7106 dz, 1936 9691 dz, 1938 12634 dz Wacholderbeeren. Demgegenüber ist die Ausfuhr aus Italien nach allen andern Ländern bedeutend geringer. An zweiter Stelle kommt die Schweiz mit einer Einfuhr von 2375 dz und an dritter Stelle Nordamerika mit einer Einfuhr von 1429 dz Wacholderbeeren aus Italien<sup>4)</sup>.

**Wurmsamenöl, amerikanisches.** Über den Anbau von *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* Gray in Aigle (Schweiz) berichten A. Schmotkin und E. Schmied<sup>5)</sup>. Die dort angebauten Pflanzen wiesen einen normalen Gehalt an ätherischem Öl auf, das jedoch nur einen Bruchteil an Ascaridol enthielt.

**Öl von *Xylopia striata*.** C. Griebel<sup>6)</sup> hat eine von *Xylopia striata* Engl. stammende Gewürzdroge, als „Kani“ bezeichnet, aus dem tropischen Westafrika (Französisch-Guinea) beschrieben. Diese Droge unterschied sich von dem Mohrenpfeffer (*Xylopia aethiopica* A. Rich.) in morphologischer Hinsicht hauptsächlich durch die viel größeren Samen, die vollständig von einem vielspaltigen, in schmale Lappen geteilten Samenmantel umhüllt sind. Die Hauptinhaltsstoffe dieser Gewürzdroge waren ätherisches Öl und Harze. Das Öl war zu 1,85% in der ganzen Frucht, zu 2,45% in der Fruchtwand und zu 0,4% im Samen enthalten. Es ähnelte dem Öl von *Xylopia aethiopica*<sup>7)</sup>, erinnerte im Geruch aber mehr an Muskat als das Mohrenpfefferöl.

**Zibet.** Die jährliche Weltproduktion an Zibet belief sich nach W. Arndt<sup>8)</sup> auf etwa 2500 kg im Werte von annähernd 500 000 RM. Deutschland führte aus Abessinien 1936 51,5 kg Zibet im Werte von 12 000 RM. ein. Im Jahre 1934 gelangten nach Deutsch-

1) D. R. P. 142415. — 2) Rev. des Marques-Parfums de France 17 (1939), 6. Vgl. Bericht 1940, 14, 87, 1941, 125. — 3) Die Naturwissenschaften 31 (1943), 68. — 4) Rivist. Ital. 22 (1940), 201. — 5) Schweiz. Apotheker-Ztg. 81 (1943), 221. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 340. — 6) Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. 87 (1944), 69. — 7) Vgl. Bericht 1938, 111. — 8) Riechstoffe. Von W. Arndt. Berlin 1940. Nach freundlichst zugesandtem Sonderdruck.

land aus Italienisch-Ostafrika 16,5 kg Zibet im Werte von 5000 RM., ferner aus Britisch-Ostafrika 12 kg im Werte von 4000 RM. Die durchschnittliche Gesamtmenge und der Wert des von 1934 bis 1938 jährlich direkt aus Afrika nach Deutschland eingeführten Zibets belief sich auf rund 32 kg im Werte von etwa 7200 RM.

**Zibeton.** Ein leicht zu beschaffendes Material zur Synthese des Zibetons liegt nach H. Hunsdiecker<sup>1)</sup> in der im Schellack vorkommenden Aleuritinsäure (1,10,16-Trioxypalmitinsäure) vor. Man kann daraus über die  $\alpha$ -Form der 16-Bromhexadecen-9-säure-(1) (Smp. 42°) und über die  $\alpha$ -Oktadecen-9-disäure-(1,18) das  $\alpha$ -Zibeton darstellen. Zur Darstellung der  $\beta$ -Form der Oktadecendisäure und damit des  $\beta$ -Zibetons sind zwei Wege möglich. Man geht von der  $\alpha$ -Form dieser Säure oder von der  $\alpha$ -Bromhexadecensäure aus. Die hieraus gewonnene cis- $\beta$ -Oktadecen-9-disäure-(1,18) hatte den Schmelzpunkt 69 bis 70°. Der  $\alpha$ -Säure ist die trans-Konfiguration zuzuordnen.

Das von Hunsdiecker aus der natürlichen  $\beta$ -Aleuritinsäure über die  $\alpha$ -16-Bromhexadecen-9-säure-(1) und über den Methylester der  $\alpha$ -18-Bromketodecen-11-on-3-säure gewonnene  $\alpha$ -Zibeton (Smp. 37,5 bis 38,5°; Semicarbazon Smp. 190 bis 191°) stellt eine campherartige Masse dar. Durch Behandeln mit katalytisch erregtem Wasserstoff wird  $\alpha$ -Zibeton leicht in Cycloheptadekanon (Smp. 64 bis 64,5°) übergeführt.

**Zimtaldehyd.** Zimtaldehyd eignet sich nach G. Dedinszky<sup>2)</sup> wegen seiner leichten Oxydierbarkeit zu Zimtsäure nicht als Zimtersatz. In dünner Schicht aufbewahrter Zimtaldehyd verlor in einem Jahre 8 bis 14 % seines Gewichts. Mit 2 % Zimtaldehyd vermischter Staubzucker verlor in derselben Zeit 0,4 % an Gewicht. Dabei wurde der Duft schwächer und ging in den Geruch nach Benzaldehyd über. Im natürlichen Zimtöl wirkt das darin enthaltene Eugenol oxydationshemmend.

Bei der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd mit Raneynickel setzt die Reduktion bei niedriger Temperatur nach L. Palfray und Bernard Gauthier<sup>3)</sup> zunächst an der Äthylenbindung ein. So wurde z. B. bei 15° die Äthylenbindung zur Hälfte, die Carbonylgruppe dagegen nur zu 25 % hydriert. Bei 50 bis 60° entstanden unter fast vollständiger Absättigung der Äthylenbindung etwa 50 % gesättigter Alkohol und 50 % gesättigter Aldehyd. Bei 75° wurde nur der gesättigte Alkohol erhalten.

#### Zimtöl. Die Weltausfuhr der verschiedenen Zimtsorten:

	Niederl.-Indien (Cassia)	Ceylon (Ceylon-Zimt)	China (Cassia lignea)	Indochina (Cassia lignea)	Gesamt
1929 bis 1938 (Jahresdurchschnitt)	2865 t	2377 t	8424 t	970 t	14 636 t

In den südlichen und westlichen Provinzen Ceylons waren in den letzten Jahren etwa 10000 ha mit Zimtbäumen *Cinnamomum zeylanicum* bepflanzt. Ausgeführt wurden von den Zimtrinden etwa vier Fünftel als quills (Röhren) und ein Fünftel als chips (kleine Stücke). Die Ausfuhr von Ceylon-Zimt war vor allem nach Mexiko, Spanien, Deutschland, England, den Vereinigten Staaten und den Niederlanden gerichtet<sup>4)</sup>.

**Zimtsäure.** Durch Cinnamoylierung der Oxycarbonsäure-chaulmoogyrester, die ein Mittel gegen Rattenlepra darstellen, wurde nach C. Burschkies und C. Scholten<sup>5)</sup> eine Wirkungssteigerung erzielt. Als wirksam gegen Rattenlepra erwiesen sich im

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 76 (1943), 142; 77 (1944), 185. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Unters. d. Lebensm. 85 (1943), 587. —

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. V. 10 (1943), 403. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 315. — <sup>4)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII. (1942), S. 52. — <sup>5)</sup> Naturwissenschaften 31 (1943), 591. Nach Chem. Zentralbl. 1944, II. 1085.

Mäuseversuch Cinnamoylglykolsäure-, Cinnamoylmilchsäure-, Cinnamoylmandelsäure-, Cinnamoylsalicylsäure- und Cinnamoylricinolsäure-chaulmoogrylester. Die experimentelle Tuberkulose des Meerschweinchens wurde durch Cinnamoyloxycarbonsäure-chaulmoogrylester nicht beeinflusst. Für die Behandlung der Tuberkulose kommen lediglich die Ester der Chaulmoogrylsäure in Frage.

In der Literatur finden sich Angaben, daß Tuberkulose mit Zimtsäure und deren Estern mehr oder weniger geheilt werden könne<sup>1)</sup>. Nach C. H. Burschkies<sup>2)</sup> muß man an einer erfolgreichen Behandlung der Tuberkulose mit den genannten Verbindungen nach wie vor zweifeln.

**Zimtsäurebenzylester.** Es ist bekannt, daß Zimtsäurebenzylester bei der Hydrierung mit Raneykatalysator eine Temperatursteigerung von 45 bis 47° erfährt. Drosselt man hierbei die Temperatur auf 30°, so erfolgt, wie Y. R. Naves<sup>3)</sup> feststellte, die Aufnahme des Wasserstoffs (zwei Moleküle) in zwei deutlichen Phasen. Bei 50° ist die Wasserstoffaufnahme weniger selektiv. Das Reaktionsprodukt ist eine Mischung von Toluol und Phenylpropionsäure. Wenn die Verbindung ein Mol. Wasserstoff bei 30° aufgenommen hat, liegen neben Benzylcinnamat als Reaktionsprodukte Benzylphenylpropionat, Toluol und Phenylpropionsäure vor. Erfolgt die Hydrierung bei 135 bis 140° und 10 Atm. Druck, entsteht Dibenzyl- $\alpha,\alpha'$ -bernsteinsäure. Desgleichen werden auch andere Ester des Benzylalkohols bei der katalytischen Hydrierung mit Raneynickel bei Zimmertemperatur und niederen Drucken rasch zerlegt. Diese Reaktion erfolgt nicht oder nur wenig bei verschiedenen Estern von Alkoholen und Phenolen, die dem Benzylalkohol nahe verwandt sind.

Diese Feststellungen können mit Vorteil bei der Ermittlung, Identifizierung und Bestimmung der Benzylester in ätherischen Ölen, Parfümen und Drogen Verwendung finden.

---

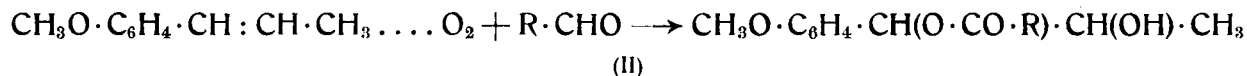
<sup>1)</sup> Vgl. Bericht 1938, 180; 1939, 153. — <sup>2)</sup> Naturwissenschaften 32 (1944), 84. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 261.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 479, 281 (1930); 504, 162 (1933). — <sup>3)</sup> Ebenda 529, 142 (1937); 536, 266 (1938).

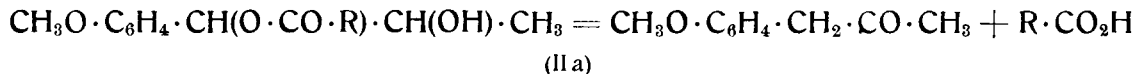


Als Produkte einer Sekundärreaktion könnten aus Peroxyden und unveränderten Kohlenwasserstoffen Epoxyde entstehen, wie sie z. B. bei der Autoxydation einiger sauerstoffaktiver Säuren festgestellt wurden, doch waren solche weder bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Anethol noch auf verwandte Kohlenwasserstoffe unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen einwandfrei nachzuweisen.

Das Autoxydationsprodukt des Anethols zeigte zwei Besonderheiten: Einmal wurden sehr erhebliche Estermengen sowohl mit Essig- wie mit Anissäure als Säurekomponente gefunden; zum zweiten ergab die Bestimmung der Carbonylzahl außer Anis- und Acetaldehyd erhebliche Mengen an leicht- und schwerflüchtigen Carbonylverbindungen. Aus dem wasserdampfgefährlichen, neutralen Anteil wurden neben Anisaldehyd p-Methoxy-phenylaceton herausgearbeitet, das nicht aus Anetholepoxyd entstanden sein konnte, da dessen Umlagerung, wie ein besonderer Versuch dartat, eine Temperatur von etwa 200° erfordert. p-Methoxy-phenylaceton wurde außerdem neben Anis- und Essigsäure bei der unter Zersetzung erfolgenden Vakuumdestillation des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsanteils erhalten. Bei der Autoxydation des Anethols entstehen also durch Anlagerung der beiden intermediär nach Gleichung I gebildeten Aldehyde an das Primärperoxyd des Anethols Monoester des Anetholglykols mit Essigsäure und Anissäure als Säurekomponenten:

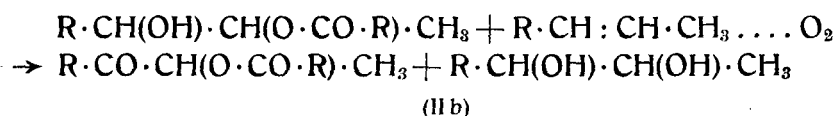


Diese Monoester spalten sich bei hoher Autoxydationstemperatur sowie bei der Vakuumdestillation des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsanteils nach folgender Gleichung:



Falls diese Schlußfolgerungen nicht richtig waren, mußten bei der Autoxydation des Anethols unter Zusatz fremder Aldehyde, wie Benzaldehyd oder Heliotropin, neben Anis- und Essigsäure auch noch Benzoe- bzw. Piperonylsäure als Säurekomponenten der Monoglykolester auftreten. Ja, diese Säuren mußten bei genügendem Aldehydzusatz die Essig- und Anissäure praktisch völlig zersetzen, was durch den Versuch bestätigt wurde. Als wir nämlich die Autoxydation des Anethols in Gegenwart von Benzaldehyd (s. u.) vorgenommen hatten, wurde durch milde Verseifung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsanteils als Esterkomponente fast ausschließlich Benzoesäure erhalten. Wurde aber beim Versuch dieselbe Verseifung mit starker Lauge vorgenommen, dann trat neben Benzoesäure unter gleichzeitigem Verschwinden der Carbonylzahl eine erhebliche Menge von Anissäure auf. Letztere Säure lag demzufolge im schwerflüchtigen Anteil des autoxydierten Anethols nicht in Esterform vor, sondern mußte durch Molekülsplaltung einer alkaliunbeständigen Ketonverbindung gebildet worden sein. Auf Grund dieser Überlegungen konnte nunmehr als Ursache dieser Abwandlung das p-Methoxy-phenylacetoin in Form seiner Ester festgestellt und durch milde Verseifung und Oxydation mittels  $\text{FeCl}_3$  oder Phenylhydrazins zum charakteristischen festen, gelben, wasserdampfgefährlichen Diketon, dem Acetylanisoyl, identifiziert und mengenmäßig ermittelt werden. Mit Phenylhydrazin wurde zwar das Osazon nicht kristallisiert erhalten, wohl aber aus dem Reaktionsprodukt durch Salzsäurespaltung das reine Diketon. Demnach wird der nach II entstandene Anetholglykolmonoester durch angeregten Sauerstoff teilweise zum Ketonester weiter oxydiert. Das im autoxydierten Anethol mittels Bleitetraacetatspaltung stets nachweisbare und daraus auch in

Substanz herausgearbeitete freie Anetholglykol verdankt demnach, zumindestens teilweise, seine Entstehung folgender Reaktion:



Daß angeregter Sauerstoff Oxygruppen im Sinne vorstehender Gleichung II b zu Ketogruppen zu oxydieren vermag und daß Verbindungen mit olefinischer Seitenkette wie das Anethol und Isosafrol den molekularen Sauerstoff katalysatorartig auf Alkohole, besonders Benzylalkohol, zu übertragen vermögen, bewies die Autoxydation dieser Verbindungen im überschüssigen Benzylalkohol, wobei viel Benzaldehyd festgestellt wurde. Bei Zusatz niedrig molekularer aliphatischer Alkohole fand sich ein erheblicher Teil der daraus entstandenen Aldehyde in den Autoxydationsprodukten in Acetalform vor. Neben den durch die Gleichungen I, II, IIa und II b veranschaulichten Reaktionsstufen fand bei der Autoxydation des Anethols noch Entmethylierung der Methoxygruppe, sowie Kernoxydation zu Phenolen (III) und anschließend Kernabbau (IV) statt, Umsetzungen, die zur Entstehung von  $\text{CO}_2$  führen.

Da die Abwandlungen IIa, III und IV temperaturabhängig sind, mußte ihr Anteil an der Gesamtautoxydation durch Senkung der Reaktionstemperatur verringert werden. Experimentell steht dieser Senkung die damit verbundene starke Herabsetzung der Autoxydationsgeschwindigkeit entgegen, doch halfen uns hier die oben geschilderten Erfahrungen mit bei der Oxydation entstehenden (I) bzw. zugesetzten Aldehyden, die sich in Übereinstimmung mit den Versuchen von Wittig<sup>2)</sup> als ausgezeichnete Sauerstoffanreger erwiesen. Durch Zusatz von Benzaldehyd gelang es, die Autoxydationstemperatur um über  $100^\circ$  bis auf Zimmertemperatur zu senken, wobei der Aldehyd als echter Katalysator den molekularen Sauerstoff über sein labiles Anlagerungsprodukt hinweg und unter ständiger Regenerierung überträgt. Im Autoxydationsprodukt ist weder freie Benzoe- noch Anissäure nachweisbar, solange noch ursprüngliches Anethol vorhanden ist. Erst nach dessen völligem Verbrauch findet stürmische Oxydation des Benzaldehyds zur Benzoesäure unter gleichzeitigem Ansteigen der Gewichtsgeschwindigkeit der Sauerstoffsorption statt. Demnach fangen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe den durch Anlagerung an das Benzaldehydmolekül polarisierten Sauerstoff ab. Wird die Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösung des Anethols in Benzaldehyd bei hoher Temperatur ( $150^\circ$ ) vorgenommen, so wird Anissäure erhalten, aber nur die dem nach Spaltgleichung IIa zugleich entstehenden p-Methoxy-phenylaceton äquivalente Menge.

Außer den Abwandlungen I bis IV, die zu niedrigmolekularen Reaktionsprodukten führen, finden sich im autoxydierten Anethol stets noch in geringer Menge dimere und höher molekulare Verbindungen, überwiegend in Esterform (V), die, soweit bisher festgestellt, durch spontane, zwischenmolekulare Verätherung des Anetholglykolmonoesters entstanden sind. Ihre Bildung kann durch Senkung der Autoxydationstemperatur oder durch Verdünnung eingeschränkt bzw. praktisch verhindert werden. Durch hydrierende Spaltung der Di- und Polyautoxydationsprodukte gelang es, diese teilweise bis zum Dihydroanethol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  zu reduzieren, wodurch ihre Natur als Äther wahrscheinlich gemacht wird.

Die auf S. 76 stehende Tafel gibt vergleichsweise den prozentualen Anteil der Einzelreaktionen I bis V an der Gesamtautoxydation des Anethols wieder, und zwar a) ohne Verdünnungsmittel und Aldehydzusatz bei  $150^\circ$ , b) ohne Aldehydzusatz in der zehnfachen Anisolmenge gelöst bei  $150^\circ$  und schließlich c) in der zehnfachen Benzaldehydmenge bei Zimmertemperatur.

## Ausbeutentafel

In Äquivalenten je Mol. Ausgangsanethol

	a	b	c
Anisaldehyd . . . . .	0,03	0,33	0,23
p-Methoxy-phenylaceton . . . . .	0,24	0,15	0,00
Anissäure frei . . . . .	0,42	0,112	0,012
Essigsäure frei . . . . .	0,014	0,112	—
p-Methoxy-phenylacetoin . . . . .	0,046	0,07	0,37
Anetholglykol (frei und unverestert) .	0,14	0,07	0,085
Dimere Autoxydationsprodukte . . .	0,24	0,087	0,16
Anissäure verestert . . . . .	0,32	0,15	0,03
Benzoessäure verestert . . . . .	—	—	0,32
Phenole . . . . .	0,064	0,08	0,02

Aus der Tafel ergeben sich folgende charakteristische Schlußfolgerungen: 1. Durch Zusatz neutraler Verdünnungsmittel wird bei 150° die Bildung di- und polymerer Autoxydationsprodukte (V) zurückgedrängt, die Spaltung des Primärperoxyds in aldehydische Bruchstücke und der Anetholglykolmonoester in p-Methoxy-phenylaceton und Säure begünstigt. 2. Zusatz von Benzaldehyd befördert bei Zimmertemperatur die Spaltung in aldehydische Bruchstücke und die Bildung des p-Methoxy-phenylacetoin bzw. seines Benzoessäureesters. Der Anetholglykolmonoester wird also bei der niedrigen Oxydationstemperatur nicht mehr in p-Methoxy-phenylaceton und freie Säure gespalten, sondern durch angeregten Sauerstoff zum Acyloinester weiter oxydiert.

Was die relative Oxydationsgeschwindigkeit der Styrol- und Stilben-derivate anbetrifft, so hängt sie vom Grade der Polarisierung der olefinischen Doppelbindung durch benachbarte aromatische Reste ab. Unter gleichen Versuchsbedingungen wurde folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt:

Anethol >  $\alpha$ -Methylanethol > Isosafrol >  $\beta$ -Methylanethol > p-Methoxystilben.

Durch einseitige Beanspruchung der olefinischen Doppelbindung (Anethol) wird diese also viel stärker polarisiert als durch zweiseitige gleichartige (p-Methoxystilben).

Die grundlegende Frage, ob für das Zustandekommen eines Autoxydationsprozesses der molekulare Sauerstoff oder das Substrat oder schließlich beide Reaktionspartner aktiviert werden müssen, läßt sich für die vorliegenden Versuche wie folgt beantworten: Ohne Sauerstoffüberträger ist zur Herbeiführung einer befriedigenden Reaktionsgeschwindigkeit thermische Polarisierung des Substrates notwendig, wogegen in Anwesenheit von Aldehyden das Sauerstoffmolekül durch lockere Anlagerung an das Aldehydmolekül polarisiert und damit schon unter Normalbedingungen zur Addition an die reaktionsträge Doppelbindung befähigt wird. Es ist daher selbstverständlich, daß der Autoxydationsprozeß des Anethols und analoger Verbindungen ohne katalytisch wirksame Zusätze autokatalytisch erfolgt, indem die nach Gleichung I durch autoxydative Spaltung gebildeten Aldehyde den Sauerstoff zu aktivieren vermögen. Auch bei anderen Autoxydationsvorgängen dürfte die sogenannte Anlaufperiode auf ähnlichen Ursachen beruhen.

Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks bis auf 30 Atm. war auf die Autoxydationsgeschwindigkeit des Anethols ohne Einfluß, was gegen das Vorliegen von Kettenreaktionen spricht. Auch durch Belichtung konnte keine Beschleunigung der Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

Zusammenfassung: Bei der Autoxydation des Anethols und verwandter Verbindungen sind anschließend an den Primärprozeß der Peroxydbildung zwei hauptsächliche Sekundär-

vorgänge festgestellt worden, nämlich 1. die oxydative Spaltung in zwei aldehydische Bruchstücke und 2. die Anlagerung dieser Aldehyde an das Peroxyd zu Glykolmonoestern, die ihrerseits durch angeregten Sauerstoff zu Acyloinestern weiteroxydiert werden können. Zugesezte Aldehyde katalysieren die Autoxydationen und beteiligen sich außerdem je nach ihrer Menge am zweiten Sekundärprozeß.

### Beschreibung der Versuche

A) Autoxydation des unverdünnten Anethols: Durch 1 Mol (148 g) auf 150° erhitztes Anethol wurde ein mittels Filterkerze verteilter kräftiger Sauerstoffstrom geleitet. Die exotherm und autokatalytisch beschleunigt verlaufende Oxydation war nach 8 Stunden beendet. Die Sauerstoffaufnahme betrug 29 g oder 1,81 Atome Sauerstoff je Mol Anethol. In einer hinter die Apparatur geschalteten Waschflasche wurde der übergehende Acetaldehyd in Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung absorbiert und seine Menge titrimetrisch mittels Halbnormal-Lauge (Indikator Bromphenolblau) ermittelt (0,196 Äquiv.). In einer weiteren Waschflasche wurden 1,45 g CO<sub>2</sub> mittels Barytlösung aufgefangen. Der aktive Wasserstoff (nach Zerewitinoff), nach Ausschütteln der freien Säuren und Phenole, stieg innerhalb 3 Stunden auf 0,16 Äquiv. an und fiel dann infolge teilweiser Verätherung freier Oxygruppen auf 0,095 Äquiv. Vom autoxydierten Anethol wurden folgende Kennzahlen ermittelt: Gehalt an Carbonylverbindungen 0,193 Äquiv., an freier Säure 0,057 Äquiv., an Estern 0,45 Äquiv., davon Anissäureester 0,325 Äquiv., Essigsäureester 0,125 Äquiv., aktiver Wasserstoff nach Abzug der freien Säuren und Phenole 0,095 Äquiv.

B) Autoxydation des Anethols in Anisollösung: 1 Mol (148 g) Anethol in 12 Molen (1300 g) Anisol wurde bei 150° 10 Stunden mit Sauerstoff behandelt. Die Kennzahlen des autoxydierten Anethols betrugen: Säuregehalt 0,162 Äquiv., Estergehalt 0,15 Äquiv., Carbonylverbindungen 0,64 Äquiv., aktiver Wasserstoff nach Abzug freier Säuren und Phenole 0,125 Äquiv.

C) Autoxydation des Anethols in Gegenwart von Benzaldehyd: 1 Mol (148 g) Anethol wurde wie in Versuch A bei 20° im Gemisch mit etwa 12 Molen Benzaldehyd (1300 g) 150 Stunden mit Sauerstoff bis zur völligen Oxydation des Anethols behandelt, worauf infolge der nunmehr einsetzenden Autoxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure die bis dahin sehr geringe Säurezahl steil anstieg.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte: Die freien Säuren wurden mittels 10 % iger Sodalösung, die freien Phenole mittels 2 % iger wäßriger Natronlauge ausgewaschen. Hierauf wurden die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf völlig abgeblasen. Das ausgeätherte Destillat wurde über eine Glasperlenkolonne oder eine Widmer-Spirale zerlegt in Anis- bzw. Benzaldehyd und in p-Methoxy-phenylaceton (Sdp.<sub>s</sub> 145°, d<sub>15°</sub> 1,078, n<sub>D20°</sub> 1,530; Semicarbazon: Smp. 175°; Oxim: Smp. 72 bis 74°; Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Derivaten des synthetisch hergestellten p-Methoxy-phenylacetons). Beim Autoxydationsversuch C (Anethol + Benzaldehyd) wurden vor der Wasserdampfdestillation 150 g Bariumcarbonat zwecks Verseifung des Ketolesters zugesetzt.

Die Hälfte des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Autoxydationsproduktes wurde zwecks Bestimmung des Gehalts an p-Methoxy-phenylacetoin mit überschüssiger wäßriger Ferrichloridlösung versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein Gemisch von Anissäure und Diketon über, das mittels Sodalösung in die Kom-



synthetischem Diketon (Smp. 44 bis 45°) charakterisiert. Die andere Hälfte des nicht flüchtigen Autoxydationsproduktes wurde mit alkoholischer Lauge verseift, um die Menge der esterartig gebundenen Anis- und Essigsäure zu bestimmen. In dem laugeunlöslichen Verseifungsprodukt ließ sich der Gehalt an Anetholglykol durch Bleitetraacetatspaltung sowohl aus dem Verbrauch von Bleitetraacetat, als auch aus der Menge des hierbei entstandenen Anisaldehyds ermitteln. Das Anetholglykol konnte auch direkt kristallisiert durch fraktionierte Extraktion der Verseifungslaugen mit Äther gewonnen werden, bestand dann allerdings aus einem Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form<sup>1)</sup>. (Aus p-Methoxystilben, bei dem nur eine sterische Form des Glykols auftritt, konnte dieses aus dem autoxydierten p-Methoxystilben herausgearbeitete Glykol außer durch Analyse auch durch den Mischschmelzpunkt mit synthetischem Glykol, Smp. 115 bis 116°, charakterisiert werden).

Der schließlich nach der Wasserdampfdestillation, Verseifung und Bleitetraacetatbehandlung verbliebene laugeunlösliche Rückstand bestand, wenigstens zum Teil, aus dimolekularen Anetholglykoläthern, die bei der Druckhydrierung mit neutralem Nickelkatalysator bei 200° zur Hälfte in Dihydroanethol gespalten wurden. Ausbeutezahlen der Versuche siehe die Tafel (S. 76).

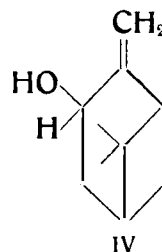
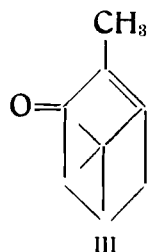
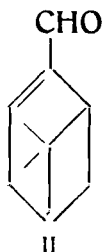
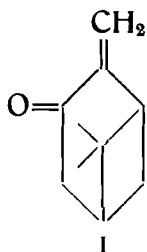
---

<sup>1)</sup> Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. Bd. VI, S. 1123 (1923).

Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, IV. Mitteilung<sup>1)</sup>:**Pinocarvon und die beiden diastereomeren Pinocarveole<sup>2)</sup>**

von Harry Schmidt

In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> wurde über die Konstitution des im spanischen Eucalyptusöl (*E. globulus*) vorkommenden Pinocarvons (I) berichtet und gefunden, daß das bisher in der Literatur mit Pinocarvon bezeichnete Keton kein Keton, sondern der Aldehyd Myrtenal ist (II). Weiter hatte sich herausgestellt, daß das von Wallach aus Nitrosopinen gewonnene Carvopinon (III)<sup>4)</sup> mit Pinocarvon identisch ist, so daß Name und Konstitutionsformel des Wallachschen Carvopinons aus der Literatur zu streichen sind<sup>5)</sup>.

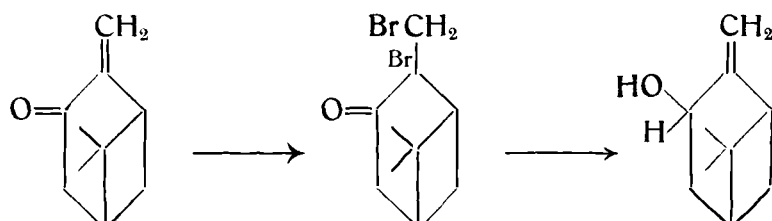


Das bicyclische Pinocarvon weist mehrere besonders charakteristische Eigenschaften auf, an denen es leicht zu erkennen ist. So polymerisiert es sich beim Erwärmen spontan zu einem festen unlöslichen Produkt und kann aus diesem Grunde nicht bei gewöhnlichem Druck destilliert werden. Über diese auffallende, bei Terpenketonen ungewöhnliche Eigenschaft soll demnächst berichtet werden. Als  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Keton reagiert es mit neutralem Sulfit, läßt sich aber aus der Sulfitverbindung nur mit starken Laugen vollständig abscheiden. Es kann so von dem ebenfalls im Eucalyptusöl vorkommenden Myrtenal getrennt werden, dessen Sulfitverbindung schon mit Soda spaltbar ist. Besonders auffällig ist weiterhin der hohe Schmelzpunkt (über 350°) des schwerlöslichen Semicarbazons. Säuren gegenüber ist Pinocarvon sehr empfindlich und geht leicht unter Ringöffnung in Carvon über.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über dieses jetzt relativ leicht zugängliche Keton, dessen Reinheitsgrad wir durch Ausfrieren und Abschleudern weiter erhöhen konnten, interessierte uns besonders das Studium der beiden zugehörigen raumisomeren Pinocarveole (IV), zumal diastereomere, ungesättigte hydroaromatische Alkohole bisher

<sup>1)</sup> Den früheren Mitteilungen wird folgende Bezifferung gegeben: Mitteilung I, Bericht 1934, 97; Mitteilung II, Bericht 1940, 38; Mitteilung III, Bericht 1941, 50. — <sup>2)</sup> Bereits veröffentlicht in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 77 (1944), 167. — <sup>3)</sup> Bericht 1941, 57. — <sup>4)</sup> Liebigs Annalen 346, 231 (1906). — <sup>5)</sup> Diese Verwirrungen sind auch noch in den neuesten Arbeiten von Stallcup und Hawkins (Journ. Americ. chem. Soc. 63 [1941], 3339—41) und Joshel und Palkin (Journ. Americ. chem. Soc. 64 [1942], 1008) enthalten.

wenig bekannt sind. Obwohl die Konstitution vieler ungesättigter Terpenalkohole die Bildung cis-transomerer Alkohole zuläßt — z. B. Carveol, Dihydrocarveol, Pulegol, Sabinol, Piperitol und andere — scheint die Natur immer nur eine sterische Form bevorzugt zu bilden, über deren Konfiguration man zunächst wenig aussagen kann. Das gleiche trifft für das im spanischen Eucalyptusöl vorkommende Pinocarveol und dessen von uns schon kurz beschriebenen diastereomeren Alkohol zu. Wir erhielten diesen mit Isopinocarveol bezeichneten Alkohol aus Pinocarvon durch Oxydationsstufenaustausch nach Ponndorf<sup>1)</sup>, konnten aber jetzt seine Darstellung durch Reduktion von Pinocarvondibromid mit Zinkstaub und Eisessig wesentlich verbessern. Es trat hierbei nicht nur die erwartete Eliminierung der Bromatome und Rückbildung zum Pinocarvon ein, sondern gleichzeitige Reduktion der Ketogruppe. Im allgemeinen werden zwei benachbarte Bromatome von Zinkstaub und Eisessig unter Bildung einer Doppel-



bindung eliminiert, doch beobachtete schon Wallach<sup>2)</sup> beim Pinoldibromid ein hiervon abweichendes Verhalten. Ob sich die Dibromide auch anderer  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter hydroaromatischer Ketone bei der Zinkstaub-Eisessig-Reduktion ähnlich verhalten, soll noch untersucht werden.

Das Pinocarveol ist ein bicyclischer Terpenalkohol mit meta-Brücke. Bei den Formeln muß man sich die dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Brücke aus der Papierebene nach oben herausschauend denken, wobei die Möglichkeit der cis- oder trans-Lage des alkoholischen Hydroxyls zur  $\text{CH}_2$ -Brücke klar hervortritt. Nimmt man nun die Konfigurationszuordnung auf Grund der physikalischen Eigenschaften (Auwers-Skita) und der Reaktionsgeschwindigkeiten (Vavon) vor, so kommt dem Naturprodukt Pinocarveol aus spanischem Eucalyptusöl die trans-Form zu, da es die niedrigere Dichte, den niedrigeren Brechungsindex, aber die höhere Mol.-Refraktion und größere Veresterungs- und Verseifungsgeschwindigkeit seiner Ester hat als das aus Pinocarvon dargestellte Isomere, das demnach als cis-Verbindung anzusprechen ist<sup>3)</sup>.

Analog anderen Beobachtungen spaltet auch hier die sterisch behinderte Form (cis-Pinocarveol) leichter Wasser ab.

Auch die Bildungsbedingungen des cis-Pinocarveols — Reduktion in saurer Lösung — stehen nach Skita mit der Zuordnung zu dieser Konfiguration in Übereinstimmung. Die Konstanten des reinen trans- und cis-Pinocarveols, die beide bei der Oxydation das gleiche Keton geben, sind folgende:

	Smp.	Sdp. <sub>760</sub>	d <sub>20°</sub>	$\alpha_D$	n <sub>D20°</sub>	M <sub>D</sub>	EM <sub>D</sub>
trans-Pinocarveol .	ca. + 5°	209 bis 210°	0,981	− 72°	1,50054	45,67	+ 0,64
cis-Pinocarveol . .	51°	217 bis 218°	1,004	+ 55° <sup>4)</sup>	1,50568	45,01	− 0,02

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 138 (1926). — <sup>2)</sup> Liebigs Annalen 281, 150 (1894). — <sup>3)</sup> Die Bezeichnung Isopinocarveol soll fallengelassen und in cis-Pinocarveol abgewandelt werden. — <sup>4)</sup> In 5%iger Alkohollösung.

Bemerkenswert ist die zahlenmäßig fast gleiche, jedoch entgegengesetzte optische Drehung, wie wir sie auch bei den Isomerenpaaren Borneol/Isoborneol und Cyclo-camphanol/Isocyclocamphanol beobachten<sup>1)</sup>. Auffällig ist weiterhin der relativ große Siedepunktsunterschied der beiden Pinocarveole — die cis-Verbindung siedet wesentlich höher als die trans-Verbindung — was im Gegensatz zu den gesättigten diastereomeren Alkoholen steht<sup>2)</sup>. Vergleicht man die Konstanten der diastereomeren Pinocarveolacetate, so ist der Unterschied nur noch gering, jedoch gleicher Art wie bei den Alkoholen<sup>3)</sup>.

Acetat von	Sdp. 760	d <sub>15°</sub>	$\alpha_D$	n <sub>D20°</sub>	V. Z.	% Ester
trans-Pinocarveol .	227 bis 228°	0,999	+ 16° 20'	1,47720	286	100
cis-Pinocarveol . .	231 bis 232°	1,003	+ 64°	1,48023	285	100

Das trans-Pinocarveol gibt beim Schütteln mit Schwefelsäure ein Hydrat vom Smp. 196°<sup>4)</sup>, beim Bromieren ein gut kristallisierendes dimolares Bromid, beim vorsichtigen Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid eine feste Phthalestersäure und mit Phenyl- und Naphthylisocyanat feste Urethane<sup>5)</sup>. Aus cis-Pinocarveol hingegen konnten obige Derivate nicht fest erhalten werden. Hydratbildung trat gar nicht ein, sondern die Schwefelsäure wirkte wasserabspaltend. Flüssig waren von beiden Alkoholen die Toluolsulfosäureester; desgleichen lagern sich beide Pinocarveole beim Erhitzen mit Natrium in Pinocamphon um<sup>6)</sup>. Besonders empfindlich sind die Pinocarveole gegen Luft. Die kristallisierte Verbindung wird nach einigen Tagen schmierig, und die flüssige wird trübe. Anscheinend tritt Oxydation zum Keton ein, das sich polymerisiert und durch seine Unlöslichkeit die Trübung hervorruft.

Versuche, cis- und trans-Pinocarveol mit Natrium- oder Aluminiumalkoholat unter Zusatz von etwas Pinocarvon gegenseitig umzulagern, wie es Schulz und Doll<sup>7)</sup> beim Verbenol angeben, führte zu keinem eindeutigen Ergebnis; denn die Drehungsabnahme betrug nur einige Grad. Vielleicht ist die Temperatur von 90° zu niedrig. Bei höherer Temperatur besteht jedoch die Gefahr der Umlagerung in Pinocamphon.

Die Hydrierung der diastereomeren Pinocarveole mit einem neutralen Nickelkatalysator führt zu einheitlichen Alkoholen der Isopinocampheolreihe, was die Oxydation zum Isopinocamphon beweist. Die Hydrierung verläuft hier also ebenso ein-sinnig wie beim Pinocarvon<sup>8)</sup>, Piperiton<sup>9)</sup> und Verbenon<sup>7)</sup>.

Aus trans-Pinocarveol wird das schon länger bekannte Isopinocampheol vom Smp. 57°<sup>10)</sup> und aus cis-Pinocarveol das noch nicht bekannte vierte Pinocampheol-isomere erhalten, das wir in Anlehnung an die Benennung in der Mentholreihe mit Neo-isopinocampheol bezeichnen möchten. Über die Konfiguration der Pinocampheole soll demnächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu W. Hückel, Die Chemie 55 (1942), 238. — <sup>2)</sup> Vgl. hierzu W. Hückel, Liebigs Annalen 533, 131 (1937). — <sup>3)</sup> In einer kürzlich von Schulz und Doll veröffentlichten Arbeit über die Isomerie der Verbenole (Bericht 1943, 50) wird der Vakuumsiedepunkt des trans-Verbenols jedoch um 2° höher angegeben als der des cis-Verbenols. — <sup>4)</sup> Der früher angegebene Schmelzpunkt von 190 bis 191° ist zu korrigieren, B. 63, 1129 (1930). — <sup>5)</sup> H. Schmidt, Berl. Berichte 62, 2945 (1929). — <sup>6)</sup> Vgl. H. Schmidt, Berl. Berichte 62, 103 (1928). — <sup>7)</sup> Vgl. Schulz und Doll, Bericht 1942, 51. — <sup>8)</sup> Vgl. H. Schmidt, Bericht 1941, 64. — <sup>9)</sup> Vgl. Nerdel und Doll, Bericht 1939, 116. — <sup>10)</sup> H. Schmidt und L. Schulz, Bericht 1934, 98.



## Beschreibung der Versuche

### 1-Pinocarvon aus spanischem Eucalyptusöl (*E. Globulus*)

1 kg Nachlauffraktion mit einem Ketongehalt von 10 bis 15 % (Hydroxylaminmethode) wurde in bekannter Weise mit neutralem Natriumsulfit und Bicarbonat ausgeschüttelt und nach dem Abtrennen des indifferenten Öls die Sulfitlösung so lange sodaalkalisch mit Dampf destilliert, bis kein Öl mehr übergang. Dann wurde stark laugealkalisch gemacht und weiter destilliert. Das aus den ausgeätherten Destillatwässern gewonnene Rohpinocarvon wurde ausgefroren, abgenutscht und im Vakuum destilliert. Ausbeute: 20 bis 30 g Reinpinocarvon mit folgenden Konstanten: Erstp. — 1,8°,  $d_{15} 0,9875$ ,  $\alpha_D - 68^\circ 30'$ ,  $n_{D20} 1,49498$ .

### Reduktion von Pinocarvondibromid mit Zinkstaub und Eisessig

In eine Lösung von 70 g Pinocarvondibromid vom Smp. 74°<sup>1)</sup> und 700 g Eisessig und etwas Wasser wurden unter Kühlung und Rühren innerhalb 1 Stunde 154 g Zinkstaub eingetragen. Dann wurde vom Zinkstaub abfiltriert, mit Lauge schwach alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert. Ausbeute: 25 bis 30 g Öl mit  $\alpha_D + 50^\circ$ , das nach dem Destillieren erstarrte. Von flüssigen Anteilen abgenutscht, wurden glänzend weiße, trockene Kristallnadeln erhalten, die bei 51 bis 51,5° schmolzen.  $[\alpha]_D + 55^\circ$  in 5 %iger Alkohollösung; Sdp.<sub>760</sub> 217 bis 218,5° unter sehr geringer Wasserabspaltung;  $n_{D20} 1,50568$ . Angenehmer, frischer borneolartiger Geruch.

### Derivate vom cis-Pinocarveol, Smp. 51°

Acetat: Die Acetylierung in üblicher Weise verlief quantitativ. Der Ester hatte einen äußerst angenehmen kräftigen Bornylacetatgeruch und zeigte folgende Konstanten: Sdp.<sub>760</sub> 231 bis 232° unter teilweiser Zersetzung,  $d_{15} 1,003$ ,  $\alpha_D + 64^\circ$ ,  $n_{D20} 1,48023$ , V. Z. 285 = 100 % Ester, Erstp. + 1°.

Dibromid: Die Bromierung in alkoholischer Lösung verlief analog der beim trans-Pinocarveol<sup>2)</sup>. Bis zum Farbumschlag wurden 2 Atome Brom aufgenommen. Das Dibromid blieb aber auch nach längerem Stehen flüssig.

Phthalat: Gleiche Mengen cis-Pinocarveol, Benzol und Phthalsäureanhydrid wurden 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Dickflüssiges Öl.

Phenyl- und  $\alpha$ -Naphthylurethan: Blieben in üblicher Weise dargestellt flüssig.

Hydratisierung: Beim Schütteln mit 10 %iger Schwefelsäure trat im Gegensatz zum trans-Pinocarveol keine Hydratbildung ein, sondern es entstand ein nach Kohlenwasserstoff und Cineol riechendes, dünnflüssiges Öl (Sdp.<sub>s</sub> 48 bis 50°,  $\alpha_D + 3^\circ$ ).

Umlagerung mit Natrium: 2 g cis-Pinocarveol wurden mit 0,1 g met. Natrium erwärmt. Bei etwa 150° trat heftige Reaktion ein, und die Masse kam in lebhaftes Sieden, so daß das Natrium nach kurzer Zeit verbraucht war. Mit Wasserdampf wurden 1,8 g nach Pinocamphon riechendes Öl abgeblasen, das nach dem Reinigen über das Semicarbazon folgende Eigenschaften aufwies:  $d_{15} 0,965$ ,  $\alpha_D + 17^\circ$ . Smp. des Semicarbazons 226°.

### Hydrierung von cis-Pinocarveol, Smp. 51°

20 g cis-Pinocarveol, in 100 ccm Äther gelöst, wurden im 500-ccm-Hochdruckautoklaven mit einem neutralen Nickelkatalysator bei 80 bis 90° hydriert. Das Reduktions-

<sup>1)</sup> Darstellung siehe Bericht 1941, 67. — <sup>2)</sup> Berl. Berichte 62, 2948 (1929).

produkt war ein farbloses Öl mit folgenden Eigenschaften: Sdp.<sub>760</sub> 216 bis 217°,  $d_{15}^{\circ}$  0,977,  $\alpha_D + 26^{\circ} 20'$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,48587.

Die Chromsäureoxydation nach Beckmann gab Isopinocamphon mit:  $d_{15}^{\circ}$  0,9687,  $\alpha_D + 11^{\circ} 24'$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,47583.

#### Verseifungsgeschwindigkeit von trans- und cis-Pinocarveolacetat

trans-Pinocarveol: 1 g mit 20 ccm Halbnormal-alkohol. KOH  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur stengelassen. V. Z. 134 = 41% Ester.

1 g mit 50 ccm Zehntelnormal-alkohol. KOH 4 Stunden bei Zimmertemperatur stengelassen: V. Z. 161 = 50,5% Ester.

cis-Pinocarveol: Die gleichen Versuche ergaben im ersten Fall 55% Ester und im zweiten 60% Ester.

#### Abscheidung von trans-Pinocarveol aus Eucalyptusöl (*E. Globulus*) über das Phthalat

Früher hatten wir reines Pinocarveol über das Phenylurethan gewonnen<sup>1)</sup>. Diese Methode erlaubt jedoch nicht, größere Mengen herzustellen. Es gelingt aber auch, reines Pinocarveol über das Phthalat abzuscheiden, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur phthalisiert:

200 g Pinocarveolfraction aus Eucalyptusöl ( $\alpha_D - 45^{\circ}$ ), 200 g Phthalsäureanhydrid und 200 g Benzol wurden 30 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so daß die Temperatur nicht über 100° kam. Phthalat, in üblicher Weise aufgearbeitet, wurde bald fest und wurde mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 116 bis 117°,  $[\alpha]_D - 65^{\circ}$  in 10%iger alkoholischer Lösung.

Die Verseifung des Phthalats ergab 30 g Öl mit folgenden Eigenschaften: Sdp.<sub>760</sub> 209 bis 210°,  $d_{15}^{\circ}$  0,984,  $\alpha_D - 63^{\circ}$ , E. P. + 4,5°. Durch Ausfrieren und Abnutschen konnte die Drehung auf  $-64,5^{\circ}$  erhöht werden.

#### Versuche, trans- und cis-Pinocarveol gegenseitig umzulagern

a) 10 g trans-Pinocarveol ( $\alpha_D - 60^{\circ}$ ) und 0,25 g Pinocarvon ( $\alpha_D - 63^{\circ}$ ) wurden mit einer Natriumalkoholatlösung aus 0,5 g met. Natrium und 12 g absolutem Isopropylalkohol 20 Stunden zum Sieden erhitzt (Sdp. 90°); Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf und dann im Vakuum destilliert. Ausbeute: 9 g Öl mit  $\alpha_D - 57^{\circ} 30'$ .

b) Derselbe Versuch, mit cis-Pinocarveol (Smp. 51°) durchgeführt, ergab ein Reaktionsprodukt, das nach der Vakuumdestillation sofort erstarrte. Die Drehung war um etwa 5° zurückgegangen. Auch mit Al-isopropylat wurden keine anderen Resultate erhalten.

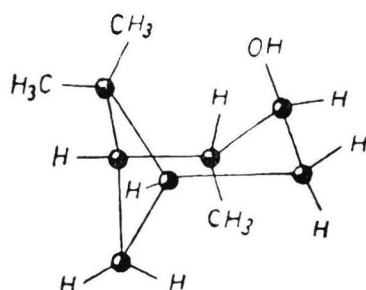
<sup>1)</sup> Berl. Berichte 62, 2945 (1929).

## Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, V. Mitteilung<sup>1)</sup>:

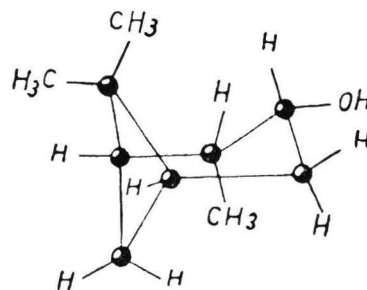
### Konfiguration der stereoisomeren Pinocampheole<sup>2)</sup>

von Harry Schmidt

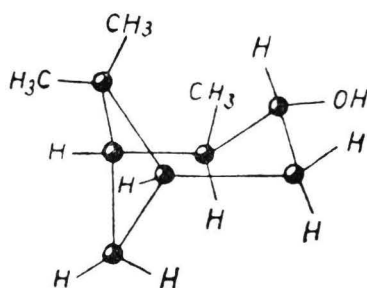
Die Zahl der stereoisomeren Pinocampheole entspricht mit 8 optisch aktiven und 4 racemischen Verbindungen der Zahl der stereoisomeren Menthole, da die Isomerie der Pinocampheole infolge der Starrheit des meta-kondensierten bicyclischen Pinan-skelettes nur durch die Methyl- und Hydroxylgruppe bestimmt wird. Mit der Hydrierung des cis-Pinocarveols sind von uns jetzt sämtliche vier optisch stereoisomeren Pinocampheole der (+)-Pinenreihe dargestellt worden, so daß vergleichende Versuche angestellt werden konnten, die einen Einblick in die Konfiguration gewähren. In Analogie zur Mentholreihe wurden die stereoisomeren Pinocampheole mit Pinocampheol, Neopinocampheol, Isopinocampheol und Neo-isopinocampheol bezeichnet



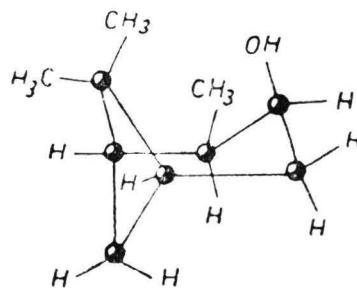
*Pinocampheol*



*Neopinocampheol*



*Isopinocampheol*



*Neo-isopinocampheol*

und ihre Darstellungsweise derart verbessert, daß jetzt sämtliche 4 Isomeren relativ leicht zugänglich sind. Pinocampheol entsteht vorwiegend durch Natriumreduktion von Pinocamphon, desgleichen aus diesem Keton durch katalytische Hydrierung bei hohen Temperaturen, während sich bei niederen Temperaturen viel Neopinocampheol bildet, das über das schwer lösliche saure Phthalat abgetrennt werden kann. Isopinocampheol

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: Berl. Berichte **77**, 167 (1944). — <sup>2)</sup> Bereits veröffentlicht in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft **77** (1944), 544.

und Neo-isopinocampheol entstehen isomerenfrei durch Hydrierung von trans- und cis-Pinocarveol. Wir machen uns von den stereoisomeren Pinocampheolen, deren physikalische Konstanten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, nachstehende Strukturbilder: Die dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Brücke ist über einen Cyclohexanring der „Sesselform“ geschlagen. Man kann auch die „Wannenform“ wählen, wodurch sich ein andres Bild über die Lage der Hydroxylgruppe ergeben würde. Es scheinen aber zwei derartige Formen nicht zu existieren, da keine Anzeigen für weitere stereoisomere Pinocamphone und Pinocampheole vorliegen. Die von uns im Bericht 1940 Seite 43 wiedergegebenen Formelbilder entsprechen umstehenden Strukturbildern bis auf die Lage der Oxygruppe.

Tabelle I

	Smp.	Sdp. 760	$d_{15}^{20}$	$\alpha_D^1$	$[\alpha]_D^{20}$	$n_{D20}$	$M_D^{3)}$
d-Pinocampheol . . . .	67°	217°	0,9725	+ 64°	+ 72°	1,48765	45,65
l-Neopinocampheol . . .	27°	215°	0,9735	— 17°	— 17°	1,48818	45,64
l-Isopinocampheol . . .	57°	219°	0,9720	— 31°	— 32°	1,48650	45,58
d-Neo-isopinocampheol .	48°	217°	0,9770	+ 32°	+ 36°	1,49204	45,79

Wie bereits früher ausgeführt, ergibt die Oxydation der diastereomeren Pinocampheole zwei Ketone, die Rückschlüsse auf die Lage der Methylgruppe zulassen. Aus Pinocampheol und Neopinocampheol entsteht Pinocamphon, das auf Grund der Auwers-Skitaschen Regel und der Oximierungsgeschwindigkeit als trans-Verbindung (Methyl- und dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe in trans-Stellung) zu dem aus Isopinocampheol und Neo-isopinocampheol entstehenden Isopinocamphon (Methyl- und dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe in cis-Stellung) anzusprechen ist. Der Übersicht halber seien die Konstanten der beiden Ketone nochmals wiedergegeben. Die Oxydation wurde erneut mit sehr reinen Alkoholen durchgeführt, mit dem Ergebnis nur geringfügiger Abweichungen der früher veröffentlichten Daten.

Tabelle II

	Sdp. 760	$d_{15}^{20}$	$\alpha_D$	$n_{D20}$	$M_D$	Smp. Semicarb.	Smp. Oxim
Pinocamphon (trans) . .	211°	0,9603	+ 24°	1,47279	44,44	227°	56°
Isopinocamphon (cis) . .	213°	0,9650	+ 10,5°	1,47485	44,38	219°	fl.

Schwieriger ist es, ein eindeutiges Bild über die Lage der Oxygruppe zu gewinnen. Die aus den Modellbildern ersichtliche mehr oder minder starke sterische Behinderung des Hydroxyls durch das benachbarte Methyl- und die dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Brücke kam in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung der Ester zum Ausdruck. Sie war beim Isopinocampheol am größten und nahm in der Reihenfolge Pinocampheol, Neo-isopinocampheol, Neopinocampheol ab. Der Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit ist bei den Estern der beiden erstgenannten Alkohole recht gering, wird aber bei den andern Alkoholen sehr beträchtlich.

<sup>1)</sup> Werte sind abgerundet. — <sup>2)</sup> In 10%iger Benzollösung. — <sup>3)</sup> Mol.-Refr. berechnet aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Vierring 0,4) = 45,9.

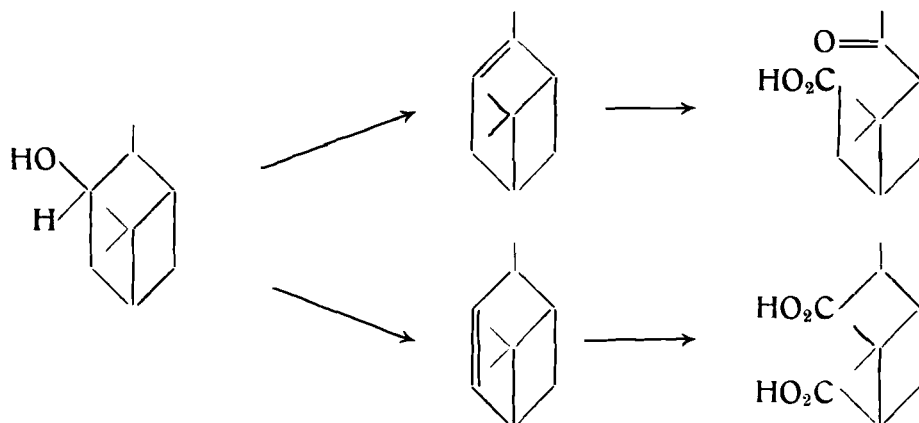
Die Umsetzungsgeschwindigkeiten der diastereomeren Pinocampeolacetate mit Magnesiumjodmethyl, eine Methode, die kürzlich von W. Treibs<sup>1)</sup> an einer großen Zahl struktur- und raumisomere Verbindungen studiert worden ist, ergaben die Reihenfolge: Neo-isopinocampeol, Isopinocampeol, Pinocampeol, Neopinocampeol.

Dieses Verhalten steht mit Ausnahme des ersten Alkohols im Einklang mit der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester. Die unerwartet große Reaktionsgeschwindigkeit des Neo-isopinocampeols mit dem Grignardreagens hat eine Parallele in dem gleichen Verhalten des Neo-isomenthols, das ebenfalls diese Ausnahmererscheinung zeigt.

Ähnlich wie bei den Mentholen und vielen andern cis-trans-isomeren cyclischen Alkoholen spalten unter dem Einfluß von Säuren die Pinocampeole mit cis-ständigem Alkyl, also Neopinocampeol und Neo-isopinocampeol, leichter Wasser ab als die trans-Formen.

Auffallend leicht lagern sich die Alkoholate der Pinocampeole in ihre stereo-isomeren Formen um, wobei sich das Gleichgewicht weitgehend nach dem Pinocampeol Smp. 67° hin verschiebt, das demnach die größte Stabilität aufweist. Die drei Isomeren, d-Pinocampeol, l-Neopinocampeol und d-Neo-isopinocampeol, geben beim Erhitzen mit Natrium in siedender Toluollösung etwa das gleiche, stark rechts drehende Gemisch, das 80 bis 90 % d-Pinocampeol, Smp. 67°, enthält, während sich l-Isopinocampeol unter den gleichen Bedingungen relativ wenig verändert. Um dieses bei 57° schmelzende und leicht in größerer Menge durch Hydrierung von Eucalyptusöl-Nachlaufractionen gewinnbare l-Isopinocampeol in das bei 67° schmelzende d-Pinocampeol überzuführen, sind höhere Temperaturen nötig, die jedoch 200° nicht überschreiten dürfen, da sonst unter Bildung von Selbstkondensationsprodukten und Dehydrierung zum Keton weitgehende Veränderungen eintreten.

Von Interesse waren weiterhin vergleichende Versuche über die thermische Zersetzung der Pinocampeolxanthogenate, da zu erwarten war, daß bei dieser wahren innermolekularen Reaktion die Wasserabspaltung unter den benachbarten Gruppen eintritt<sup>2)</sup>. Voraussetzung für einwandfreie Resultate ist hierbei, daß bei der Darstellung der Alkaliverbindungen keine sterischen Umlagerungen stattfinden. Geringfügig verändert wurden jedoch nur Pinocampeol und Isopinocampeol, wenn die Alkoholate bei möglichst niedrigen Temperaturen hergestellt wurden. Aus d-Pinocampeol-xanthogenat wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der etwa 10° nach links drehte.



Diese Linksdrehung ist besonders auffällig, da das zu erwartende  $\alpha$ -Pinen aus genetischen Gründen Rechtsdrehung zeigen müßte. Die Permanganatoxydation ergab

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 556 (1944), 10. — <sup>2)</sup> Vgl. W. Hückel, Neue Ziele in der Terpenchemie, Zeitschr. f. angew. Chem. 55, 232 (1942).

ein Gemisch von etwa 60 % einer Ketosäure (Pinonsäure) und 40 % einer Dikarbonsäure (Pinocampfersäure), wodurch der Beweis erbracht wurde, daß bei der Xanthogenatspaltung der Vierring im Pinansystem unverändert geblieben ist und zwei Kohlenwasserstoffe entstanden sind, nämlich  $\alpha$ -Pinen und  $\delta$ -Pinen.

Da  $\alpha$ -Pinen etwa  $45^\circ$  nach rechts dreht, kann man für das  $\delta$ -Pinen, das in diesem Falle als trans-Verbindung vorliegen müßte, eine sehr hohe Minusdrehung erwarten<sup>1)</sup>. Auch bei der thermischen Spaltung des l-Isopinocampheolxanthogenats war ein Kohlenwasserstoffgemisch von  $\alpha$ -Pinen und  $\delta$ -Pinen — in diesem Falle cis- $\delta$ -Pinen — zu erwarten. Es entstand ein solches mit  $\alpha_D + 45^\circ$ , das bei der Permanganatoxydation vorwiegend Pinonsäure lieferte, also zum größten Teil aus (+)- $\alpha$ -Pinen bestand.

Ein weiterer Anhaltspunkt zur Konfigurationsbestimmung diastereomerer Alkohole ist nach W. Hückel<sup>2)</sup> die Beständigkeit der Toluolsulfonsäureester. Diese Ester sind nach Hückel bei den in saurer Lösung durch Hydrieren entstehenden cis-trans-Isomeren unbeständig. Infolge der leichten Invertierung von Pinocamphon und Isopinocamphon war eine Hydrierung dieser Ketone in saurer Lösung, die zu den Alkoholen der Neo-Reihe führen müßte, wenig aussichtsreich und wurde nicht durchgeführt. Die Beständigkeit der Toluolsulfonsäureester ist beim Pinocampheol, Smp.  $67^\circ$ , am größten und nimmt über die Neo-Reihe nach dem Isopinocampheol hin ab. Die äußerst leichte Zersetzlichkeit des letzteren Esters steht nicht im Einklang mit der von uns angenommenen Konfiguration.

Betrachtet man die Konstanten der diastereomeren Pinocampheole, so sind Konfigurationszuordnungen nach der Auwers-Skitaschen Regel nicht mit Sicherheit zu treffen, da die Unterschiede in den Konstanten zu gering sind. Am höchsten sind Dichte und Brechung beim Neo-isopinocampheol, so daß hier die Atomgruppen sehr gedrängt angeordnet sein werden, wie es in unserm Strukturbild zum Ausdruck kommt. Auffällig ist die nahezu gleiche, jedoch entgegengesetzte optische Drehung von Isopinocampheol und Neo-isopinocampheol. Weiterhin sind die Schmelzpunkte der Naphthylurethane dieser Alkohole gleich, was in der Symmetrie des Gesamtmoleküls begründet sein muß. Die geruchlichen Unterschiede der stereoisomeren Pinocampheole sind denen in der Mentholreihe ähnlich. Pinocampheol zeigt einen frischen Geruch nach Menthol und Campher, Isopinocampheol einen solchen nach Borneol, während Neopinocampheol wenig angenehm, fencholartig, und Neo-isopinocampheol ähnlich, jedoch wieder minzig riecht. Die Acetate haben alle den typischen Geruch nach Fichtennadeln.

Zusammenfassend ist aus den angestellten Versuchen zu entnehmen, daß sie zu einer einwandfreien Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Pinocampheole nicht ausreichen und weiteres Versuchsmaterial ähnlich konfigurierter Alkohole gesammelt werden muß. Auch die eingangs wiedergegebenen Strukturbilder können die komplizierten raumchemischen Verhältnisse nur grob veranschaulichen. Wir halten jedoch die angegebene räumliche Zuordnung von Methyl- und Oxygruppe, vor allem auf Grund der Bildungsweise der einzelnen Isomeren, für wahrscheinlich.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der diastereomeren Pinocampheole<sup>3)</sup>

d-Pinocampheol, Smp.  $67^\circ$ : d-Pinocamphon oder d-Isopinocamphon wurden in bekannter Weise mit Natrium und Äthylalkohol reduziert. Das mit Dampf abgeblasene

<sup>1)</sup> In der Annahme, zu einem sehr hochdrehenden  $\alpha$ -Pinen zu kommen, haben bereits Gildemeister und Köhler (Wallach, Festschrift 1909, S. 435) l-Pinocampheolxanthogenat thermisch gespalten, wobei sie ein Kohlenwasserstoffgemisch mit  $\alpha_D + 11^\circ$  erhielten. Es handelt sich hier um die optischen Antipoden der von uns dargestellten Verbindungen. In einer folgenden Arbeit soll ausführlich über das  $\delta$ -Pinen berichtet werden. — <sup>2)</sup> Liebigs Annalen 533, 134 (1937). — <sup>3)</sup> Nachträge zu früheren Versuchen.

Reduktionsprodukt wurde zwecks Entfernung von unverändertem Keton boriert. Der aus dem Borat regenerierte Alkohol war flüssig und erstarrte allmählich:  $d_{15} 0,963$ ;  $\alpha_D + 26^\circ$ . Die Kristalle wurden abgesaugt, auf Tontellern getrocknet und zur weiteren Reinigung phthalisiert. Das aus Petroläther umkristallisierte Phthalat gab nach der Verseifung einen sofort erstarrenden Alkohol mit den in Tabelle I angeführten Konstanten. Ausbeute 60 bis 70 % vom angewandten Pinocamphon.

1-Neopinocampheol, Smp.  $27^\circ$ : 500 g d-Pinocamphon ( $\alpha_D + 20^\circ$ ) wurden mit einem neutralen Nickelkatalysator im Hochdruckautoklaven so lange bei  $130^\circ$  hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, was etwa nach 40 Stunden eintrat. Etwa 50 % des Ausgangsmaterials waren reduziert worden und wurden über den Borsäureester vom unveränderten Keton abgetrennt. Nach Boratverseifung wurden 250 g Öl ( $d_{15} 0,972$  und  $\alpha_D + 8^\circ 48'$ ) erhalten, die in üblicher Weise phthalisiert wurden. Der saure Phthalester wurde sechsmal aus viel Petroläther bis zum konstanten Schmelzpunkt von  $147^\circ$  umkristallisiert. Ausbeute 120 g Phthalat, die alkoholisch verseift, 50 g dickflüssiges Öl ergaben, das bei Zimmertemperatur vollständig erstarrte. Die Kristalle wurden auf gekühlten Tontellern abgepreßt und zeigten die in Tabelle I aufgeführten Konstanten<sup>1)</sup>.

1-Isopinocampheol, Smp.  $57^\circ$ : Möglichst reines trans-Pinocarveol aus spanischem Eucalyptusöl (*E. globulus*) mit  $\alpha_D$  von mindestens  $-60^\circ$  ließ sich mit einem neutralen Nickelkatalysator bei 70 bis  $100^\circ$  und schwachem Druck sehr rasch hydrieren. Das Reduktionsprodukt erstarrte sofort zu langen Nadeln, es wurde auf Tontellern abgepreßt und weiter über das Phthalat gereinigt.

d-Neo-Isopinocampheol, Smp.  $48^\circ$ : 100 g cis-Pinocarveol (Smp.  $51^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 55^\circ$ ), das aus 1-Pinocarvon, einem natürlichen Bestandteil des spanischen Eucalyptusöls (*E. globulus*), über das Dibromid dargestellt worden war<sup>1)</sup>, wurden im 500-ccm-Hochdruckautoklaven in Lösung mit 50 g Äther aus einem neutralen Nickelkatalysator bei  $80^\circ$  innerhalb einer Stunde hydriert, wobei nicht ganz die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Das vakuumdestillierte Hydrierungsprodukt war flüssig, zeigte  $\alpha_D + 24^\circ$  und enthielt 20 % Isopinocamphon, das durch Umlagerung aus cis-Pinocarveol entstanden war. Es wurde phthalisiert, und das durch Verseifen des kristallisierten Phthalates gewonnene Neo-isopinocampheol erstarrte leicht zu langen Nadeln und zeigte die in Tabelle I wiedergegebenen Konstanten. Das früher<sup>2)</sup> als flüssig beschriebene Hydrierungsprodukt des cis-Pinocarveols enthielt noch Isopinocamphon.

#### Acetate der diastereomeren Pinocampheole

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und 10 % Natriumacetat erfolgte quantitative Acetylierung. Die Konstanten sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Acetat von	Sdp. $760$	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_{D20}$	V. Z. <sup>3)</sup>	% Acetat
d-Pinocampheol . . . .	228 bis $229^\circ$	0,981	$+ 77^\circ 0'$	1,46320	285	100
l-Neopinocampheol . . .	$232^\circ$	0,985	$- 8^\circ 0'$	1,46549	285	100
l-Isopinocampheol . . .	231 bis $232^\circ$	0,982	$- 37^\circ 48'$	1,46450	286	100
d-Neo-isopinocampheol .	228 bis $230^\circ$	0,992	$+ 5^\circ 35'$	1,46737	285	100

<sup>1)</sup> Früher haben wir das l-Neomenthol über das kristallisierte d-Naphthylurethan aus dem rohen Hydrierungsprodukt abgeschieden (Bericht 1940, 41). Diese Arbeitsweise läßt sich aber nur mit kleinen Mengen durchführen und gibt ein weniger reines l-Neopinocampheol. — <sup>2)</sup> Berl. Berichte 77, 167 (1944). — <sup>3)</sup> Bei den Acetaten der Neo-Reihe wurde mit einem beträchtlichen Überschuß an Lauge 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

## Derivate der diastereomeren Pinocampeole

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Derivate wurden in der üblichen Weise hergestellt. Mischungen von l-Isopinocampeol- und d-Neo-isopinocampeol-naphthylurethan und -phthalat ergaben eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes.

	Phenylurethan Smp.	Naphthylurethan Smp.	Phthalat Smp.	p-Toluolsulfon- säureester Smp. <sup>1)</sup>
d-Pinocampeol . . . .	77°	91°	111° <sup>2)</sup>	71,5 bis 72,5°
l-Neopinocampeol . . .	fl.	148°	147°	73°
l-Isopinocampeol . . .	fl.	88°	126°	fl.
d-Neo-isopinocampeol .	fl.	88°	126°	73°

## Verseifungsgeschwindigkeit der Acetate

Je 0,5 g Acetat (100 %ig) wurden mit 10 ccm Halbnormal-alkohol. KOH 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Acetat von	Verbrauch Halbnormal-KOH	Esterzahl	% verseift
d-Pinocampeol . . . .	4,4 ccm	246	86
l-Neopinocampeol . . .	1,0 „	56	19,6
l-Isopinocampeol . . .	4,6 „	256	89
d-Neo-isopinocampeol .	1,9 „	109	38

Relative Umsetzungsgeschwindigkeiten der Pinocampeolacetate mit Grignard-Reagens <sup>3)</sup>

(Reaktionszeit 3 Minuten, Reaktionstemperatur 15°; Verbrauch in äquivalente CH<sub>3</sub>MgI umgerechnet. Blindversuch: 2,5 ccm, Grignard-Lösung: 59,2 ccm Menthan) <sup>4)</sup>.

Acetat von	verbrauchte Äquivalente CH <sub>3</sub> MgI	frühere Versuche	
Neo-isopinocampeol . .	1,03	—	—
Isopinocampeol . . . .	0,94	0,94	0,97
Pinocampeol . . . . .	0,80	0,78	0,81
Neopinocampeol . . . .	0,74	—	—

## Vergleichende Versuche über Wasserabspaltung

Zu einer Mischung von 10 g Eisessig und 0,5 g konzentrierter Schwefelsäure wurden 10 g des betreffenden Pinocampeols gegeben. Dann wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Neutralisieren wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert;

<sup>1)</sup> Auffällig sind die fast gleichen Schmelzpunkte. Die Mischschmelzpunkte lagen aber niedriger. —

<sup>2)</sup> Der früher (Bericht 1943, 99) angegebene Schmelzpunkt von 107° ist zu niedrig. — <sup>3)</sup> Die Versuche wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Treibs durchgeführt. — <sup>4)</sup> W. Treibs, Liebigs Annalen 556 (1944), 10.



es wurden folgende Daten ermittelt. Die Wasserabspaltung zeigt sich an durch die geringen Ausbeuten an Rohester (Verharzung des Kohlenwasserstoffs) und durch das niedrige spezifische Gewicht.

je 10 g	Rohester g	$d_{150}$	$\alpha_D$	$n_{D20}$	V. Z.	% Ester	Stdn. vers.
d-Pinocampeol . . . .	9	0,978	$+70^{\circ}0'$	1,46449	263	92	1
l-Neopinocampeol . . .	7,6	0,938	$-6^{\circ}48'$	1,47348	193	67	3
l-Isopinocampeol . . .	9	0,966	$-28^{\circ}24'$	1,46846	243	85	1
d-Neo-isopinocampeol .	7,5	0,955	$+11^{\circ}40'$	1,47397	160	56	3

#### Umlagerung der Pinocampeolalkoholate

Je 5 g der diastereomeren Pinocampeole wurden mit 1 g Natrium und 15 ccm trockenem Toluol 20 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur  $160^{\circ}$ ). Unverbrauchtes Natrium wurde entfernt und das Reaktionsprodukt mit Dampf und anschließend im Vakuum destilliert. Die Umlagerungsprodukte waren sämtlich fest und wiesen folgende optische Drehungen auf:

	$[\alpha]_D^{1)}$ vor der Umlagerung	$[\alpha]_D^{1)}$ nach der Umlagerung
d-Pinocampeol . . . .	$+66^{\circ}$	$+52^{\circ}$
l-Neopinocampeol . . .	$-17^{\circ}$	$+42^{\circ}$
l-Isopinocampeol . . .	$-32^{\circ}$	$-23^{\circ}$
d-Neo-isopinocampeol .	$+28^{\circ}$	$+54^{\circ}$

Wurde an Stelle von Toluol Benzol verwandt und 20 Stunden auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt, so trat beim d-Pinocampeol und l-Isopinocampeol nur geringfügige Drehungsverminderung ein.

#### Umlagerung von l-Isopinocampeol in d-Pinocampeol

200 g l-Isopinocampeol (Smp.  $57^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D -32^{\circ}$ ) wurden mit 10 g Natrium 20 Stunden im Ölbad unter Rühren auf  $190^{\circ}$  erhitzt, wobei das Natrium vollständig verbraucht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Dampf und dann im Vakuum destilliert, wobei 180 g dickflüssiges Öl erhalten wurden, das am nächsten Tag vollkommen erstarrt war,  $[\alpha]_D +50^{\circ}$  (Benzol). Durch Absaugen und Umkristallisieren wurden etwa 120 g reines d-Pinocampeol vom Smp.  $67^{\circ}$  erhalten.

#### Thermische Spaltung der Xanthogenate d-Pinocampeol-xanthogenat

30 g d-Pinocampeol wurden mit 80 ccm trockenem Benzol und 4,8 g Natrium etwa 20 Stunden zum Sieden erhitzt, bis das Natrium verschwunden war. Die Natriumverbindung wurde mit 30 g Schwefelkohlenstoff und 300 ccm trockenem Äther 1 Stunde zum Sieden erhitzt, dann vorsichtig mit 28 g Jodmethyl versetzt und abermals mehrere

<sup>1)</sup> In 10 %iger Benzollösung.

Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und der Xanthogensäureester in der üblichen Weise thermisch zersetzt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde so lange über Natrium destilliert, bis dieses nicht mehr angegriffen wurde. Ausbeute 10 g: Sdp.<sub>760</sub> 156°;  $d_{15.0}$  0,864;  $\alpha_D - 10^\circ 20'$ ;  $n_{D_{20.0}}$  1,46680.

Permanganatoxydation: 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 10 g Kaliumpermanganat in 2%iger wäßriger Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Aus dem in üblicher Weise aufgearbeiteten Oxydationsprodukt wurden 2,5 g braunes Öl gewonnen, das bald beträchtliche Mengen Kristalle absetzte. Nach dem Ergebnis der Hydroxylamintitration enthielt das Oxydationsprodukt 52,5% Ketosäure (berechnet auf Pinonsäure) und gab sofort ein festes Semicarbazon, das bei 201° schmolz und mit Pinonsäuresemicarbazon keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Die Semicarbazonmutterlaugen wurden ausgeäthert. Das anfallende, sofort kristallisierende Öl bestand vorwiegend aus Pino-campfersäure. Smp. 193°;  $[\alpha]_D + 42^\circ$  (in 2%iger Alkohollösung).

#### 1-Isopinocampheol-xanthogenat

Aus 30 g 1-Isopinocampheol (Smp. 57°;  $[\alpha]_D - 32^\circ$ ) wurden in gleicher Weise wie im vorhergehenden Versuch durch thermische Spaltung des Xanthogenats 10 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Konstanten erhalten: Sdp.<sub>757</sub> 155 bis 156°;  $[\alpha]_D + 43^\circ 20'$ ;  $[\alpha]_{D_{20.0}} + 50,5^\circ$ ;  $d_{20.0}$  0,860;  $n_{D_{20.0}}$  1,46658.

Die Permanganatoxydation gab ein Öl, das 90% Pinonsäure enthielt. Feste Pino-campfersäure konnte nicht isoliert werden.

---

## Arzneibücher (Pharmakopöen)

### Finnische Pharmakopöe (Pharmacopoea Fennika VI.)

Der im Jahre 1915 erschienenen 5. finnischen Pharmakopöe ist 1940 die 6. Ausgabe gefolgt. Sie unterscheidet sich von der 5. Ausgabe dadurch, daß die Anzahl der aufgenommenen ätherischen Öle und Riechstoffe erhöht und die Angaben über die Eigenschaften, Prüfung usw. bedeutend erweitert wurden. Für die Prüfung auf Löslichkeit ist wiederum Spiritus (von 90 bis 91 Vol. %) und *Spiritus dilutus* (von 69,8 bis 70,6 Vol. %) vorgeschrieben. Die spezifischen Gewichte sind für  $d_{15}^{15}$  angegeben.

**Anisöl** (*Aetheroleum anisi*). Aus den Früchten von *Pimpinella anisum* L. oder *Illicium verum* Hooker fil. durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit oder kristallinische Masse; Erstp. + 15 bis + 20°;  $d_{15}^{20}$  0,980 bis 0,990;  $\alpha_D$  - 2 bis + 1°;  $n_{D20}$  1,552 bis 1,560; klar löslich in 3 Teilen Spiritus. Die Lösung ist neutral. Prüfung auf Abwesenheit von Blei, Kupfer und Phenol.

**Bergamottöl** (*Aetheroleum bergamiae*). Gelbe oder grüne Flüssigkeit;  $d_{15}^{15}$  0,881 bis 0,888;  $\alpha_D$  + 5 bis + 24°;  $n_{D20}$  1,464 bis 1,468. Klar löslich in 1 Teil Spiritus. Gehalt an Linalylacetat mindestens 33,3 %.

**Kümmelöl** (*Aetheroleum carvi*). Farblose, allmählich gelblich werdende Flüssigkeit;  $d_{15}^{15}$  0,907 bis 0,919;  $\alpha_D$  + 70 bis + 81°;  $n_{D20}$  1,484 bis 1,488; löslich in 1 Teil Spiritus, in verdünntem Alkohol nur wenig löslich. Gehalt an Carvon mindestens 50 Vol. % (mit Natriumsulfitlösung zu bestimmen).

**Nelkenöl** (*Aetheroleum caryophylli*). Farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die mit der Zeit nachdunkelt;  $d_{15}^{15}$  1,043 bis 1,070;  $\alpha_D$   $\pm$  0 bis - 1,6°;  $n_{D20}$  1,529 bis 1,537; klar oder fast klar löslich in 2 Teilen verdünntem Spiritus. Werden 0,5 ccm Nelkenöl mit 10 ccm Wasser geschüttelt, so darf die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht rot färben. Prüfung auf Abwesenheit von Phenol. Gehalt an Eugenol und Aceteugenol bis zu insgesamt 80 bis 96 Vol. %.

**Chenopodiumöl** (*Aetheroleum chenopodii anthelminthici*). Farblose oder gelbliche Flüssigkeit;  $d_{15}^{15}$  0,960 bis 0,990;  $\alpha_D$  - 9 bis - 4°;  $n_{D20}$  1,474 bis 1,484; klar oder fast klar löslich in 3 bis 10 Teilen verdünntem Spiritus. Wird 1 ccm Chenopodiumöl vorsichtig 1 Minute lang aufgekocht, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb.

**Zimtöl** (*Aetheroleum cinnamomi ceylanici*). Hellgelbe Flüssigkeit;  $d_{15}^{15}$  1,023 bis 1,040;  $\alpha_D$   $\pm$  0 bis - 1°;  $n_{D20}$  1,580 bis 1,591; mit 3 Teilen verdünntem Spiritus klare und schwach saure Lösung. Werden 5 Tropfen Zimtöl, die auf 0° abgekühlt worden sind, tropfenweise mit 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter ständigem Abkühlen versetzt, so erstarrt die Mischung zu einer gelblichen kristallinischen Masse, aus der bei Zusatz von Wasser Öltropfen abgeschieden werden. Prüfung auf Abwesenheit von Blei und Kupfer. Gehalt an Zimtaldehyd 66 bis 76 Vol. %.

**Citronenöl** (*Aetheroleum citri*). Hellgelbe, klare oder zuweilen etwas trübe Flüssigkeit;  $d_{15}^{15}$  0,854 bis 0,861;  $\alpha_D$  + 55 bis + 67°;  $n_{D20}$  1,474 bis 1,478; mit 6 bis 8 Teilen

Spiritus<sup>1)</sup> fast helle und neutrale oder schwach saure Lösung (Abwesenheit von fetten Ölen, Paraffin). Citronenöl darf keinen Geruch nach Terpentinöl haben. Prüfung auf Abwesenheit von Blei und Kupfer.

<sup>1)</sup> Meist nicht vollständig löslich.

**Eucalyptusöl** (*Aetheroleum eucalypti*). Durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern von *Eucalyptus globulus* gewonnene farblose, hellgelbe oder hellgrüne Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  0,910 bis 0,930;  $\alpha_D \pm 0$  bis  $+15^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,460 bis 1,470; mit 3 Teilen verdünntem Spiritus klare und neutrale Lösung. Wird 1 ccm Eucalyptusöl kräftig mit 1 ccm konzentrierter Phosphorsäure geschüttelt, so soll das Gemisch in einer halben Stunde zu einer halbflüssigen oder festen Kristallmasse erstarren. Löst man 1 ccm Eucalyptusöl in 2 ccm Petroläther und gibt man 1 ccm kalte gesättigte Natriumnitritlösung sowie unter Umschütteln tropfenweise 1 ccm Eisessig hinzu, darf die Petrolätherschicht oben getrübt werden, aber keine Flocken aus zusammengeballten Kristallen und keine erstarrte Kristallmasse (Phellandren) enthalten. Von Eucalyptusöl sollen mindestens 50 % zwischen 170 und 185° überdestillieren.

**Neroliöl** (*Aetheroleum floris aurantii*). Gelbliche oder braungelbe Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  0,870 bis 0,881;  $\alpha_D + 1,5$  bis  $+12^{\circ}$ , in der Regel unter  $+7^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,468 bis 1,474. Mit 1 bis 2 Teilen verdünntem Spiritus klare, blauviolett fluoreszierende Lösung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Neroliöl löst sich erst in 1 bis 2 Teilen 80 %igem Alkohol.

**Fenchelöl** (*Aetheroleum foeniculi*). Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit; Erstp. zwischen  $+5$  und  $+10^{\circ}$ ;  $d_{15}^{\circ}$  0,965 bis 0,977;  $\alpha_D + 11$  bis  $+24^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,528 bis 1,538; mit einem Teil Spiritus klare und neutrale Lösung. Die Lösung wird durch 1 bis 2 Tropfen verdünnte Ferrichloridlösung gelb oder dunkelgelb gefärbt.

**Wacholderbeeröl** (*Aetheroleum juniperi*). Farblose, hellgelbe oder hellgrüne Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  0,860 bis 0,882;  $\alpha_D - 19$  bis  $+0,5^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,472 bis 1,482; mit 11 Teilen Spiritus klare oder fast klare neutrale oder schwach saure Lösung. Wacholderbeeröl darf nicht nach ranzigem Fett riechen.

**Lavendelöl** (*Aetheroleum lavandulae*). Das aus der Blüte von *Lavandula spica* L. durch Wasserdampfdestillation erhaltene flüchtige Öl; helle oder grüngelbe Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  0,880 bis 0,896;  $\alpha_D - 11$  bis  $-3^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,458 bis 1,464; löslich in jedem Verhältnis in Spiritus, mit 3 Teilen verdünntem Spiritus klare oder schwach opalisierende, neutrale oder schwach saure Lösung. Gehalt an Linalylacetat mindestens 33,3 %.

**Pfefferminzöl** (*Aetheroleum menthae piperitae*). Aus dem Kraute von *Mentha piperita* L. (*Mentha viridis aquatica* Briquet) gewonnenes flüchtiges Öl; farblose, gelbliche oder grüngelbliche Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  0,900 bis 0,927;  $\alpha_D - 34$  bis  $-18^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,459 bis 1,471; mit 5 Teilen verdünntem Spiritus klare Lösung, bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels höchstens Opaleszenz. Gehalt an Menthol mindestens 50 %.

**Petersilienöl** (*Aetheroleum petroselinii*). Das aus den Früchten von *Petroselinum hortense* Hoffmann durch Wasserdampfdestillation gewonnene flüchtige Öl. Farblose, gelbliche oder gelbgrüne Flüssigkeit;  $d_{15}^{\circ}$  1,043 bis 1,110;  $\alpha_D - 10$  bis  $-4^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,512 bis 1,528; klar löslich in 4 Teilen 80 %igem Alkohol.

**Rosenöl** (*Aetheroleum rosae*). Das aus den Blumenkronenblättern von *Rosa damascena* Miller und anderen Rosenarten durch Wasserdampfdestillation gewonnene flüchtige Öl. Farblose, schwach gelbliche oder grünliche Flüssigkeit, wird fest zwischen  $+15$  und  $+24^{\circ}$ ;  $d_{15}^{30^{\circ}}$  0,848 bis 0,863;  $\alpha_{D25}^{\circ} - 4$  bis  $-1^{\circ}$ ;  $n_{D25}^{\circ}$  1,452 bis 1,462. Die Lösung von

Rosenöl in Spiritus ist trübe. Wird 1 Tropfen Rosenöl mit 2 g Zucker verrieben und die Lösung in 500 ccm Wasser gelöst, dann soll die Lösung reinen Rosengeruch haben.

**Rosmarinöl** (*Aetheroleum rosmarini*). Farblose oder schwach grüngelbe Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,900 bis 0,920;  $\alpha_D - 5$  bis  $+15^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,466 bis 1,472; mit 0,5 Teilen Spiritus klare neutrale oder schwach saure Lösung.

**Sadebaumöl** (*Aetheroleum sabinae*). Farblose oder schwach gelbliche, dickflüssige ölartige Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,907 bis 0,930;  $\alpha_D + 38$  bis  $+62^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,473 bis 1,480; klar löslich in 0,5 Teilen Spiritus.

**Sandelholzöl** (*Aetheroleum santali*). Farblose oder schwach gelbliche, dickflüssige ölartige Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,973 bis 0,985;  $\alpha_D - 21$  bis  $-16^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,504 bis 1,508. Mit 5 Teilen *Spiritus dilutus* klare neutrale oder schwach saure Lösung, die bei weiterem Zusatz von *Spiritus dilutus* nicht getrübt werden darf. Sandelholzöl darf nicht bei Temperaturen unter  $280^{\circ}$  sieden. Santalolgehalt mindestens 90 %.

**Senföl** (*Aetheroleum sinapis*). Das aus den pulverisierten Samen von *Brassica nigra* Koch durch Behandeln mit Wasser und anschließende Destillation mit Wasserdampf gewonnene oder das auf synthetischem Wege hergestellte flüchtige Öl; farblos oder schwach gelblich;  $d_{15^{\circ}}$  1,014 bis 1,030  $\alpha \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,527 bis 1,530; löslich in allen Verhältnissen in Spiritus, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Mit 7 bis 10 Teilen *Spiritus dilutus* klare und neutrale Lösung. Wird 1 Teil Senföl mit 1 Teil Spiritus und 2 Teilen Ammoniak gemischt und das Gemisch bei  $50^{\circ}$  gehalten, bis es sich geklärt hat, so scheiden sich beim Abkühlen allmählich farblose Kristalle mit zwiebelartigem Geruch ab. Gehalt an Allylisothiocyanat mindestens 90 %.

**Terpentinöl** (*Aetheroleum terebinthinae*). Farblose oder helle gelbliche Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,858 bis 0,877;  $\alpha_D - 40$  bis  $+40^{\circ}$ . Mindestens 90% des Terpentinöls sollen zwischen  $150$  und  $170^{\circ}$  übergehen. Mit 12 Teilen Spiritus klare neutrale oder schwach saure Lösung (Abwesenheit von Mineralöl oder anderen Kohlenwasserstoffen). Werden 100 g Terpentinöl 2 Stunden im Dampfbad erwärmt, so darf der Verdunstungsrückstand höchstens 0,03 g wiegen. Dieser Rückstand soll sich in 1 ccm Eisessig zu einer klaren Lösung auflösen (Abwesenheit von Mineralöl, Terpentin und Kopalöl).

**Gereinigtes französisches Terpentinöl** (*Aetheroleum terebinthinae gallicum rectificatum*). Farblose Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,860 bis 0,870;  $\alpha_D - 33$  bis  $-29^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,467 bis 1,477. Gereinigtes französisches Terpentinöl soll bei  $150$  bis  $162^{\circ}$  übergehen. Mit 5 Teilen Petroläther klare Lösung, bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels soll die Lösung klar bleiben (verharztes Terpentinöl, Kienöl). Werden 2 ccm gereinigtes französisches Terpentinöl mit 2 ccm Benzidin-Lösung gemischt, so darf das Gemisch nur schwach hellgelbe Farbe annehmen (verharztes Terpentinöl). Werden 1,000 g gereinigtes französisches Terpentinöl 2 Stunden im Dampfbad erwärmt, darf der Rückstand höchstens 0,005 g wiegen. Dieser soll mit 1 ccm Eisessig eine klare Lösung geben (Abwesenheit von Mineralöl, Terpentin, Kopalöl). Werden 2,50 g gereinigtes französisches Terpentinöl in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugesetzt, soll die Lösung beständig rot gefärbt werden, wenn ihr 0,30 ccm Zehntelnormal-Kaliumhydroxydlösung zugesetzt werden. Prüfung auf Kienöl.

**Thymianöl** (*Aetheroleum thymi*). Gelbe, rötlichgelbe oder rötlichbraune Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,900 bis 0,940;  $\alpha_D - 4$  bis  $\pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,480 bis 1,508; mit 2 Teilen 80%igem Alkohol klare neutrale oder schwach saure Lösung. Gehalt an Thymol und Carvacrol mindestens 20 Vol. %.

**Benzaldehyd** (*Benzaldehydum*). Farblose oder schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit; löslich in ungefähr 300 Teilen Wasser und in jedem Verhältnis in Spiritus, Äther, fetten und flüchtigen Ölen;  $d_{15^{\circ}}$  1,05 bis 1,06; Sdp. 178 bis 182°. Frisch hergestellter Benzaldehyd färbt Lackmuspapier nicht. Prüfung auf Chlorverbindungen, Cyanid, Nitrobenzol und Anilin. Werden 2 ccm Benzaldehyd mit 3 ccm rauchender Salpetersäure gemischt, dann soll die Lösung klar und gelblich sein (fremde organische Stoffe). Aus ihr dürfen sich innerhalb von 5 Minuten keine Gase oder roten Dämpfe entwickeln (Alkohol).

**Campher** (*Camphora*). Durch Destillation mit Wasserdampf, Schleudern und Sublimation erhaltener Stoff des Campherbaums *Cinnamomum camphora* Nees et Ebermaier; farblose oder weiße, durchscheinende, zähe Stücke, die sich leicht schneiden lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, flüssigem Paraffin, sowie in fetten und flüchtigen Ölen, aber unbedeutend in Wasser. Beim Zusammenreiben mit einer gleichen Gewichtsmenge Chloralhydrat, Menthol, Phenol, Salol, Thymol oder Naphthol dicke Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  0,995; Smp. 175 bis 179°;  $[\alpha]_D + 44$  bis  $+ 45,5^{\circ}$  (in Äthylalkohol, 10 g Campher in 100 ccm). Prüfung auf organische Chlorverbindungen. Der Glührückstand von 0,5 g Campher darf höchstens 0,001 g betragen.

**Synthetischer Campher** (*Camphora synthetica*). Synthetisch hergestellter, durch Sublimation oder Umkristallisieren gereinigter razemischer Campher; farblose, durchscheinende oder weiße kristallinische zähe Stücke; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich; brennt mit rauchender, stark rußender Flamme; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, flüssigem Paraffin, sowie in fetten und flüchtigen Ölen, aber nur unbedeutend in Wasser. Smp. nicht unter 170°,  $d_{15^{\circ}}$  0,995; optisch fast inaktiv,  $[\alpha]_D - 2$  bis  $+ 5^{\circ}$  (in Äthylalkohol, 20 g Campher in 100 ccm). Prüfung auf organische Chlorverbindungen. Der Glührückstand von 0,5 g synthetischem Campher darf höchstens 0,001 g betragen.

**Cumarin** (*Cumarinum*). Farblose, glänzende sublimierende Prismen, nur etwas löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; Smp. 69 bis 70°. Cumarin soll sich leicht und vollständig in warmer Natriumhydroxydlösung auflösen. Prüfung auf Abwesenheit von Acetanilid. Der Glührückstand von 1 g Cumarin darf höchstens 0,001 g betragen.

**Eucalyptol** (*Eucalyptolum*). Farblose Flüssigkeit; Smp.  $+ 1$  bis  $- 1^{\circ}$ ;  $d_{15^{\circ}}$  0,928 bis 0,930;  $\alpha \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,456 bis 1,459; fast unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und fetten Ölen. Mit 2,5 Teilen *Spiritus dilutus* klare Lösung. Werden zu 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 bis 4 Tropfen Eucalyptol gegeben, so wird die Säure rotgelb gefärbt, auf weiteren Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Formaldehydlösung färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Wird 1 ccm Eucalyptol mit einer wäßrigen Lösung von Resorcin 1 + 1 geschüttelt, so erstarrt das Gemisch innerhalb von 5 Minuten vollständig zu einer Kristallmasse. Wird 1 Tropfen Brom in ein Reagenzglas geträufelt, dessen Innenwand mit 1 bis 2 Tropfen Eucalyptol angefeuchtet wurde, so bilden sich an den Wänden des Glases reichlich kleine verzweigte rotgelbe Kristalle. Prüfung auf Abwesenheit von Eucalyptusöl, Terpentinöl und Phenol.

**Eugenol** (*Eugenolum*). Hellgelbe, allmählich dunkel werdende Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}}$  1,070 bis 1,074;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,539 bis 1,544; löslich in allen Verhältnissen in Äther und Spiritus, in 2 Teilen *Spiritus dilutus*. Identitätsreaktion mit Ferrichloridlösung. Prüfung auf Abwesenheit von Phenol und Kohlenwasserstoffen.

**Menthol** (*Mentholum*). Farblose, glänzende, spröde, nadelförmige Kristalle, vollständig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, flüssigem Paraffin und fetten Ölen, fast unlöslich in Wasser; Smp. 42 bis 44°;  $[\alpha]_D - 51$  bis  $- 47^\circ$  (in Alkohol, 10 g in 100 ccm). Wird Menthol mit 2 bis 3 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd (1 + 99) übergossen und werden dem Gemisch 1 bis 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, so nimmt die Flüssigkeit eine rote Farbe an. Die alkoholische Lösung soll neutral sein. Wird Menthol zwischen weißem Schreibpapier gepreßt, so darf dieses keine Flecken erhalten. Wird Menthol<sup>1)</sup> im Dampfbad verdunstet, so darf der Rückstand höchstens 0,001 g wiegen.

<sup>1)</sup> Es fehlt die Mengenangabe des angewendeten Menthols.

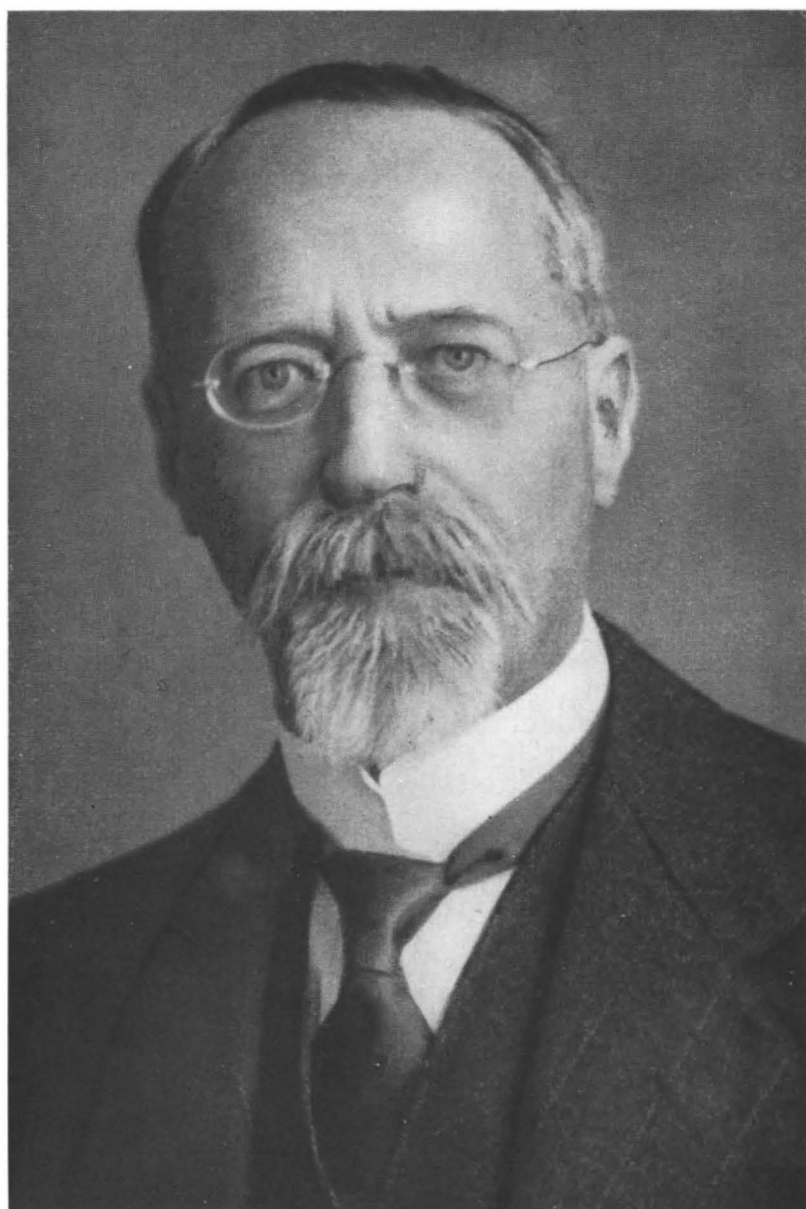
**Methylsalicylat** (*Methyl salicylas*). Farblose oder etwas gelbliche öartige Flüssigkeit; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, sowie in flüchtigen und fetten Ölen;  $d_{15} 1,185$  bis  $1,192$ ; Sdp. 220 bis 225°. Identitätsreaktion mit Ferrichloridlösung. 1 Tropfen Formaldehydlösung gibt rote Ausfällung mit einem Gemisch von 0,5 ccm Methylsalicylat und einer gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung (1 + 9) darf blaues Lackmuspapier nur schwach rot färben. Prüfung auf Abwesenheit von flüchtigem Öl, Kohlenwasserstoff, Metallen. Gehalt an Methylsalicylat 98 bis 99,6 %.

**Terpinhydrat** (*Terpini hydras*). Farblose, glänzende Kristalle; löslich in ungefähr 280 Teilen Wasser, 32 Teilen kochendem Wasser, 10 Teilen Spiritus, schwer löslich in Chloroform und Äther. Terpinhydrat sublimiert bei vorsichtiger Erwärmung. Bei schnellem Erwärmen schmilzt es bei 116 bis 117°. Identitätsreaktion. Wird Terpinhydrat mit Wasser aufgeköcht, so darf dieses die Farbe von Lackmuspapier nicht verändern, auch darf kein Terpentingeruch auftreten. Der Glührückstand von 0,2 g Terpinhydrat darf höchstens 0,01 g wiegen.

**Thymol** (*Thymolum*). Farblose, durchscheinende Kristalle; löslich in ungefähr 1100 Teilen Wasser, 100 Teilen Glycerin, 1,5 Teilen Äther, 1 Teil Spiritus, 1 Teil Chloroform, leicht löslich in flüchtigen und fetten Ölen, sowie in Natronlauge; Smp. 50 bis 52°. Identitätsreaktion. Werden 0,5 g Thymol in 10 ccm Wasser gekocht, und wird die Mischung nach Abkühlung filtriert, so soll das Filtrat neutral sein und sich nicht violett färben, wenn es mit 1 Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung versetzt wird (Abwesenheit von Phenol). Werden 0,5 g Thymol im Dampfbad erhitzt, so darf der Verdunstungsrückstand höchstens 0,01 g wiegen.

**Vanillin** (*Vanillinum*). Feine weiße oder schwach gelbliche Kristallnadeln; löslich in ungefähr 100 Teilen Wasser, 30 Teilen Glycerin und 100 Teilen Olivenöl, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Vanillin sublimiert ohne Zersetzung, Smp. 80 bis 82°. Die wäßrige Lösung (1 + 99) färbt blaues Lackmuspapier schwach rötlich. Identitätsreaktion. 0,05 g Vanillin sollen eine klare, hellgelbe Lösung bei schwachem Erhitzen mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure geben. Abwesenheit von fremden organischen Stoffen; Prüfung auf Abwesenheit von Acetanilid. Der Glührückstand von 0,2 g Vanillin darf höchstens 0,001 g wiegen.

---



*G. M. Williams*



Am 1. Februar 1946 verschied in Bad Pyrmont im 82. Lebensjahr der ehemalige Leiter unseres wissenschaftlichen Laboratoriums

### **Herr Dr. Heinrich Wilhelm Walbaum.**

Mit Dr. Walbaum ist einer der bedeutendsten Riechstoffchemiker dahingegangen. Gehört er doch mit zu den Forschern, die das zu ihrer Zeit noch wenig erschlossene Gebiet der Terpenchemie mit großem Erfolg bearbeiteten. Es gelang ihm, die Zusammensetzung vieler ätherischen Öle und wichtiger Riechstoffe aufzuklären und damit wesentlich zur Entwicklung und zum Aufblühen der Riechstoffindustrie beizutragen. Auch die erstmalige Verwirklichung des Gedankens, auf Grund der chemischen und geruchlichen Analyse kostbarer Blütenöle weniger kostspielige Nachahmungen der echten Öle künstlich herzustellen, ist Walbaums Werk. Hierbei war ihm sein auffallend gutes, durch reiche Erfahrung geschultes Geruchsvermögen eine gute Hilfe.

Um nur einige von Walbaums vielen Arbeiten zu nennen, erinnern wir an die Auffindung des Linalools und dessen Ester im Lavendelöl, des Borneols und Bornylacetats in den Fichtennadelölen, des Phenyläthylsenföls im Resedaöl, des Anthranilsäure-methylesters im Neroliöl, an die Aufklärung der Zusammensetzung des deutschen Rosenöls, des Akazienblütenöls, des Ceylon-Zimtöls, des Petitgrainöls, des Eichenmoosöls und anderer Öle. Grundlegende Bedeutung hatte die gemeinsam mit Julius Bertram durchgeführte Hydratation des Camphens

zu Isoborneol. Bemerkenswert ist ferner, daß Walbaum bereits im Jahre 1906 das von ihm so genannte Keton Muskon  $C_{16}H_{30}O$  aus Moschus isolierte und als einzigen Träger des natürlichen Moschusaromas erkannte. Erst 20 Jahre später wurde die Konstitution dieses Ketons durch die Arbeiten L. Ruzickas über das Vorkommen hochgliedriger Ringketone in der Natur aufgeklärt.

Heinrich Wilhelm Walbaum wurde am 2. April 1864 in Stade, Provinz Hannover, als Sohn des Geh. Reg.-Rates Theodor Walbaum geboren. Er besuchte das Realgymnasium in Hannover und nach bestandener Reifeprüfung als Student der Chemie, Philosophie und Naturwissenschaften zunächst die Technische Hochschule Hannover, später die Universitäten Straßburg, Göttingen, Kiel und Marburg. In Marburg promovierte er im Jahre 1889 mit der unter Leitung von Theodor Zincke durchgeführten Arbeit „Über die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoesäuren“, um anschließend als Assistent von Otto Wallach im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen zu arbeiten. Am 1. Oktober 1891 trat Dr. Walbaum seine Stellung als Chemiker in unserer Fabrik an, wo er ununterbrochen bis zu seiner Pensionierung am 30. Juni 1930 tätig war. Er liebte seinen Beruf und leistete darum und auch dank seiner chemischen Begabung in seinem Fache Außerordentliches. Durch sein bescheidenes, gütiges und hilfsbereites Wesen erwarb er sich die Zuneigung aller, die mit ihm zu tun hatten. Wir werden das Andenken dieses treuen Mitarbeiters und wertvollen Menschen stets in Ehren halten.

## Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen.

- Heinrich Walbaum**, Über die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoesäuren. Inaugural-Dissertation, Marburg 1889.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Über Lavendelöl und Bergamottöl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **45** (1892), 590.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Beitrag zur Kenntnis der Fichtennadelöle. Archiv der Pharmazie **231** (1893), 290.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Über das Resedawurzelöl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **50** (1894), 555.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Über Isoborneol. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **49** (1894), 1.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Über das Vorkommen von Camphen in ätherischen Ölen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **49** (1894), 15.
- J. Bertram und H. Walbaum**, Über Basilicumöl. Archiv der Pharmazie **235** (1897), 176.
- Heinrich Walbaum**, Über einen wichtigen Bestandteil des Orangenblütenöls (Neroliöl) *Citrus bigaradia* Risso. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **59** (1899), 350.
- Heinrich Walbaum**, Zur Kenntnis des Neroliöls. Berl. Berichte **32** (1899), 1512.
- Heinrich Walbaum**, Über das Vorkommen von Methylantranilsäure-methylester im Mandarinenöl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **62** (1900), 135.
- Heinrich Walbaum**, Über Zibeth, Jasmin und Rosen. Berl. Berichte **33** (1900), 1903.
- Heinrich Walbaum und Karl Stephan**, Über das deutsche Rosenöl. Berl. Berichte **33** (1900), 2302.
- Heinrich Walbaum**, Über das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüten. Berl. Berichte **33** (1900), 2299.
- Heinrich Walbaum**, Zur Kenntnis des Neroliöls. Berl. Berichte **33** (1900), 2994.
- Heinrich Walbaum**, Zur Kenntnis des Neroliöls. Berl. Berichte **34** (1901), 2603.
- H. Walbaum und O. Hüthig**, Über das Ceylon-Zimtöl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **66** (1902), 47.
- H. Walbaum und O. Hüthig**, Beiträge zur Kenntnis des Neroliöls und Petitgrainöls. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **67** (1903), 315.
- Heinrich Walbaum**, Das ätherische Öl der Akazienblüten. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **68** (1903), 235.
- H. Walbaum und O. Hüthig**, Das Vorkommen von Dihydrocuminalkohol im Gingergrasöl. Chem. Ztg. **28** (1904), 1143.
- H. Walbaum und O. Hüthig**, Über das Gingergrasöl. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **71** (1905), 459.
- Heinrich Walbaum**, Das natürliche Moschusaroma. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **73** (1906), 488.
- Heinrich Walbaum und Wilhelm Müller**, Über das Corianderöl. Festschrift Otto Wallach. **1909**, 654.
- Heinrich Walbaum**, Das Vorkommen von Anisalkohol und Anisaldehyd in den Früchten der Tahiti-Vanille. Festschrift Otto Wallach. **1909**, 649.
- Heinrich Walbaum**, Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **96** (1918), 245.
- Heinrich Walbaum**, Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **113** (1926), 166.
- Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal**, Zur Kenntnis der Riechstoffe des Bibergeils (Castoreum). Journ. f. prakt. Chem. N. F. **117** (1927), 225.
- Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal**, Über die Prüfung der Blütenextrakte. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **124** (1929), 67.
- Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal**, Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **124** (1929), 63.
- Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal**, Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **124** (1929), 55.
- Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal**, Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **124** (1929), 80.

**Alle übrigen in der Zeit  
vom 1. Januar 1943 bis 31. Dezember 1944  
veröffentlichten Beiträge und Arbeiten auf dem Gebiet  
der ätherischen Öle und Riechstoffe**

**Wirtschaftliches und Statistiken**

Durchschnittliche Weltausfuhr von Gewürzen 1930 bis 1940<sup>1)</sup>:

Pfeffer (schwarzer und weißer) . . . . .	55 000 t
Spanischer Pfeffer . . . . .	20 000 „
Muskatnuß . . . . .	4 700 „
Macis . . . . .	900 „
Zimt (und Cassia) . . . . .	15 000 „
Nelken . . . . .	12 000 „
Vanille . . . . .	900 „
Cardamomen . . . . .	1 600 „
Ingwer . . . . .	14 000 „
Piment . . . . .	4 000 „

**Deutschland**

Ausfuhr von ätherischen Ölen, Vanillin und anderen synthetischen Riechstoffen  
aus Deutschland nach Südamerika 1938<sup>2)</sup>:

Bestimmungsland	Ätherische Öle	Vanillin und andere synthetische Riechstoffe
Chile . . . . .	35 000 RM.	80 000 RM.
Brasilien . . . . .	128 000 „	189 000 „
Peru . . . . .	11 000 „	132 000 „
Venezuela . . . . .	43 000 „	75 000 „
Uruguay . . . . .	20 000 „	14 000 „
Cuba . . . . .	16 000 „	28 000 „
Argentinien . . . . .	74 000 „	133 000 „
Mexiko . . . . .	50 000 „	77 000 „
Columbien . . . . .	26 000 „	14 000 „
Andere Länder in Latein-Amerika schätzungsweise . . . . .	200 000 „	209 000 „
Insgesamt	603 000 RM.	951 000 RM.

<sup>1)</sup> Kol. Inst. Amsterdam. Mededeel. Nr. LVIII. (1942), S. 6. — <sup>2)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Departement of Commerce 14 (1940), 855.

## Frankreich

Ausfuhr von ätherischen Ölen und synthetischen Riechstoffen aus Frankreich  
nach Latein-Amerika 1938:

Argentinien . . . . .	146 000 \$
Brasilien . . . . .	277 000 „
Chile . . . . .	59 000 „
Columbien . . . . .	38 000 „
Mexiko . . . . .	41 000 „
Uruguay . . . . .	32 000 „
Venezuela . . . . .	30 000 „
Cuba . . . . .	94 000 „
Andere Länder schätzungsweise . .	377 000 „
Insgesamt	1 094 000 \$

Ätherische Öle und künstliche Riechstoffe<sup>1)</sup>:

Einfuhr nach Frankreich 1938 . . .	im Werte von	9 050 000 RM.
Ausfuhr aus „ 1938 . . . „ „ „		16 680 000 „

## Rußland

In der Sowjet-Union<sup>2)</sup> wurden bis zum Jahre 1940 neben den dort bereits vorhandenen Kulturen aromatischer Pflanzen, wie Rosen, Lavendel, Salbei, Coriander, Geranium, Pfefferminze, Anis, verschiedene neue Riechpflanzen angebaut, und zwar *Eucalyptus citriodora*, Patchouli, Jasmin, Tuberose und Parma-Veilchen. Ende 1940 belief sich die Anbaufläche für Riechpflanzen in Rußland auf rund 180 000 ha. Es lieferten 24 Fabriken ätherische Öle im Werte von 160 Millionen Rubel im Jahre. Unterstützt wurde dieser Industriezweig von einem Forschungsinstitut, das sieben zonale Stationen und eine Versuchsfabrik besaß. Die größten Pflanzungen für Riechpflanzen befanden sich in Georgien, Tadschikistan, Armenien, Kirgisien, in der Ukraine und auf der Krim. Auch in der Provinz Kischinew hatte man den Anbau von Riechpflanzen geregelt. Mit dem Anbau befaßten sich 12 Staatsgüter und mehr als 5000 Kollektivwirtschaften; u. a. wurden in der Provinz Akkermann drei Staatsgüter zum Anbau von aromatischen Pflanzen errichtet. Man wollte dort Lavendel und Kazanlyk-Rosen anbauen.

In den russischen Staatsgütern der Hauptverwaltung für Speiseöl und aromatische Öle und in Kollektivwirtschaften hat man auf einer Fläche von 166 000 ha mehr als 20 Riechstoffpflanzen angebaut. Im Jahre 1938 wurden in Rußland 585 t verschiedener ätherischer Öle gewonnen, darunter Lavendel-, Eucalyptus-, Geranium-, Pfefferminz- und Muskateller Salbeiöl<sup>3)</sup>.

## Italien

Im Jahre 1938 wurden in Italien 187 t Riechstoffe auf synthetischem Wege<sup>4)</sup> und aus ätherischen Ölen gewonnen, gegenüber je 174 t 1937 und 1936<sup>5)</sup>.

## Spanien

Während des spanischen Bürgerkrieges waren Erzeugung und Ausfuhr<sup>6)</sup> von ätherischen Ölen unter die normale Menge gefallen. Auch im Jahre 1939 waren die Vorräte an ätherischen Ölen in Spanien gering.

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 387. — <sup>2)</sup> Ebenda 728. — <sup>3)</sup> Ebenda 383. — <sup>4)</sup> Campher nicht inbegriffen? Vgl. Seite 14 dieses Berichts. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 189. — <sup>6)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 627.

Ein Hersteller von ätherischen Ölen in Spanien hat folgende Aufstellung über die Produktion von ätherischen Ölen in den Jahren 1938 bis 1940 gegeben:

	1938	1939	1940 <sup>1)</sup>
Eucalyptusöl . . . . .	35 000 kg	62 000 kg	60 000 kg
Fenchelöl . . . . .	400 „	700 „	3 000 „
Kadeöl . . . . .	1 600 „	3 500 „	8 000 „
Lavendelöl . . . . .	—	—	500 „
Majoranöl . . . . .	400 „	5 000 „	6 000 „
Neroliöl . . . . .	290 „	70 „	120 „
Orangenöl . . . . .	1 500 „	1 800 „	3 000 „
Origanumöl . . . . .	5 500 „	6 400 „	6 000 „
Poleiöl . . . . .	1 400 „	—	14 000 „
Rosmarinöl . . . . .	40 000 „	35 000 „	70 000 „
Rautenöl . . . . .	700 „	1 100 „	700 „
Salbeiöl . . . . .	4 000 „	6 000 „	15 000 „
Spiköl . . . . .	55 000 „	175 000 „	135 000 „
Thymianöl . . . . .	4 000 „	14 500 „	24 000 „

Nach den Vereinigten Staaten wurden 1940 u. a. aus Spanien ausgeführt<sup>2)</sup>:

Rosmarinöl . . . . .	152 short t im Werte von 143 500 \$
Spiköl . . . . .	53 „ „ „ „ 127 200 „
Eucalyptusöl . . . . .	10 „ „ „ „ 7 400 „
Thymianöl . . . . .	5 „ „ „ „ 12 000 „
Rauten- und Salbeiöl . . . .	geringe Mengen.

### Portugal

Im Jahre 1940 wurden 13 t ätherische Öle und Riechstoffe im Werte von 2,5 Mill. Esc., im Jahre 1939 17 t im Werte von 2,8 Mill. Esc. nach Portugal vorwiegend aus Frankreich, der Schweiz und Holland eingeführt<sup>3)</sup>.

Im Jahre 1939 betrug die Einfuhr an natürlichen und künstlichen Riechstoffen insgesamt 17 082 kg im Werte von 2 823 627 Esc. Hiervon kamen aus Frankreich 6846 kg, aus Holland 5059 kg, aus der Schweiz 1895 kg und aus Deutschland 1860 kg<sup>4)</sup>.

### Schweiz

Die in den letzten Jahren vor 1941 in der Schweiz hergestellten synthetischen Riechstoffe<sup>5)</sup> einschließlich der aus ätherischen Ölen gewonnenen Auszüge hatten einen Wert von etwa 10 000 000 RM. (?) gegen 15 000 000 RM. im Jahre 1929. Hergestellt wurden vor allem Vanillin, sogenanntes Äthylvanillin, Moschus, Cumarin und Heliotropin. Über die Entwicklung der Ausfuhr gibt die Aufstellung auf Seite 100 ungefähr einen Anhalt. Die Ausfuhr von synthetischen Riechstoffen ist in der schweizerischen Statistik mit sonstigen Parfümen und kosmetischen Mitteln zusammengefaßt. Ein Vergleich mit den Einfuhrstatistiken der wichtigsten Abnehmerländer zeigt, daß der überwiegende Teil der Ausfuhr auf synthetische Riechstoffe entfällt. Hauptabnehmer waren 1939 mit 16 % des Ausfuhrwertes die Vereinigten Staaten. An Großbritanniens Riechstoffeinfuhr war die Schweiz 1938 mit 42 % beteiligt.

<sup>1)</sup> Schätzungsweise. — <sup>2)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 679. — <sup>3)</sup> Ebenda 65 (1942), 139. — <sup>4)</sup> Seifensieder-Ztg. (Der Parfümeur) 68 (1941), 400. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 44.

## Ausfuhr von Parfümen, kosmetischen Mitteln und synthetischen Riechstoffen:

	1929	1938	1939
In Gefäßen über 1 kg	449 t 13 282 000 Fr.	394 t 11 598 000 Fr.	412 t 12 290 000 Fr.
Davon nach Deutsch-			
land . . . . .	48 „ 1 660 000 „	40 „ 1 513 000 „	27 „ 1 077 000 „
In Gefäßen von 1 kg			
und darunter . .	47 „ 1 655 000 „	33 „ 888 000 „	35 „ 939 000 „

Holland<sup>1)</sup>

## Ausfuhr:

	1938	1939
Ätherische Öle . . . . .	355 t 1 500 000 hfl.	345 t 1 660 000 hfl.
„ „ (durch die Post)	21 „ 184 000 „	16 „ 149 000 „
Synthetische Riechstoffe . . .	464 „ 1 500 000 „	458 „ 1 800 000 „

## Belgien

## Einfuhr:

	1938	1939
Ätherische Öle <sup>2)</sup> . . . . .	116 t 8 600 000 Fr.	146 t 9 800 000 Fr.
Terpentinöl . . . . .	3691 „ 11 300 000 „	3575 „ 11 200 000 „
Synthetische Riechstoffe . .	100 „ 10 400 000 „	107 „ 10 500 000 „

## Ungarn

Einfuhr von ätherischen Ölen<sup>3)</sup>:

	1939	1940
Wacholderöl, gereinigt . .	30 t 96 000 P.	34 t 157 000 P.
Pfefferminzöl . . . . .	6 „ 103 000 „	10 „ 275 000 „
Andere ätherische Öle . .	21 „ 217 000 „	20 „ 390 000 „
Synthetische Riechstoffe .	17 „ 216 000 „	19 „ 344 000 „

Die Einfuhr von Terpentinöl, das vorwiegend aus Portugal, den Vereinigten Staaten und Griechenland bezogen wurde, ging von 862 t 1939 auf 617 t im Jahre 1940 zurück. Die Bezüge an Benzaldehyd wurden von 32 t 1939 auf 29 t 1940 vermindert.

## Jugoslawien

Einfuhr von ätherischen Ölen und Riechstoffen<sup>4)</sup>:

	1938	1939
Terpentinöl . . . . .	423 t	610 t
Andere ätherische Öle . . . . .	67 „	57 „
Synthetische Riechstoffe . . . . .	17 „	18 „

## Ausfuhr von ätherischen Ölen:

	1938	1939
Wacholderöle . . . . .	1 t	2 t
Fichtennadelöl . . . . .	2 „	3 „
Lorbeeröl . . . . .	0,1 „	1 „
Rosmarinöl . . . . .	11 „	5 „
Salbeiöl . . . . .	4 „	12 „
Wermutöl . . . . .	1 „	3 „
Andere ätherische Öle . . . . .	4 „	3 „

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 358. — <sup>2)</sup> Ebenda 356. — <sup>3)</sup> Ebenda 65 (1942), 99. — <sup>4)</sup> Ebenda 63 (1940), 712.

Über die Ausfuhr von aromatischen Pflanzen aus Jugoslawien hat J. Z. Hamperl<sup>1)</sup> Angaben gemacht. Demnach wurden im Jahre 1939 aus diesem Land 201 t Kamillenblüten, davon 134 t nach Deutschland, 1037 t Salbeiblätter, davon 841 t nach den Vereinigten Staaten und 46 t nach Deutschland, 27 t Pfefferminzblätter, davon 13 t nach Deutschland, 57 t Wermutkraut, davon 56 t nach den Vereinigten Staaten, 54 t Rosmarinblätter, davon 28 t nach Deutschland, 1 t Isländisch Moos und 69 t Fenchelsamen ausgeführt.

In Kroatien gewinnt man, wie W. Tiefensee<sup>2)</sup> mitteilt, von aromatischen Heilkräutern außer Salbei (Dalmatien) vor allem Kamille und Pfefferminze, in Bosnien Wermut (besonders in der Lika), Calmus, Majoran und Lavendel.

### Bulgarien

In Bulgarien wurden vor Kriegsausbruch 1939 folgende Flächen mit aromatischen Pflanzen bebaut und folgende Erträge erzielt<sup>3)</sup>:

Pfefferminze . . . . .	26 042 Dekar	86 295 kg Öl
Lavendel . . . . .	281 „	713 „ „
Ysop . . . . .	23 „	30 „ „

Im Jahre 1941 wurden nach Bulgarien 1,75 t ätherische Öle für 2,41 Millionen Lewa und 2,5 t Anethol für 2,34 Millionen Lewa eingeführt.

Ausgeführt wurden 1941 3572 t Schwarzkümmel (Nigella) für 22,02 Millionen Lewa, 94 kg Rosenöl für 3,26 Millionen Lewa (nach der Schweiz), 360 kg Pfefferminzöl für 0,51 Millionen Lewa<sup>4)</sup>.

### Einfuhr von Riechstoffen und ätherischen Ölen nach Bulgarien<sup>5)</sup>:

	1938	1939
Anethol . . . . .	1,0 t 276 000 Lewa	1,2 t 297 000 Lewa
Menthol . . . . .	0,3 „ 189 000 „	0,3 „ 178 000 „
Ätherische Öle . . . . .	9,2 „ 5 502 000 „	17,8 „ 6 331 000 „

Die nach Bulgarien eingeführten Öle stammten 1939 mit 12,4 t (3 Millionen Lewa) aus Deutschland, mit 2,6 t (317 000 Lewa) aus Italien, mit 0,8 t (1,2 Millionen Lewa) aus Frankreich, mit 0,8 t (937 000 Lewa) aus der Schweiz und mit 0,8 t (639 000 Lewa) aus Holland.

### Ausfuhr von ätherischen Ölen und Riechstoffen<sup>6)</sup>:

	1938	1939
Rosenöl . . . . .	2 t 57 029 000 Lewa	3 t 72 700 000 Lewa
Rosenkonkret . . . . .	2 „ 10 241 000 „	1 „ 4 557 000 „
Menthol (Pfefferminzöl?)	29 „ 15 448 000 „	36 „ 19 299 000 „
Ätherische Öle, n. b. g. .	0,1 t 106 000 „	0,4 t 476 000 „

Das Rosenöl wurde 1939 in der Hauptsache nach den Vereinigten Staaten, Frankreich, Großbritannien und der Schweiz ausgeführt. Das Menthol (Pfefferminzöl?) ging zu vier Fünftel nach Deutschland, ferner nach Frankreich und Großbritannien.

### Türkei

#### Einfuhr ätherischer Öle und künstlicher Riechstoffe<sup>7)</sup>:

1938	1939	1940
291 900 Ltqs.	279 100 Ltqs.	213 800 Ltqs.

<sup>1)</sup> Pharm. Industrie 8 (1941), 220. — <sup>2)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 10 (1944), 63. — <sup>3)</sup> Kontinent-Korrespondenz d. Wirtschaftsdienstes 1944, Nr. 2. — <sup>4)</sup> Nachr. f. Außenhandel 1942, Nr. 276. — <sup>5)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 666. — <sup>6)</sup> Ebenda 667. — <sup>7)</sup> Ebenda 478.



Bei der Einfuhr von ätherischen Ölen und künstlichen Riechstoffen stellte im Jahre 1938 noch Deutschland mit über 50 % den wichtigsten Posten. 1939 haben sich darein Deutschland, Griechenland und Italien geteilt.

An Terpentinöl kamen 1938 290 t, 1939 314 t, an sonstigen ätherischen Ölen 39 t bzw. 30 t zur Einfuhr. Im Jahre 1940 wurden nach der Türkei eingeführt:

Terpentinöl . . . . .	119 t	48 000 Ltqs.
Anethol . . . . .	0,6 „	1 000 „
Eucalyptusöl . . . . .	0,4 „	1 000 „
Muskat-, Melissen-, Citronellöl . . . . .	11 „	24 000 „
Andere ätherische Öle usw. . . . .	10,6 „	132 000 „
Feste Riechstoffe . . . . .	2,8 „	9 000 „

#### Schweden<sup>1)</sup>

##### Einfuhr ätherischer Öle:

1937 . . . . .	1 900 000 RM.
1938 . . . . .	2 060 000 „

Die Gewinnung von ätherischen Ölen<sup>2)</sup> in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden beschränkt sich in der Hauptsache auf Terpentinöl, das für Schweden und Finnland ein wichtiges Ausfuhrprodukt darstellt. Der Bedarf der kosmetischen und pharmazeutischen Industrien dieser Länder an ätherischen Ölen wird fast ausschließlich durch Einfuhr gedeckt. Dasselbe gilt für die künstlichen Riechstoffe, die nur in geringem Umfange in Schweden und Dänemark erzeugt werden. Über die Einfuhr und Ausfuhr von ätherischen Ölen und künstlichen Riechstoffen dieser Länder unterrichtet folgende Aufstellung:

	Dänemark		Finnland		Norwegen		Schweden	
	1936	1937	1936	1937	1936	1937	1936	1937
	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.
Einfuhr:	840 000	890 000	310 000	410 000	400 000	410 000	1 790 000	1 900 000
Ausfuhr:	10 000	20 000	260 000	210 000	10 000	10 000	750 000	80 000

#### Vereinigte Staaten von Nordamerika<sup>3)</sup>

Produktion von synthetischen Riechstoffen, die aus Teerstoffen hergestellt werden:

	1939	1940
Benzoessäure-amylester . . . . .	178 lbs.	323 lbs.
α-Amylzimtaldehyd . . . . .	67 932 „	82 307 „
Salicylsäure-amylester . . . . .	83 165 „	65 193 „
Benzophenon . . . . .	47 032 „	34 518 „
Essigsäure-benzylester . . . . .	149 217 „	246 887 „
Benzylalkohol . . . . .	54 554 „	107 336 „
Benzoessäure-benzylester . . . . .	189 „	78 426 „
Buttersäure-benzylester . . . . .	—	818 „
Ameisensäure-benzylester . . . . .	89 „	536 „
Propionsäure-benzylester . . . . .	2 381 „	4 255 „
Salicylsäure-benzylester . . . . .	18 830 „	23 773 „
Cumarin, synthetisch . . . . .	235 633 „	245 688 „
Methylantranilsäure-methylester . .	—	787 „
Antranilsäure-äthylester . . . . .	218 „	162 „
Benzoessäure-äthylester . . . . .	1 173 „	1 831 „
Salicylsäure-äthylester . . . . .	—	679 „

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 245. — <sup>2)</sup> Fette und Seifen 46 (1939), 713. — <sup>3)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 536.

Produktion von synthetischen Riechstoffen, die aus Teerstoffen hergestellt werden:

	(Fortsetzung)	1939	1940
Anthranilsäure-methylester . . . . .		26 940 lbs.	42 110 lbs.
Benzoessäure-methylester . . . . .		—	67 412 „
Zimtsäure-methylester . . . . .		22 249 „	14 407 „
Methylnaphthylketon . . . . .		—	5 800 „
Salicylsäure-methylester . . . . .		—	1 641 571 „
Xylolmoschus . . . . .		90 891 „	—
Phenyllessigsäure . . . . .		5 629 „	11 326 „
Phenyläthylalkohol . . . . .		147 522 „	193 149 „
Ameisensäure-phenyläthylester . . . . .		—	140 „
Propionsäure-phenyläthylester . . . . .		608 614 „	576 708 „

Produktion von synthetischen Riechstoffen, die nicht aus Teerstoffen hergestellt werden:

		1939	1940
Capronsäure-allylester . . . . .		—	1 605 lbs.
Anisaldehyd . . . . .		32 852 lbs.	42 218 „
Citral . . . . .		33 384 „	39 930 „
Citronellol . . . . .		43 176 „	53 633 „
Buttersäure-äthylester . . . . .		44 930 „	50 291 „
Capronsäure-äthylester . . . . .		—	427 „
Oenanthsäure-äthylester . . . . .		7 218 „	5 937 „
Geraniol . . . . .		348 324 „	306 435 „
Geranylacetat . . . . .		26 712 „	28 150 „
Geranylformiat . . . . .		—	59 „
Heliotropin . . . . .		28 035 „	34 132 „
Jonon . . . . .		—	82 568 „
Buttersäure-isoamylester . . . . .		7 023 „	—
Ameisensäure-isoamylester . . . . .		—	489 „
Isoeugenol . . . . .		—	25 248 „
Linalylacetat . . . . .		—	24 248 „
Linalylformiat . . . . .		—	63 „
Methyleugenol . . . . .		—	378 „
Methyljonon . . . . .		70 508 „	61 157 „
Methylisoeugenol . . . . .		—	847 „
Rhodinol . . . . .		10 274 „	9 967 „
Terpineol . . . . .		694 242 „	766 705 „
Undecalacton . . . . .		—	734 „

Die Ausfuhr von ätherischen Ölen aus den Vereinigten Staaten im Jahre 1940 erreichte den Wert von 5 810 000 \$, eine Zunahme von 24 % gegenüber dem vorhergehenden Jahre. Die Ausfuhr von Pfefferminzöl belief sich 1940 auf 316 000 lbs. im Werte von 887 000 \$ gegenüber 396 000 lbs. im Werte von 994 000 \$ im Jahre 1939, die Ausfuhr von Citronenöl im Jahre 1940 auf 349 000 lbs. im Werte von 585 000 \$<sup>1)</sup>.

Aus den Vereinigten Staaten wurden 1938 insgesamt 297 724 lbs. ätherische Öle im Werte von 517 228 \$ nach Latein-Amerika ausgeführt gegenüber 394 009 lbs. im Werte von 571 347 \$ im vorhergehenden Jahre<sup>2)</sup>.

Im Jahre 1938 wurden nach den Vereinigten Staaten 6 950 000 lbs. ätherische Öle im Werte von 4 490 000 \$ eingeführt gegenüber 7 330 000 lbs. im Werte von 5 446 000 \$ im vorhergehenden Jahre<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 407. — <sup>2)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 855. — <sup>3)</sup> Chem. Industrie 63 (1940), 287.

Einfuhr von ätherischen Ölen und Riechstoffen nach den Vereinigten Staaten  
in den Jahren 1937 bis 1939 und Januar bis Oktober 1940<sup>1)</sup>

Ätherische Öle, zollpflichtig:	1937	1938	1939	1940 Jan. bis Okt.
Citronenöl . . . . .	88 619 lbs.	96 861 lbs.	148 235 lbs.	80 600 lbs.
Citronenöl, terpenfrei . .	427 "	342 "	1 184 "	1 542 "
Orangenöl (einschl. Man- darinenöl) . . . . .	204 616 "	193 046 "	237 289 "	164 353 "
Orangenöl (einschl. Man- darinenöl), terpenfrei .	788 "	468 "	662 "	290 "
Sandelholzöl . . . . .	4 939 "	3 188 "	8 622 "	3 025 "
Campheröl (d 1,07) . . .	50 503 "	31 200 "	117 577 "	63 315 "
Cajeputöl . . . . .	12 853 "	10 670 "	25 930 "	14 448 "
Nelkenöl . . . . .	38 151 "	109 671 "	168 032 "	226 575 "
Eucalyptusöl . . . . .	576 249 "	446 518 "	522 527 "	531 102 "
Fenchelöl . . . . .	235 "	52 "	265 "	6 525 "
Pompelmusenöl . . . . .	40 "	—	—	—
Hoöl . . . . .	34 660 "	41 098 "	54 930 "	95 560 "
Wacholderbeeröl . . . .	1 830 "	4 505 "	4 648 "	2 842 "
Anisöl . . . . .	263 "	263 "	448 "	465 "
Pfefferminzöl . . . . .	1 005 "	5 466 "	51 460 "	66 905 "
Krauseminzöl (?) . . . .	9 000 "	1 620 "	4 680 "	5 460 "
Fichtennadelöl . . . . .	61 270 "	65 894 "	116 734 "	133 221 "
Sassafrasöl, künstlich .	694 765 "	1 167 457 "	867 398 "	374 588 "
Vetiveröl . . . . .	16 038 "	6 086 "	18 206 "	24 853 "
Öle, nicht besonders gen.	164 887 "	124 597 "	296 962 "	175 135 "
Zollfreie Öle:				
Cassiaöl . . . . .	249 530 "	170 413 "	215 338 "	250 753 "
Zimtöl . . . . .	232 740 "	234 461 "	228 222 "	184 411 "
Geraniumöl . . . . .	133 939 "	147 320 "	227 479 "	160 732 "
Rosenöl . . . . .	38 513 oz.	27 964 oz.	66 551 oz.	39 171 oz.
Bergamottöl . . . . .	87 315 lbs.	90 664 lbs.	211 181 lbs.	84 562 lbs.
Citronellöl . . . . .	1 627 980 "	2 009 840 "	2 744 140 "	2 534 178 "
Lemongrasöl . . . . .	353 616 "	327 661 "	530 746 "	278 894 "
Lavendelöl . . . . .	138 692 "	99 389 "	325 931 "	103 461 "
Spiklavendelöl . . . . .	122 640 "	14 035 "	87 492 "	83 823 "
Limettöl . . . . .	118 258 "	89 692 "	134 320 "	110 610 "
Bittermandelöl . . . . .	20 323 "	22 950 "	20 739 "	5 519 "
Anisöl . . . . .	292 896 "	314 624 "	352 712 "	282 524 "
Campheröl . . . . .	1 421 680 "	710 794 "	285 651 "	735 789 "
Kümmelöl . . . . .	11 488 "	8 676 "	20 318 "	17 505 "
Canangaöl oder				
Ylang-Ylangöl . . . . .	58 742 "	48 552 "	72 717 "	49 854 "
Linaloeöl (Bois de Rose)	202 466 "	173 547 "	254 131 "	289 725 "
Neroliöl . . . . .	1 545 "	1 056 "	1 741 "	1 735 "
Origanumöl . . . . .	73 489 "	7 234 "	23 924 "	19 019 "
Palmarosaöl . . . . .	11 681 "	4 700 "	14 571 "	16 233 "
Petitgrainöl . . . . .	81 606 "	93 879 "	150 308 "	204 352 "
Rosmarinöl . . . . .	123 545 "	66 009 "	76 256 "	287 322 "
Thymianöl . . . . .	2 110 "	1 625 "	11 464 "	15 606 "

<sup>1)</sup> Americ. Perfumer 42 (1941), Nr. 1, S. 28.

**Einfuhr von ätherischen Ölen und Riechstoffen nach den Vereinigten Staaten**  
(Fortsetzung)

Riechdrogen und Riechstoffe:	1937	1938	1939	1940 Jan. bis Okt.
Ambra . . . . .	39 lbs.	79 lbs.	184 lbs.	22 lbs.
Anethol, Citral, Helio- tropin, Jonon, Rhodinol	1 254 „	740 „	2 351 „	1 374 „
Geraniol . . . . .	8 917 „	5 286 „	6 037 „	2 550 „
Castoreum . . . . .	330 oz.	118 oz.	368 oz.	11 779 oz.
Zibet . . . . .	5 592 „	4 695 „	10 032 „	5 223 „
Moschus . . . . .	439 lbs.	324 lbs.	317 lbs.	211 lbs.
Safrol . . . . .	24 975 „	23 225 „	9 700 „	17 200 „
Terpineol . . . . .	127 (?) „	1 602 „	1 191 „	3 748 „
Citronellalhydrat . . . .	20 280 „	10 996 „	15 589 „	8 509 „
Linalylacetat . . . . .	65 962 „	76 432 „	101 880 „	25 088 „
Natürliche u. synthetische Riechstoffe, n. b. g. . .	50 024 „	27 866 „	50 238 „	19 445 „
Ätherische Öle oder Riechstoffe enthaltende Mischungen . . . . .	94 490 „	77 399 „	121 031 „	88 763 „

Die Einfuhr von Riech- und Aromastoffen, hergestellt aus Kohlenteer-  
erzeugnissen, nach Amerika belief sich im Jahre 1939 auf 32 447 lbs. gegenüber  
48 570 lbs. im Jahre 1938. Über weitere Einzelheiten der Einfuhr in den Jahren 1935  
bis 1939 von Riech- und Aromastoffen aus Kohlenteererzeugnissen gibt folgende Auf-  
stellung Auskunft<sup>1)</sup>:

	1935	1936	1937	1938	1939
Aldehyd C <sub>16</sub> (sog.) . . .	96 lbs.	149 lbs.	122 lbs.	179 lbs.	— lbs.
$\alpha$ -Amylzimtaldehyd . .	252 „	412 „	2 243 „	26 „	46 „
Amylsalicylat . . . . .	771 „	566 „	1 200 „	776 „	1 122 „
Anisaldehyd . . . . .	406 „	253 „	377 „	191 „	710 „
Benzylacetat . . . . .	1 690 „	2 014 „	1 996 „	3 490 „	3 764 „
Benzylalkohol . . . . .	—	25 „	350 „	310 „	769 „
Bromstyrol . . . . .	455 „	1 070 „	774 „	316 „	248 „
Zimtalkohol . . . . .	1 094 „	1 338 „	4 514 „	5 646 „	5 771 „
Cumarin . . . . .	133 „	1 746 „	7 689 „	3 575 „	2 062 „
Äthylvanillin . . . . .	85 „	—	1 011 „	70 „	56 „
p-Isopropylmethyl- zimtaldehyd . . . . .	—	—	8 300 „	10 000 „	12 000 „
Methylanthranilat . . .	6 565 „	751 „	1 829 „	465 „	1 042 „
Methylcinnamat . . . .	300 „	217 „	—	255 „	301 „
Methylnaphthylketon . .	1 979 „	1 195 „	61 „	18 „	21 „
Ambrettemoschus . . .	205 „	3 253 „	6 353 „	1 530 „	4 257 „
Ketonmoschus . . . . .	33 „	552 „	1 478 „	953 „	2 135 „
Xylolmoschus . . . . .	300 „	10 080 „	19 747 „	9 409 „	4 860 „
Nerolin . . . . .	491 „	611 „	386 „	798 „	1 443 „
Phenylacetaldehyd . . .	380 „	196 „	201 „	11 „	35 „
Phenyläthylalkohol . .	773 „	735 „	698 „	745 „	1 721 „
Vanillin . . . . .	175 „	208 „	236 „	252 „	505 „

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 158.

## Westindien

In Westindien betreibt man nach einer Mitteilung in der britischen Fachpresse<sup>1)</sup> den Anbau von Pflanzen, die ätherische Öle enthalten, in erhöhtem Maße. Auf San Domingo soll besonders Citronell-, Lemongras- und Ylang-Ylangöl gewonnen werden, während man sich auf Porto Rico hauptsächlich mit der Gewinnung von Citronellöl befassen will. Ferner beabsichtigt man, aus den Blüten des Kaffeebaums das ätherische Öl zu gewinnen.

## Guatemala

In Guatemala hat man neben Lemongras, das in manchen Teilen des Landes wild vorkommt, auch Citronellgras angebaut. Zwei Unternehmungen befassen sich mit der Gewinnung dieser Grasöle<sup>2)</sup>.

## Salvador

Einfuhr von ätherischen Ölen 1939<sup>3)</sup>:

Herkunftsland		
Vereinigte Staaten . . . . .	1 074 kg	2 151 \$
Deutschland . . . . .	877 „	4 109 „
Großbritannien . . . . .	98 „	197 „
Frankreich . . . . .	515 „	1 851 „
Insgesamt	2 564 kg	8 308 \$

## Nicaragua

Einfuhr ätherischer Öle und Riechstoffe<sup>4)</sup>:

1939 . . . . .	7 t im Werte von 6 000 \$
1940 . . . . .	? „ „ „ 4 000 „

## Einfuhr von Parfümen:

1939 . . . . .	3 t im Werte von 7 000 \$
1940 . . . . .	2 „ „ „ 6 000 \$

## Venezuela

Einfuhr ätherischer Öle und synthetischer Riechstoffe 1938<sup>5)</sup>:

Herkunftsland	Ätherische Öle		Synthetische Riechstoffe	
Deutschland . . .	7 283 kg	27 500 \$	6 802 kg	32 546 \$
Vereinigte Staaten	14 263 „	21 922 „	57 713 „	33 800 „
Frankreich . . . .	3 053 „	32 936 „	9 171 „	45 698 „
Insgesamt	24 599 kg	82 358 \$	73 686 kg	112 044 \$

## Madagaskar

Die europäischen Pflanzler an der Ostküste von Madagaskar befassen sich u. a. mit dem Anbau von Vanille, Kakao, Tabak, Gewürznelken und Kaffee<sup>6)</sup>. Fast ein Monopol Madagaskars ist die Vanille, deren Erzeugung in den Ebenen der Ostküste in den letzten Jahren eingeschränkt wurde, um eine Überproduktion zu vermeiden. Madagaskar lieferte vier Fünftel der Welterzeugung an Vanille und führte in den ersten neun Monaten 1938 296,8 t Vanille aus. Auch an anderen Riech- und Gewürzpflanzen ist Madagaskar reich.

<sup>1)</sup> Nach Chem. Industrie 66 (1943), 307. — <sup>2)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 429. — <sup>3)</sup> Ebenda 476. — <sup>4)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 633. — <sup>5)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 464. — <sup>6)</sup> Wirtschaftsdienst 27 (1942), 380.

An der Spitze stehen Gewürznelken, die hauptsächlich bei Saint-Marie, Moorantsatra und Tamatava angebaut und dort auf Nelkenöl verarbeitet werden. In den ersten neun Monaten 1938 wurden 241 t Nelkenöl ausgeführt. Auch die Erzeugung von Geraniumöl hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Von diesem Öl wurden aus Madagaskar, einschließlich Réunion, im Durchschnitt 50 t jährlich ausgeführt. Die Geraniumpflanze gedeiht hauptsächlich in der Gegend von Moramanga. Außerdem werden auf Madagaskar geringere Mengen von Lemongrasöl, Ylang-Ylangöl und anderen ätherischen Ölen gewonnen.

#### Seychellen<sup>1)</sup>

Auf den Seychellen werden Zimtblätteröl und Patchouliöl gewonnen. Die jährliche Ausfuhr von Zimtblätteröl beträgt 65 bis 70 t, die von Patchouliöl 2 bis 4 t.

#### Britisch-Indien

In Britisch-Indien kommen rund 800 Riechpflanzen, zum größten Teil wildwachsend, vor. Man gewinnt dort durch Wasserdampfdestillation vor allem Lemongrasöl, Sandelholzöl und Palmarosaöl, in geringerem Umfange noch Gingergrasöl, Citronellöl, Fenchelöl und verschiedene andere Öle. Die Ausfuhr aus Britisch-Indien belief sich im Fiskaljahr 1937/38 auf 19634 Gall. Sandelholzöl, 90121 Gall. Lemongrasöl und 10837 Gall. Palmarosaöl<sup>2)</sup>.

Im Pandschab sollen zwei Fabriken die Herstellung von Zitronen- und Orangenschalenöl aufgenommen haben<sup>3)</sup>.

#### Ceylon

Die Ausfuhr von Zimtblätteröl aus Ceylon ist im Jahre 1940 auf 134630 lbs. im Werte von 300000 Rupien gegen 150999 lbs. im vorhergehenden Jahre zurückgegangen<sup>4)</sup>. Nach den Vereinigten Staaten wurden 1940 50056 lbs., im vorhergehenden Jahre 100444 lbs. verkauft. Der Absatz von Zimtrindenöl, der sich im wesentlichen nach den Vereinigten Staaten richtete, betrug 1940 nur 356 lbs. im Werte von 2000 Rupien. An Zimtstangen (quills) wurden 1940 3780000 lbs. im Werte von 1240000 Rupien gegen 5080000 lbs. im Werte von 1880000 Rupien im Jahre 1939 abgesetzt. Der Rückgang erklärt sich aus dem Verlust des italienischen Marktes. Die Ausfuhr von Zimtabfällen (chips) belief sich 1940 auf 1170000 lbs. im Werte von 160000 Rupien gegenüber 1270000 lbs. im Werte von 160000 Rupien im vorhergehenden Jahre. Für 1941 rechnete man mit einer Zunahme der Zimtausfuhr, da die als Ersatz für Ceylonzimt gebräuchliche Cassiarinde in China und Hongkong knapp geworden ist.

Im Jahre 1937 wurden aus Ceylon ausgeführt 150 t Cardamomen, 2600 t Zimt und 680 t Citronellöl<sup>5)</sup>.

#### Niederländisch-Indien

Durchschnittliche Ausfuhr in den Jahren 1934 bis 1938<sup>6)</sup>:

Pfeffer (schwarzer) . . . . .	39 266 t	Nelken (brutto) . . . . .	367 t
Pfeffer (weißer) . . . . .	14 780 „	Vanille . . . . .	17 „
Cubeben . . . . .	132 „	Cassiazimt <sup>7)</sup> (brutto) . . . . .	2 948 „
Muskatnuß . . . . .	3 289 „	Cardamomen, runde (brutto) . . . . .	100 „

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 546. —

<sup>2)</sup> Chem. Industrie 64 (1941), 23. — <sup>3)</sup> Ebenda 65 (1942), 447. — <sup>4)</sup> Ebenda 64 (1941), 682. — <sup>5)</sup> Der Tropenpflanzer 45 (1942), 245. — <sup>6)</sup> Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. H. Koloniaal Inst. Nr. 179 (1942), S. 8. —

<sup>7)</sup> Sog. Massoirinde von *Cinnamomum Burmanni* Blume (Westküste Sumatras). Vgl. auch Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. II, S. 640.

### Neuseeland

Nach Neuseeland wurden 1937 für 27 943 £ und 1938 für 26 651 £ ätherische Öle eingeführt. Die Einfuhr erfolgte hauptsächlich aus Großbritannien, Ceylon, Frankreich, Italien, Holland und den Vereinigten Staaten<sup>1)</sup>).

### Japan

In Japan gewann man im Jahre 1937 insgesamt 180 t künstliches Eucalyptusöl aus Campheröl. Hiervon gingen große Mengen ins Ausland. Ferner gewann man im Jahre 1937 10 t Borneol, die meist im Lande verbraucht wurden, 120 t Fichtennadelöl, 1000 t Terpentinöl, 80 t Citronellöl, 10 t Lemongrasöl, 15 t Pomeranzen- und Mandarinenöl. Die Produktion synthetischer Riechstoffe belief sich 1937 auf 73 t, einschließlich Benzoesäure-methylester, Anthranilsäure-methylester, Zimtsäure-methyl- und -äthylester, Salicylsäure-amylester und Cumarin.

Im Jahre 1938 gewann man 3100 t Campheröle, und zwar 1330 t weißes, 1370 t rotes, 72 t blaues Campheröl und 306 t „Hoyuöl“<sup>2)</sup>).

### Chemisches

Beiträge zum Kapitel der totalen und partiellen asymmetrischen Synthese brachten D. Rădulescu und V. Moga einerseits und D. Duveen und J. Kenyon andererseits. Rădulescu und Moga<sup>3)</sup> stellten Spirane her, indem sie 2-Allyl-2-carboxyl-1,3-indandion mit Bromwasserstoff oder Brom in Tetrachlorkohlenstoff behandelten. Wenn sie die Reaktionen in cirkular polarisiertem Licht unter Einwirkung eines Magnetfeldes von 600 bis 700 Gauß durchführten, entstanden optisch aktive Spirane mit positivem oder negativem Drehungsvermögen, je nachdem das polarisierte Lichtbündel vom Nord- zum Südpol des Magneten oder umgekehrt verlief. In einzelnen Fällen wurden dabei Werte von  $[\alpha]_D = 25^\circ$  erreicht.

Vorausgesetzt, daß dieser Befund richtig und einwandfrei ist, bedeutet er einen weiteren positiven Betrag zu den bisher nur spärlich vorliegenden Arbeiten, die sich mit synthetischer Gewinnung optisch aktiver Stoffe unter Verwendung von rein physikalischen richtungsgebenden Kräften befaßten<sup>4)</sup>.

Duveen und Kenyon<sup>5)</sup> wiesen u. a. darauf hin, daß es sich bei den bisher durchgeführten partiellen asymmetrischen Synthesen in allen Fällen um die Bildung zweier enantiomorpher Stoffe in ungleichen Mengen unter dem Einfluß einer bereits bestehenden molekularen Dissymmetrie handelt und nicht um die ausschließliche Bildung nur eines enantiomorphen Stoffes. Die Tatsache, daß sich die meisten natürlichen optisch aktiven Stoffe in optisch reiner Form vorfinden, genügt nicht, um die Möglichkeit auszuschließen, daß der vorherrschende Antipode von einer geringen Menge der optisch entgegengesetzten Verbindung begleitet wird. Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, daß die einseitige Natur der natürlichen Synthesen nur bedingt ist durch den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die beiden enantiomorphen Stoffe entstehen oder vergehen unter Einwirkung irgendeines nicht symmetrischen Stoffes, z. B. eines Enzyms.

Die oben genannten Forscher befaßten sich auch mit der Drehung von nicht-gesättigten und entsprechenden gesättigten Carbinolen. Es zeigte sich, daß die Drehung

<sup>1)</sup> World trade notes on chemicals and allied products. Department of Commerce 14 (1940), 256. —

<sup>2)</sup> Perfum. Record 31 (1940), 183. — <sup>3)</sup> Soc. Chim. Romania Sect. Soc. române Stiinte, Bul. Chim. pură apl. II, 1 (1939), 18. Nach Chem. Zentralbl. 1943, I. 624. — <sup>4)</sup> Vgl. Bericht 1938, 181; 1939, 153; 1940, 80. —

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. V. 7 (1940), 165.

der ungesättigten Carbinole entgegengesetzt der der gesättigten Carbinole in allen Fällen war, wo die Äthylengruppe direkt mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden war. Dagegen beobachtete man die gleiche Drehungsrichtung, wenn die Äthylengruppe von dem asymmetrischen Zentrum durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe getrennt war.

Mit dem Problem der Autoxydation organischer, insbesondere aromatischer, olefinischer Verbindungen befaßten sich L. Schulz und W. Treibs<sup>1)</sup>. Sie fanden, daß ohne Sauerstoffüberträger eine befriedigende Autoxydation olefinischer Verbindungen wie Anethol, Isosafrol usw. nur bei erhöhter Temperatur (Behandlung des Substrats bei  $150^\circ$  mit Sauerstoff) möglich ist. Bei Anwesenheit von Aldehyden, deren beschleunigende Wirkung auf den Autoxydationsvorgang bereits Wittig<sup>2)</sup> festgestellt hatte, erfolgt die Anlagerung des Sauerstoffs bzw. die Autoxydation bereits bei Zimmertemperatur. Weiteres siehe in der Originalarbeit Seite 73 dieses Berichts.

Eine Arbeit zur Kinetik der Grignard-Reaktion und ihrer Verwendbarkeit für stereochemisch-diagnostische Zwecke hat W. Treibs<sup>3)</sup> veröffentlicht. Der Genannte wies nach, daß die Umsetzung der Ester mit Methylmagnesiumjodid stark durch die Natur ihrer Alkohol- und Säurekette beeinflusst wird, und daß die Festsetzung der relativen Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ester mit Methylmagnesiumjodid ein zusätzliches Mittel zur Konfigurationsermittlung stereoisomerer isocyclischer Alkohole ist.

Einzelheiten über Konstitutionsaufklärung, Synthese und Umlagerungen von Riechstoffen siehe im ersten Teil dieses Berichts in dem Abschnitt „Ätherische Öle, Riechstoffe und Drogen.“

## Analytisches

Für die Bestimmung des ätherischen Öls in Pflanzenstoffen werden von den Analytikern eine ganze Reihe von Methoden angeführt, die mehr oder weniger voneinander abweichen. Alle diese Methoden sind, wie K. H. Bauer und R. Pohloudek<sup>4)</sup> bemerken, als Konventionsmethoden anzusehen. Sie geben keine absoluten Werte. Darum muß bei allen Gehaltsangaben auch stets die Bestimmungsmethode mitgeteilt werden. Bauer und Pohloudek fanden in der Regel bei größeren Einwaagen höhere Werte. Jedoch ist auch die Art der Droge und des ätherischen Öls für das Ergebnis mitbestimmend.

Durch eigne Untersuchungen und auch an Hand des Schrifttums sucht G. Kedvessy<sup>5)</sup> den Nachweis zu erbringen, daß die Jod- und Bromzahlen zur Prüfung der ätherischen Öle verwendet werden können. Wir haben schon öfter darauf hingewiesen, daß die Jod- und Bromzahlen für die Untersuchung ätherischer Öle nicht in Betracht kommen. Da letztere aus mannigfachen, zum Teil noch unbekannten Bestandteilen zusammengesetzt sind, weiß man niemals genau, in welcher Weise Jod oder Brom reagieren.

Auch N. Berger<sup>6)</sup> betont, daß bei der Einwirkung von Jod auf ätherische Öle nicht nur die Äthylenbindungen jodiert werden, sondern daß noch Nebenreaktionen stattfinden. Infolgedessen hängen die für die sog. Pseudojodzahlen der ätherischen Öle

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 77 (1944), 377. — <sup>2)</sup> Liebigs Annalen 529 (1937), 142. — <sup>3)</sup> Ebenda 556 (1944), 10. —

<sup>4)</sup> Pharm. Zentralh. 84 (1943), 221. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II. 1902. — <sup>5)</sup> Ber. Ung. pharmaz. Ges. 19 (1943), 102. Nach Fette u. Seifen 51 (1944), 81. — <sup>6)</sup> Journ. Pharm. Belgique 1 (1943), 142, 162, 178. Nach Chem. Zentralbl. 1944, 969.



ermittelten Werte von der verwendeten Methode ab. Berger stellte Versuche mit Pinen nach den einzelnen Methoden an; dabei wurden nur mit der Methode von Rosenmund Werte erhalten, die der Theorie entsprachen.

Zum Nachweis von Aldehyden, vor allem von Formaldehyd und Acetaldehyd, ferner von Aceton neben andern organischen Stoffen empfiehlt R. Opfer-Schaum<sup>1)</sup> eine Mikromethode. Als Reagens dient p-Nitrophenylhydrazin. Die Identifizierung des im Reagenztropfen gebildeten Hydrazons erfolgt durch Bestimmung der eutektischen Temperatur des Gemisches von Hydrazon und Reagens. Siehe Seite 69 dieses Berichts.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen tertiärer Alkohole von S. Sabetay<sup>2)</sup> beruht auf der ursprünglich von Glichitsch gemachten Beobachtung, daß Essigameisensäureanhydrid fast quantitativ primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole formyliert. Man verfährt in folgender Weise:

0,1 bis 0,5 g des Alkohols werden in kleine Glasstöpselflaschen von 2 bis 5 ccm Inhalt eingewogen. Hierzu gibt man 1 ccm Essigameisensäureanhydrid, das man leicht rosa färbt. Man bedient sich der Pipette, die bereits Delaby und Sabetay<sup>3)</sup> für die Bestimmung freier Alkohole durch Acetylierung in Gegenwart von Pyridin empfohlen haben. Der größeren Sicherheit wegen wägt man die Formylierungsflüssigkeit genau ein. Gleichzeitig stellt man einige Blindversuche an. Man überläßt das Reaktionsgemisch in den verschlossenen Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage lang sich selbst. Nachdem man nochmals gewogen hat, gibt man die Flaschen in ein Becherglas von 250 ccm, das 50 ccm mit 4 % Pyridin versehenes Wasser enthält, und titriert mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge. Der Unterschied zwischen dem blinden und dem eigentlichen Versuch entspricht der als Ameisensäureester gebundenen Säure. In dieser Weise können bereits in wenigen Decigrammen Flüssigkeit die primären, sekundären und tertiären Alkohole insgesamt bestimmt werden. Ermittelt man außerdem die primären Alkohole durch Tritylierung<sup>4)</sup>, die primären und sekundären durch Acetylierung in Pyridin, so lassen sich aus 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten die prozentualen Mengen der verschiedenen Alkohole berechnen.

L. Palfray, S. Sabetay und M. Garry<sup>5)</sup> empfehlen zur Bestimmung tertiärer Alkohole Behandlung mit Natriumamid im Zeiselschen Apparat. Das hierbei entstehende Ammoniak wird gemessen. Es genügen zur Bestimmung 0,1 g Substanz.

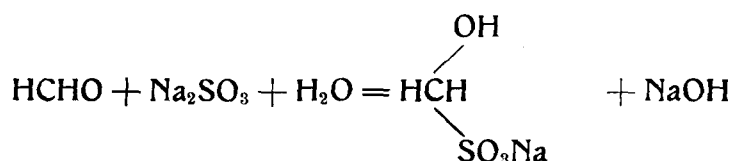
Die von Sabetay<sup>6)</sup> empfohlene beschleunigte Acetylierung unter Zugabe von Schwefel- oder Phosphorsäure ist, wie Y. R. Naves<sup>7)</sup> feststellte, in Gegenwart von Cineol nicht empfehlenswert. Cineol und Essigsäureanhydrid reagieren bereits bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Schwefelsäure und verschiedenen Salzen und ergeben ein Gemisch, das Terpinylacetat und Terpindiacetat enthält<sup>8)</sup>. Diese Reaktion erfolgt auch bei der beschleunigten Acetylierung. Dagegen bleibt Cineol bei der ursprünglichen klassischen Acetylierung in Pyridin und bei der Formylierung nach Glichitsch unverändert.

Über den Nachweis von Glykolverbindungen in Limonaden-, Likör-essenzen und Backaromen hat B. Paschke<sup>9)</sup> berichtet. Bekanntlich ist es verboten, bei der Herstellung von Limonaden-, Liköressenzen, Backaromen und ähnlichen

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 281 (1943), 380. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. V. 2 (1935), 1716. — <sup>3)</sup> Ebenda 11 (1944), 103. — <sup>4)</sup> Vgl. Bericht 1939, 140. — <sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France, Mém. V. 10 (1943), 131. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 173. — <sup>6)</sup> Vgl. Bericht 1935, 125. — <sup>7)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 1626. — <sup>8)</sup> Vgl. Bericht April 1914, 126. — <sup>9)</sup> Zeitschr. f. Lebensm. Unters. u. Forschung 86 (1943), 38.

Erzeugnissen als Lösungsmittel an Stelle von Alkohol Glykol oder Glykolverbindungen zu verwenden. Der Nachweis dieser Verbindungen wurde auf der Tatsache aufgebaut, daß man Glykol und seine Derivate durch geeignete Oxydationsmittel in Oxalsäure überführen kann. Diese läßt sich in essigsaurer Lösung als Calciumoxalat nachweisen.

Aldehyde lassen sich nach L. Rosenthaler<sup>1)</sup> nachweisen, indem man die neutrale wäßrige oder, wenn nötig, weingeistwäßrige Lösung mit einer neutralisierten Lösung von Natriumsulfit versetzt. War bei der Neutralisierung Thymolphthalein verwendet worden, so färbt sich die Flüssigkeit bei allen in obiger Weise reagierenden Stoffen blau.



Die Reaktion trat bei allen von Rosenthaler untersuchten Aldehyden, wie Formaldehyd, Propionaldehyd, Isobutylaldehyd, Capronaldehyd, Benzaldehyd, Zimtaldehyd ein, erfolgte aber auch mit Aceton. Positiv reagierten ferner die reduzierenden Zucker (Glykose, Fruktose, Galaktose, Laktose, Maltose), doch verschwand bei ihnen die Färbung nach einiger Zeit. Auch Indol gab die Reaktion.

Über die Bestimmung des ätherischen Öls im **Baldrian** siehe Seite 9 dieses Berichts.

Über die Bestimmung des ätherischen Öls im **Knoblauch** siehe Seite 32 dieses Berichts.

Über die Bestimmung von **Menthol** im Pfefferminzöl siehe Seite 52 dieses Berichts.

Über die Untersuchung von **Vanillin** und **Vanillinzucker** mit Hilfe der Schmelzpunktmikrobestimmung siehe Seite 68 dieses Berichts.

Über ein Mikroverfahren zum Nachweis von **Aldehyden** und **Ketonen** siehe Seite 69 dieses Berichts.

## Botanisches

Seine Erfahrungen beim Anbau von Gewürzpflanzen gibt F. L. von Richthofen<sup>2)</sup> bekannt. Demnach brachte eine Drillsaat und anschließendes Vereinzeln auf engere Abstände bei Liebstöckel, Melisse, Thymian, Pimpinelle und Salbei gute Krauterträge. Kümmel, der gedrillt wurde, ergab im ersten Erntejahr regelmäßig die höchsten Erträge. Darum pflegte von Richthofen Kümmel stets nach der ersten Ernte umzupflügen.

Die Angabe, daß für den Ölgehalt der meisten Labiaten eine sonnige Lage der Pflanzen am günstigsten ist, konnten E. Schratz und M. Spaning<sup>3)</sup> bestätigen. Sie fanden, daß stark der Sonne ausgesetzte Pfefferminzen mehr ätherisches Öl gaben als Schattenpflanzen. Dabei wurde eine stark ölhaltige, Anthocyan führende Rasse vom Mitcham-Typ am wenigsten, eine kahle, grüne Rasse nach Art der Thüringer Minze am stärksten durch den Standort im Ölgehalt beeinflusst. Vor Jahren hatte bereits

<sup>1)</sup> Pharm. Acta Helvet. 19 (1944), 210. — <sup>2)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 112. — <sup>3)</sup> Die deutsche Heilpflanze 9 (1943), 37.

Henderson z. B. bei Pfefferminzpflanzen sonniger Standorte 0,41 %, bei solchen schattiger und feuchter Standorte nur 0,1 % ätherisches Öl festgestellt. Ebenso hatten Charabot und Laloue bei Lichtverminderung eine Erniedrigung des Ölgehalts von *Mentha* und *Ocimum* gefunden. Andererseits gediehen nach Beobachtungen von Lubimenko und Novikogg Pflanzen von *Ocimum basilicum* am besten auf einem zu 10 % beschatteten Beet. Eine Beschattung von 50 % hemmte zwar das Wachstum deutlich, doch war die Ausbeute an Öl bei Beschattung höher. Bode beobachtete, daß während des Zeitraumes vom 31. Mai bis 31. August Sonnenpflanzen von Salbei etwas mehr Öl als Schattenpflanzen enthielten, und daß von da ab erst eine Umkehrung erfolgte.

Das Auftreten von Blattläusen an Heil- und Gewürzpflanzen hat in den letzten Jahren verschiedentlich einen Umfang angenommen, der zu ernststen Besorgnissen Anlaß gab. So wurden nach E. Mühle<sup>1)</sup> u. a. Dill, Engelwurz, Pfefferminze, Eberraute und Alant in den Jahren 1939 bis 1942 sehr stark von Blattläusen verschiedener Art befallen. Behaarung der Pflanzen stellte keinen Schutz vor Blattlausbefall dar; ebenso wenig schützte hoher Giftgehalt die Drogenpflanzen vor diesem Befall. Dagegen kam der Aussaat- und Erntezeit wahrscheinlich eine größere Bedeutung zu. So wurden auf humösen Böden Anfang Mai 1942 ausgesäte Bestände durch Blattläuse vollkommen vernichtet, während früh ausgesäte und auch früh geerntete Bestände vor dem Schaden bewahrt blieben. In den meisten Fällen wurden die oberirdischen Pflanzenteile von Blattläusen befallen. Von den Bekämpfungsmaßnahmen kommen Atem- und Berührungsgifte in Form von Spritz- und Stäubemitteln in Betracht. Diesen setzt man am besten Schmierseife zu. Die Bekämpfung muß aber sofort bei Beginn des Auftretens der Blattlaus vorgenommen und bald wiederholt werden. Sollen Blattläuse kurz vor der Ernte vernichtet werden, so sind leicht verdunstende Nikotinspritzmittel anzuwenden. Andere Blattlausbekämpfungsmittel lassen sich auch durch nachträgliches Waschen nicht mehr vollkommen von den Pflanzen entfernen und gefährden die Reinheit der Droge.

Zur Bekämpfung von tierischen Holzzerstörern verwendet man nach einem deutschen Patent<sup>2)</sup> Terpene, insbesondere Pinen, d-Carven oder Phellandren oder ein Gemisch von Terpenen. Hiermit werden die Schädlinge im Imaginalstadium angelockt. Dann vernichtet man die Eigelege und Junglarven.

Es gibt, wie J. Zimmermann<sup>3)</sup> ausführt, unter den vorhandenen 300 Pflanzenfamilien nur sechs Familien, in deren Blüten oder Früchten Triterpene enthalten sind. In der Familie der Compositen kennt man fünf Arten, deren Blüten die beiden Epimeren Faradiol und Arnidiol enthalten. Die Myrtaceen-Blüte bzw. -Blütenknospe von *Eugenia caryophyllata* enthält Oleanolsäure. Der Apfel, *Pirus malus*, die Birne, *Pirus communis*, und die Kirsche, *Pirus cerasus*, aus der Familie der Rosaceen enthalten Ursolsäure. Die Preiselbeere, *Vaccinium Vitis-Idaea*, eine Ericaceenfrucht, enthält Ursolsäure. Die Weintraube, *Vitis vinifera*, eine Vitaceenfrucht, enthält Oleanolsäure, und die Cocafrucht von *Erythroxylon novogranatense*, eine Erythroxylaceenfrucht, enthält das Triterpendiol Erythrodiol.

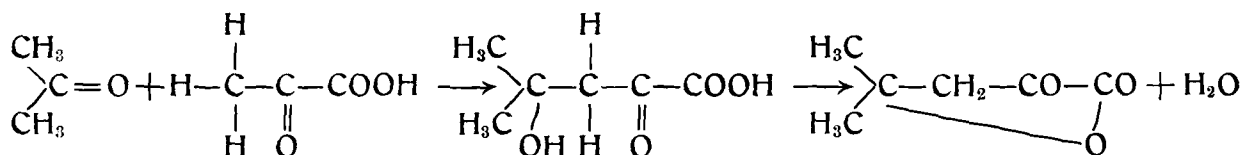
Man hat nun gefunden, daß Triterpendiole stets mit Carotinoiden und Oxytriterpensäuren mit Anthocyanen in Blüten und Früchten zusammen vorkommen. Die Art des Triterpens ist stets charakteristisch für die Pflanzenfamilie. Alle untersuchten Compositenblüten enthalten die gleichen Triterpendiole, alle untersuchten Rosaceenfrüchte die gleiche

<sup>1)</sup> Pharm. Industrie 11 (1944), 352. — <sup>2)</sup> D. R. P. 735845 vom 30. 8. 1941. Nach Chem.-Ztg. (Chem.-Techn. Übersicht) 68 (1944), 47. — <sup>3)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 332.

Oxytriterpensäure (Ursolsäure). Aus Hagebutten konnte ein Triterpendiol isoliert werden, das sich als Betulin erwies. Demnach scheinen Beziehungen zwischen Pigment und funktionellen Gruppen der Triterpene zu bestehen. Wahrscheinlich findet unter dem Einfluß bestimmter Enzyme ein Austausch der Oxydationsstufen zwischen Pigmenten und Triterpenen statt. Ursolsäure konnte aus einer *Crataegus*-Frucht, die das Pigment Anthocyan enthält, gewonnen werden. Faradiol und Arnidiol wurden in den Blüten des Alpenkreuzkrautes (*Senecio alpinus*, *Compositae*), die das Pigment Carotinoid enthält, gefunden.

Nach R. Wilbaux<sup>1)</sup> wechselte der Carotingehalt des Palmöls mit der Jahreszeit. Teilweise ist er wahrscheinlich auch von den individuellen Eigenschaften der Palme abhängig. Durch Licht und Luft wird Carotin schnell oxydiert. Lange Luftwirkung hatte die Bildung von Jonon (Veilchengeruch) zur Folge.

An der Tatsache, daß Isoprenkörpern bei der Entstehung der Terpene eine große Bedeutung zukommt, besteht nach H. Thieß<sup>2)</sup> kein Zweifel. Nur sind die Meinungen darüber geteilt, ob das Isopropen selbst oder eines seiner Derivate die Bausteine darstellen. Bekanntlich läßt sich das Kohlenstoffgerüst der Terpene in gleichartig gebaute Bruchstücke mit fünf Kohlenstoffatomen zerlegen. Diese Bruchstücke haben bei den sauerstofffreien Terpenen die Bruttozusammensetzung  $C_5H_8$  und bestehen aus einem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kohlenstoffkette wie 2-Methylbutadien oder Isopren. Für die schon vor 30 Jahren von Euler aufgestellte Theorie, daß die Aldolkondensation von Aceton mit Acetaldehyd die Grundlage für die Bildung des  $C_5$ -Skeletts ( $\beta$ -Oxyisovaleraldehyd bzw.  $\beta$ -Methylcrotonaldehyd) darstellen, sprechen neue Versuchsergebnisse von Kusin und Newrajewa<sup>3)</sup>. Sie fanden, daß Aceton in Anwesenheit von Glykokoll hierbei mit Acetaldehyd unter Bildung von Methylcrotonaldehyd bereits bei Zimmertemperatur reagierte. Offenbar wirkt Glykokoll hierbei als Katalysator. Da Glykokoll ein Eiweißbaustein ist und auch in der Zelle vorkommen kann, entsprechen die Versuchsbedingungen der Genannten den Verhältnissen der lebenden Zelle. Hesse<sup>4)</sup> nimmt an, daß die Kondensation des Acetons nicht mit Acetaldehyd, sondern mit dessen physiologischer Vorstufe, der Brenztraubensäure, erfolgt. Diese Kondensation ist tatsächlich möglich; allerdings wurde sie noch nicht unter physiologischen Bedingungen durchgeführt. Hesse erhielt bei der Kondensation das Lacton der  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxyisocaproinsäure. Hieraus kann durch Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd Methylcrotonaldehyd entstehen.



Außer der Aldolkondensation kann bei der Biogenese der Terpene auch die Diensynthese eine wichtige Rolle spielen. Sie findet statt, wenn Stoffe mit bestimmten, besonders reaktionsfähigen Doppelbindungen zusammentreffen. Als Bausteine sind ungesättigte Verbindungen mit zwei konjugierten Doppelbindungen, z. B. Isopren (ein Dien) und eine philodiene Komponente, die eine  $C=C$ -Doppelbindung haben muß, notwendig. Die Doppelbindung muß durch die Nachbarschaft negativer Gruppen (Carboxyl-

<sup>1)</sup> Rapport Annuel pour l'Exercice 1938 de l'Institut National pour l'Etude Agronomique du Congo Belge, II. Teil. Brüssel 1939. — <sup>2)</sup> Scientia Pharmaceutica 14 (1943), 5. — <sup>3)</sup> Vgl. Bericht 1942/43, 87. — <sup>4)</sup> Liebigs Annalen 546 (1941), 239.

gruppen, Carbonylgruppen oder einer zweiten Doppelbindung) reaktionsfähig geworden sein. Treffen zwei solche Komponenten in einem Reaktionsgemisch zusammen, so findet unter Aufhebung von Doppelbindungen eine Addition statt, die von der Bildung neuer cyclischer Systeme, meist C<sub>6</sub>-Ringen, begleitet ist. Vielleicht ist diese Reaktion bei der Biogenese von Limonen und  $\alpha$ -Camphoren beteiligt.

Über die Entstehung des **Ascaridols** in der Pflanze siehe Seite 8 dieses Berichts.

Über die Verdoppelung der Zellgröße von *Torulopsis utilis* durch Behandeln mit **Campher** siehe Seite 15 dieses Berichts.

Über den Anbau von **Estragon** siehe Seite 23 dieses Berichts.

Über den Anbau von **Kamille** siehe Seite 30 dieses Berichts.

Über das Glukosid in **Kirschlorbeerblättern** siehe Seite 31 dieses Berichts.

Über den Anbau von **Liebstock** siehe Seite 36 dieses Berichts.

Über den Anbau von **Pfefferminze** siehe Seite 48 dieses Berichts.

Über den Einfluß des Standortes einer Pflanze auf den Gehalt an **ätherischem Öl** siehe Seite 9 und 111 dieses Berichts.

Über das Vorkommen von **Cyclopenten-** und **Cyclopentanverbindungen** in Pflanzenstoffen siehe Seite 58 dieses Berichts.

Über den verschiedenen Geruch von **Quendelpflanzen** siehe Seite 58 dieses Berichts.

## Physiologisches

Man hat öfter versucht, die Gerüche in Klassen einzuteilen. Trotz aller Bemühungen ist aber eine allgemein anerkannte Klassifikation der Gerüche durch Festlegung einiger weniger Hauptqualitäten ähnlich wie beim Geschmack bisher nicht gelungen. Die geometrische Darstellung der Geruchsqualitäten im sog. Geruchsprisma von Henning bezeichnet R. Plank<sup>1)</sup> als wenig glückliche Versuche. Etwas wertvoller sind nach Ansicht von Plank die Arbeiten von Crocker und Henderson<sup>2)</sup>, die alle Gerüche auf 4 Hauptqualitäten zurückführen, nämlich blumig, sauer, brenzlig und caprylig. Durch geeignete Zusammensetzung dieser Qualitäten sollen sich alle bekannten Gerüche festlegen und durch Zahlen darstellen lassen.

Plank gibt zu, daß man sich mit vielen von Crocker und Henderson gefundenen Werten einverstanden erklären kann. Aus dem Verlauf der Geruchsstufen bei den homologen Alkoholen ergibt sich z. B., daß Stoffe mit hohem Molekulargewicht — das Molekulargewicht aller bekannten Riechstoffe liegt zwischen 17 (Ammoniak) und 300 (Terpene) — geruchlos sind. Stoffe mit niederm Molekulargewicht (Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd) wirken allerdings meist auf die dem Geruchsfeld benachbarten Sinne. Das System von Crocker und Henderson besitzt den Vorzug, daß sich die Ergebnisse der einzelnen Beobachter gut wiedergeben lassen.

Nach einer von Dyson aufgestellten Theorie<sup>3)</sup> kommt jedem Geruchstyp eine charakteristische Wellenzahl im Ramanspektrum zu. Diese Theorie hat den Nachteil, daß den einzelnen Ramanfrequenzen keine einfachen Geruchsqualitäten, sondern ganze Klassen komplizierter Riechstoffe zugeordnet werden. Außerdem enthalten die Spektren

<sup>1)</sup> Die Chemie 57 (1944), 154. — <sup>2)</sup> Vgl. Bericht 1938, 173; Bericht 1928, 164. — <sup>3)</sup> Vgl. ebenda 1938, 173.

so viele Linien, daß eine eindeutige Zuordnung von Geruchsqualitäten und Wellenzahl zunächst nicht möglich ist. Man kann hier ebensowenig zu den reinen Qualitäten des Geruchs vordringen, wie bei dem Schema von Crocker und Henderson. So bilden die Gesetzmäßigkeiten, die man über den Zusammenhang zwischen Geruch und chemischer Struktur gefunden hat, ähnlich wie beim Geschmack, nur Regeln mit zahlreichen Ausnahmen.

Die Beziehungen, die zwischen chemischer Konstitution und Geruch von organischen Verbindungen bestehen, suchte R. W. Moncrieff<sup>1)</sup> aufzuklären. Demnach steigt in der homologen Reihe der gesättigten Paraffine, in der die unteren Glieder geruchlos sind, die Geruchsstärke zu einem Höchstmaß (Hexan und Decan) und fällt bei höheren Gliedern wieder ab. Der ungesättigte Charakter der Verbindungen ist nicht primär verantwortlich für den Geruch, er verstärkt ihn aber. Die ersten Glieder der einfachen Alkohole haben einen süßen, alkoholischen Geruch. Die Stärke des Geruchs steigt bis zum Nonylalkohol. Die höheren Alkohole verlieren den Geruch in dem Maße, wie ihre Flüchtigkeit abnimmt. Ungesättigte Verbindungen unter den Alkoholen machen den Geruch herber und stechender. Ein tertiäres Kohlenstoffatom in der Nähe der Hydroxylgruppe bedingt einen campherartigen Geruch. Zwei oder mehrere Hydroxylgruppen haben zur Folge, daß der Stoff geruchlos ist, z. B. beim Glykol und bei den Zuckerarten. Eine Hydroxylgruppe in einer Seitenkette vermindert den Geruch. Die aromatisch-aliphatischen Säuren haben keine starken Gerüche. Während Phenylelessigsäure kräftig honig- und wachsartig riecht, sind Benzoesäure und Zimtsäure geruchlos. Die hydrierten aromatischen Säuren wie Hexahydrobenzoesäure sind durch starke Gerüche ausgezeichnet. Geschmack und Geruch von Früchten und Blumen sind durch starke Ester bedingt. Der Benzolkern gibt den Estern einen schwereren, kräftigeren Geruch. In Aldehyden unterdrückt eine OH-Gruppe den Geruch, dieser wird durch Verätherung der Gruppe wieder hergestellt. Dialdehyde sind geruchlos.

Der Geruchsunterschied von Nitrilen und Isonitrilen ist durch die verschiedene Beanspruchung der Valenzen des Kohlenstoffs bedingt. Bei den schwefelhaltigen Verbindungen sind ebenso wie bei den heterocyclischen Verbindungen sehr große Geruchsunterschiede vorhanden. So findet man in der letztgenannten Klasse neben blumigen Gerüchen, wie bei  $\alpha$ -Amylpyridin, sehr unangenehme Gerüche wie bei Skatol. Bei den makrocyclischen Verbindungen ist der Aufbau des Moleküls mitbestimmend für den Geruch. Unterschiede in dem Aufbau eines kleinen Teils des Moleküls bedingen kleine Änderungen des Geruchs. Häufig zeigen die makrocyclischen Verbindungen moschusähnliche Gerüche. Bei den Jononen ist die Lage und Anzahl der Doppelbindungen in der Seitenkette wichtig.

Ein Beispiel, das die Wirksamkeit eines Riechstoffes und die Empfindlichkeit der menschlichen Geruchsorgane für gewisse Riechstoffe besonders auffallend kennzeichnet, bringt die „Umschau“<sup>2)</sup>. Demnach wird der Geruch von Buttersäure von der menschlichen Nase schon in einer Verdünnung von 6:100 Milliarden wahrgenommen.

Über Geruchsstörungen bei Schädeltraumen berichten Birkmayer und Strotzka<sup>3)</sup>. Einige Monate nach dem Trauma trat plötzlich bei Darreichung eines Reizes ein fauliger Nachgeschmack und eine faulige Geruchsempfindung bei deutlich erhöhter Reizschwelle auf. Durch Cocainisieren der Schleimhaut verschwand die

<sup>1)</sup> Manufact. Chemist. 14 (1943), 60, 130, 174. Nach Chem. Zentralbl. 1943, II, 997; 1944, I, 149. —

<sup>2)</sup> Die Umschau 45 (1941), 270. — <sup>3)</sup> Nervenarzt 1943, 309. Nach Med. Welt 18 (1944), 280.

Empfindung. Nach Injektion von Neo-Salvarsan erschienen zunächst ein tintiger Geschmack und auch ein Geruch nach Tinte. In einem weiteren Rückbildungsstadium kam es zu Geruchsstörungen. Hierbei konnte der Patient wohl einzelne Qualitäten unterscheiden, war aber noch immer durch einen Beigeschmack gestört.

Der Bienenflug wird, wie K. von Frisch<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, durch Duftstoffe gelenkt. Wenn die Bienen eine gute Nahrungsquelle aufgefunden haben, verständigen sie durch Rundtänze auf den Waben ihre Stockgenossen. Diese suchen dann nach dem Blumenduft, den sie am Körper der Tänzerinnen wahrgenommen haben, und gelangen so an die Blüten, von denen die Duftstoffe herrührten. Diese Beobachtung hat man benutzt, um die Bestäubung und somit den Samen- und Honigertrag zu verbessern. Zu dem Zwecke füttert man die Bienen mit geringen Mengen Zuckerwasser, das entweder durch Einlegen von Blüten mit deren Duft gesättigt oder während der Fütterung mit frischen Blüten umgeben wird. Auf diese Weise wurde in Feldversuchen der Beflug mancher Trachtpflanzen und landwirtschaftlich wichtiger Kulturpflanzen um ein Vielfaches erhöht und in einigen Fällen eine erhebliche imkerliche Ertragssteigerung erreicht.

Nach dem Füttern der Bienen im Stock mit Zuckerlösung, die einen Auszug aus Rotklee- oder Kohldistelblüten enthielt oder mit duftenden Blüten umgeben war, stieg der Beflug der Bienen bei Rotklee bis auf das 22fache, bei Kohldisteln weit über das 12fache. Zugleich nahmen Arbeitsintensität und Arbeitszeit zu. Bei schwach oder gar nicht duftenden Blüten erzielte man dadurch einen Beflug, daß man die Bienen mit einer Duftlösung fütterte und die Blüten mit dem gleichen Riechstoff bestäubte. Besteht keine Tracht, dann ist eine Duftlenkung zwecklos. Sie ist auch sehr erschwert, wenn andre reiche Nektarquellen vorhanden sind.

Th. Lochte und H. Brauckhoff<sup>2)</sup> beobachteten eigenartige spiralige Einrollungen von Menschenhaaren unter dem Einfluß von Wasser, Terpentinöl, Xylol, Terpenen und Campher.

Über den Geschmack von synthetischem und natürlichem **Menthol** siehe Seite 41 dieses Berichts.

## Pharmakologisches

Auf die Bedeutung der Würzkräuter für die menschliche Gesundheit weist K. Kötschau<sup>3)</sup> hin. Sie dienen nicht allein zur Geschmacksverbesserung beim Kochen, sondern üben auch gleichzeitig auf den gesamten Stoffwechsel und die Organe des menschlichen Körpers einen Einfluß aus. Einseitig und in zu großen Mengen verwendet, können die Gewürzkräuter Schaden stiften. So ist bei Petersilie, Wacholderbeeren und Senf Vorsicht geboten, wenn eine schwache Nierenfunktion vorliegt. Gegen Thymian sind manche Menschen, besonders Basedowkranke, sehr empfindlich. Schnittlauch wirkt blutbildend, magenstärkend und harntreibend. Kümmel ist ein Magenkräftigungsmittel, das Darmspasmen beseitigt. Ähnlich wirken Fenchel und Anis, die auch auf die Atemwege einen günstigen Einfluß haben. Das gleiche gilt von dem ätherischen Öl des Dills. Lavendel ist ein mildes Beruhigungsmittel für Nervöse und Aufgeregte und wirkt auch harn- und blähungtreibend. Ähnlich wirkt Rosmarin. Das ätherische Öl des Majorans ist ein Nervenberuhigungsmittel und hat günstige Wirkungen bei Krampf-

<sup>1)</sup> Die Chemie 56 (1943), 153, 324. — <sup>2)</sup> Kolloid-Ztg. 107 (1944), 135. Nach Chem. Zentralbl. 1945, 47. —

<sup>3)</sup> Nachr. Reichsverb. d. Heil-, Duft- u. Gewürzpflanzenanb. 9 (1943), Nr. 92, S. 7.

husten, Magenschwäche und Blähungen. Basilikum hat magenberuhigende und die Nierenausscheidung fördernde Wirkung. Thymianöl wirkt gährungs- und fäulniswidrig, ferner beruhigend auf Herz und Magen und auf die Atemwege. Melissenöl wirkt belebend auf Gehirn, Herz, Magen und Darm. Salbeiöl wirkt lindernd bei Entzündungen der Mundhöhle und des Rachens. Salbeiöl vermindert auch die Schweißausbrüche der Lungenkranken. Ysop regelt die Schweißabsonderung und wirkt auf die Atemwege. Bibernell beeinflußt die Schleimhäute des Magens, des Magen-Darmkanals und der Atemwege. Liebstöckel beseitigt schlechte Nierenfunktion.

Untersuchungen über die bakterientötende Wirkung wäßriger Lösungen von Riechstoffen und ätherischen Ölen hat Fr. De Potter<sup>1)</sup> angestellt. Er unterwarf Staphylokokken, Thyphusbazillen, Kolibazillen und eine Sporenkultur von *Bacillus subtilis* bei Zimmertemperatur und bei 37° der Einwirkung von 5%igen wäßrigen (?) Lösungen von Geraniol, Borneol und Cypressenöl. Bei 37° wurden Staphylokokken in 1 bis 2 Stunden, Typhusbazillen und Kolibazillen in 20 bis 30 Minuten abgetötet. Bei Zimmertemperatur trat Keimfreiheit auf bei Staphylokokken nach 3 bis 4 Stunden und bei andern Bakterienarten nach 30 bis 60 Minuten. Die isotonischen Lösungen der flüchtigen Öle hatten bei subkutaner Injektion an Meerschweinchen, Kaninchen und Menschen keine lokalen Schädigungen zur Folge. Auch intravenöse Injektion (10 ccm) bewirkte bei Menschen und Kaninchen keine toxischen Erscheinungen.

Die antiseptische Wirkung ätherischer Öle war bereits im Altertum, z. B. den Ägyptern 5000 v. Chr. bekannt. Ägyptische Mumien, die mit aromatischen Harzen und ätherischen Ölen konserviert waren, haben sich, wie A. Azaloux<sup>2)</sup> mitteilt, von dieser Zeit bis heute erhalten. Nach Hunter kann man Leichname konservieren und ihnen das Aussehen von Mumien geben, indem man in die Adern eine Lösung von venezianischem Terpentin in Lavendel-, Rosmarin-, Kamillen- und Terpentinöl einspritzt. In neuerer Zeit hat Angus Smith (Edinburg 1869) als einer der Ersten Untersuchungen über die keimtötende Wirkung von Zimt-, Thymian-, Orangen-, Bergamott-, Citronen- und Anisöl angestellt. Robert Koch stellte 1881 fest, daß Senföl und Pfefferminzöl, letzteres noch in einer Verdünnung von 1:300 000 (?), Keime von Rauschbrandbakterien tötet. Nach Chamberland waren besonders wirksam gegen diese Bakterien auch die Dämpfe von Cassiaöl, Ceylon-Zimtöl, Angelicaöl, Origanumöl und Geraniumöl. In Lösung dagegen wirkten am besten Origanum-, Sandelholz-, Cassia-, Nelken- und Thymianöl. Den indischen Cholerabazillus tötete nach Ducamp<sup>3)</sup> (1894) Knoblauchöl, in zweiter Linie kamen Senföl, Origanumöl, Cassiaöl und Ceylon-Zimtöl, dagegen war Sandelholzöl weniger wirksam. Nach Martindale ist die keimtötende Wirkung von Geraniol und Citronellol größer als die der ätherischen Öle, die diese Stoffe enthalten. Cavel<sup>4)</sup> untersuchte 1918 die antiseptische Wirkung einiger ätherischer Öle auf Bakterien, die in Fleischbrühe gezüchtet worden waren. Zur Entkeimung von 1000 g infizierter Fleischbrühe genügten Mengen von 0,7 g Thymianöl, 1 g Origanumöl, 1,7 g Cassiaöl, 1,8 g Rosenöl, 2 g Nelkenöl, 2,25 g Eucalyptusöl, 2,5 g Pfefferminzöl, 2,5 g Geraniumöl, 4 g Ceylon-Zimtöl, 4,3 g Rosmarinöl, 6,4 g Fenchelöl, 7 g Citronellöl, 8,6 g Terpentinöl, 15 g Patchouliöl.

Von den Bestandteilen der ätherischen Öle haben vor allem Aldehyde und Phenole stärkere antiseptische Wirkung. Nach Gardener und Caselli wirkten bei Verwendung

<sup>1)</sup> Compt. rend. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131 (1939), 158. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 875.

— <sup>2)</sup> L'01 24. Indications Thérapeutiques. Grasse 1943. Nach freundlichst zugesandtem Sonderabdruck. —

<sup>3)</sup> M. Ducamp, Compt. rend. Soc. Biol. 46 (1894), 502. — <sup>4)</sup> L. Cavel, Compt. rend. 166 (1918), 827.



von gleichen Stoffmengen Carvacrol nach 6 Minuten, Thymol nach 30 bis 60 Stunden tötend auf Staphylokokken<sup>1)</sup>).

Eine von Azaloux als besonders keimtötend befundene Mischung, das sog. „Ol 24“, setzt sich zusammen aus 1 Teil Carvacrol, 2 Teilen terpeninfreiem Citronenöl und 5 Teilen Lavendelöl<sup>2)</sup>).

Vergleichende Untersuchungen, die G. Bucciardi<sup>3)</sup> über die Giftigkeit von Glykolen an Ratten und Kaninchen durchführte, ergaben, daß Propylen- und Äthylenglykol sehr wenig giftig, Diäthylenglykol und besonders Äthylester des Äthylenglykols aber sehr giftig wirken. Nach intravenöser Injektion der Glykole kam es zu einem plötzlichen Abfall des arteriellen Druckes, der aber nach 1 bis 2 Minuten zu normalen Werten zurückkehrte. Eine ähnliche Wirkung wurde auch bei intramuskulärer Injektion von Propylen- und Äthylenglykol in besonders großen Dosen beobachtet. Bei länger anhaltender Verabreichung von Äthylenglykol trat bei Kaninchen und Hunden Oxalurie auf. Bei einer Konzentration von über 17 % im Blut wirkt Äthylenglykol hämolytisch. Gegen die Verwendung von Äthyl- und Propylenglykol als Lösungsmittel für Arzneien zu intramuskulärer Injektion beim Menschen in Dosen von 2 bis 3 ccm sollen keine Bedenken bestehen.

Propylenglykol eignet sich, wie J. Rae<sup>4)</sup> mitteilt, zur Herstellung von Auszügen aus Beeren und Kräutern. Die Auszüge sollen wie die frische Pflanze schmecken und riechen. Ob sich diese Auszüge als Gewürze oder für Limonadenessenzen eignen, wird von dem Ausfall der Prüfung des Lösungsmittels auf Giftigkeit abhängen. Unseres Wissens ist bis jetzt bekannt, daß Propylenglykol, in sehr großen Mengen innerlich genommen, für den menschlichen Organismus schädlich sein kann.

Fabrikmäßig und mit der Hand hergestellte Pillen, die ätherische Öle enthalten, untersuchte D. H. O. Gemmel<sup>5)</sup>. Die Fabrikzeugnisse wiesen einen geringeren Gehalt an ätherischem Öl auf als die mit der Hand hergestellten. Auch dragierte Pillen waren unterwertig, da beim Erwärmen im Kessel größere Mengen ätherischen Öls verloren gehen.

Über die keimtötende Wirkung des **Anemonins** siehe Seite 5 dieses Berichts.

Über die pharmakologische Wirkung des **Apiols** siehe Seite 7 dieses Berichts.

Über die hautreizende Wirkung des **Arnicaöls** siehe Seite 7 dieses Berichts.

Über die medizinische Wirkung des **Benzylbenzoats** und des natürlichen **Perubalsams** siehe Seite 10 dieses Berichts.

Über die pharmakologische Wirkung des **Borneols** siehe Seite 12 dieses Berichts.

Über die pharmakologische Wirkung des **Camphers** siehe Seite 15 dieses Berichts.

Über die pharmakologische Wirkung von **Cumarin** und **Cumarinderivaten** siehe Seite 20 dieses Berichts.

Über die Heilung von Verbrennungen durch **Eucalyptusölsalbe** siehe Seite 24 dieses Berichts.

<sup>1)</sup> Porcher-Pimpard, Contribution à l'étude du pouvoir antiseptique des essences végétales. Thèse pharm. Toulouse 1942. — <sup>2)</sup> Vgl. Seite 15 dieses Berichts. — <sup>3)</sup> Arch. Ital. Sci. farmacol. 8 (1939), 1. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 560. — <sup>4)</sup> Pharm. Journ. 150 (1943), 221. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 299. — <sup>5)</sup> Ebenda 146 (1941), 207. Nach Chem. Zentralbl. 1944, I. 1110.

Über **Fenchelöl** als Mittel gegen Kleiderläuse siehe Seite 25 dieses Berichts.

Über die Giftigkeit von **Isovaleraldehyddämpfen** siehe Seite 30 dieses Berichts.

Über die medizinische Wirkung des **Melissenöls** siehe Seite 40 dieses Berichts.

Über Vergiftungen durch **Pfefferminzöl** im Kleinkindesalter siehe Seite 53 dieses Berichts.

Über die Reizwirkung des **Senföls** siehe Seite 61 dieses Berichts.

Über die keimtötende Wirkung der **p-Sorbinsäure** siehe Seite 70 dieses Berichts.

Über die wachstumshemmende Wirkung des **Sparassols** siehe Seite 21 dieses Berichts.

Über die medizinische Wirkung des **Terpentinöls** siehe Seite 66 dieses Berichts.

Über die Giftigkeit des **Thujons** siehe Seite 66 dieses Berichts.

Über die medizinische Wirkung von **Zimtsäure** und **Zimtsäurederivaten** siehe Seite 71 dieses Berichts.

## Verschiedenes

Über die Isolierung ätherischer Öle, die in wäßrigen Destillaten gelöst sind, machte Y. R. Naves<sup>1)</sup> einige Angaben. Sind in Wasser lösliche Bestandteile wie Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol usw. vorhanden, so muß die Isolierung unter bestimmten Bedingungen nach Versetzen der Wässer mit Kochsalz erfolgen. Es ist nicht empfehlenswert, benzylalkoholhaltige ätherische Öle mit Pentan auszuziehen, dagegen empfiehlt sich hierfür eine Mischung von Pentan und Äther.

Einer Arbeit von N. Schniderschitsch<sup>2)</sup> über Aufgüsse aus Drogen mit ätherischen Ölen entnehmen wir folgendes: Bei Infusen aus Drogen mit ätherischen Ölen scheint der Verlauf der Extraktion von der Lage der Ölzellen abhängig zu sein. Während bei Aufgüssen von Salbeiblättern beim Stehenlassen keine Erhöhung des Gehalts an ätherischem Öl erfolgte, konnte eine geringe Erhöhung dieses Gehalts beim Aufguß aus Kalmuswurzeln nach der ersten halben Stunde noch festgestellt werden. Das Dekokt gab mengenmäßig bessere Ausbeuten an ätherischem Öl als das Infus. Bei den Auszügen aus Salbeiblättern stellte der Verfasser in 100 g Auszug etwa 0,02 % ätherisches Öl fest. Bei den Auszügen aus grob zerschnittenem Kalmus waren in 100 g Auszug beim Infus etwa 0,016 g, beim Dekokt etwa 0,022 g ätherisches Öl enthalten.

Es ist bekannt, daß sich die Vergärung vieler Pflanzen auf Geruch und Geschmack günstig auswirkt. Durch den Gärvorgang verlieren nach F. Eichholtz<sup>3)</sup> Pflanzen wie Farnkraut, Rainfarn, Ampferarten, Giersch und viele andere ihren schlechten Geschmack und Geruch. Vor der Vergärung werden diese Pflanzen von vielen Tieren abgelehnt, dagegen nach der Vergärung gern gefressen. Andererseits bleiben bestimmte wertvolle Geruchs- und Geschmacksstoffe während der Gärung erhalten, so Bitterstoffe in Schafgarbe und Löwenzahn, ätherische Öle in Rainfarn und Himbeerblättern. Von Alkaloiden bleibt das Atropin der Tollkirsche während der Gärung unzersetzt. In manchen Pflanzen, die ätherische Öle enthalten, wird die milchsäure Gärung trotz günstiger Gärbedingung unterdrückt. Eichholtz erhielt durch

<sup>1)</sup> Helvet. chim. acta 27 (1944), 1103. — <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 281 (1943), 294. — <sup>3)</sup> Pharm. Industrie 10 (1943), 269.

Vergärung von Löwenzahn- und Schafgarbenblättern in beiden Fällen einwandfreie haltbare Erzeugnisse. Indessen war der Milchsäuregehalt des Gärproduktes aus Schafgarbe trotz größerer Mengen vergärbaren Zuckers viel geringer als der des Löwenzahns. Offensichtlich hatte das ätherische Öl der Schafgarbe die bakterielle Flora beeinflusst, so daß beim Gärvorgang statt Milchsäure hauptsächlich flüchtige Säuren entstanden. Andere Heilpflanzen wie Rainfarn und Waldrebe zeigten dagegen nach der Silierung nicht die geringste Hemmung des Gärvorgangs. Bei allen übrigen untersuchten Heilkräutern war es auch bei Befolgung der obigen Arbeitsweise weniger leicht, Fäulnis und Schimmelbildung zu vermeiden.

Für die Güte des Kornbranntweins und des Doppelkorns ist nach K. Ebach<sup>1)</sup> das Aroma bzw. der Gehalt an Estern ausschlaggebend. Bei der Destillation und Gewinnung des Rohbranntweins müssen darum höhere Alkohole und Säuren im richtigen Verhältnis zueinander stehen, um eine günstige Esterbildung zu gewährleisten. Während ein wesentlicher Teil der Ester bei der Gärung entsteht, wird die Esterbildung beim Lagern des Destillats, der sog. Alterung, am besten in Holzfässern weiter ausgebaut. Die sog. künstliche Alterung durch Ozon oder Sauerstoff „*in statu nascendi*“ dagegen beruht hauptsächlich auf einer Oxydation der höheren Alkohole zu Aldehyden bzw. Säuren. Hierbei geht der fuselige Charakter verloren. Nach Versuchen von Bellet beruht jedoch das Altern weniger auf einer Oxydation der höheren Alkohole als vielmehr auf einer Umbildung von Estern höherer Alkohole in solche niederer Alkohole. An die Stelle des Fuselöls, das im heutigen Kornbranntwein nicht enthalten ist, treten leicht flüchtige, duftige Aromaträger. Bei der Bewertung des Kornbranntweins spielen die Geruchs-, Geschmacks- und Ausgiebigkeitsprüfungen der einzelnen Fraktionen eine große Rolle. Das Fehlen wichtiger Aromastoffe, z. B. infolge zu hoher Rektifikationstemperatur des Korns, ist stets ein Grund zur Beanstandung.

Einen Aufsatz über seltene ätherische Öle und ihre Verwendung in der Parfümerie hat H. M. Dumont<sup>2)</sup> veröffentlicht. Beschrieben werden Herkunft, Eigenschaften, Kennzahlen und Verwendungsmöglichkeiten von *Helichrysum*-, *Hinoki*-, *Hoslundia*-, *Kafa*- (*Gossypium*?), *Liatris*-, Liebstock-, Kuromoji-, Magnolien-, Majoran- und Johannisbeerölen (schwarze Johannisbeere).

Über die Wirkung von Citronellöl auf Insekteneier siehe Seite 18 dieses Berichts.

Über den Ertrag der weißen Rose an Hagebutten und Vitamin C siehe Seite 59 dieses Berichts.

Über die Verwendung von Allylsenföl als Schädlingsbekämpfungsmittel siehe Seite 62 dieses Berichts.

---

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 68 (1944), 155. — <sup>2)</sup> Soap, Perfumery and Cosmetics 14 (1941), 46. Nach Chem. Zentralbl. 1945, I. 350.

# Register

<b>Aceton</b> , Kondensation mit Brenztraubensäure (Hesse) . . . . .	113
Acetylierung, beschleunigte (Naves) . . . . .	110
Agrumenanbau in Ägypten . . . . .	21
Aldehyde, Mikroverfahren zum Nachweis (Opfer-Schaum) . . . . .	69, 110
„ Nachweis (Rosenthaler) . . . . .	111
Aldolkondensation bei der Biogenese der Terpene (Thieß) . . . . .	113
Aleuritinsäure zur Gewinnung von Zibeton (Hunsdiecker) . . . . .	71
Alkohole, Bestimmung tertiärer mit Natriumamid (Palfray, Sabetay u. Garry) . . . . .	110
„ stereoisomere, isocyclische, Konfigurationsermittlung (Treibs) . . . . .	109
„ tertiäre, Bestimmung (Sabetay) . . . . .	110
Allylsenföls als Heilmittel (Netolitzky) . . . . .	61
„ „ Schädlingsbekämpfungsmittel . . . . .	62
„ hindert Ascorbinsäureoxydation (Bach) . . . . .	61
Ambra, Handelsnotizen (Arndt) . . . . .	5
Ameisensäure im Geraniumöl (Dodge) . . . . .	27
André u. Kogane-Charles, Crotonylsenföls im Kolza-Samen . . . . .	19
Androstenole aus Schweinetestextrakten (Prelog u. Ruzicka) . . . . .	5
Anemonin, keimtötende Wirkung (G. Schmidt) . . . . .	5
Anethol, Autoxydation (Schulz u. Treibs) . . . . .	5, 74
Angelica, Anbau im Erzgebirge (Weiß) . . . . .	6
<i>Aniba rosaeodora</i> aus Surinam (Gonggrijp) . . . . .	38
„ „ var. <i>amazonica</i> (van de Koppel) . . . . .	38
Anthranilsäureester-Verbindungen in Lichtschutzmitteln, Patent . . . . .	6
Apfelwache, Aromastoffe (Villforth) . . . . .	6
Apiol, Pharmakologisches (Marri) . . . . .	7
Arndt, Handelsnotizen über Ambra . . . . .	5
„ „ „ Castoreum . . . . .	16
„ „ „ Moschus . . . . .	42
„ Weltproduktion von Zibet . . . . .	70
Arnicaöl, Wirkung auf die Haut (von Czetsch-Lindenwald) . . . . .	7
Arnidiol in <i>Senecio alpinus</i> (Zimmermann) . . . . .	113
Arnold, Synthese des Azulens . . . . .	8
Aroma des Kornbranntweines und Estergehalt (Ebach) . . . . .	120
Aromatische Heilkräuter, Gewinnung in Kroatien (Tiefensee) . . . . .	101
„ Pflanzen, Anbau in Westindien . . . . .	106
„ „ Ausfuhr aus Jugoslawien (Hamperl) . . . . .	101
„ „ Gewinnung in Bulgarien . . . . .	101
Arrillaga, Kaffeeblütenöl . . . . .	30
<i>Artemisia Redowskyi</i> (Tiefensee) . . . . .	23
Artemisiaketon und Derivate (Colonge u. Dumont) . . . . .	7
Ascaridol, Entstehung in der Pflanze (Schenck u. Ziegler) . . . . .	8

Ascorbinsäureoxydation, Hinderung durch Allylsenfö1 (Bach) . . . . .	61
Atektion im Tabaksamenöl (Wenusch) . . . . .	62
Ätherische Öle, antiseptische Wirkung (Azaloux) . . . . .	117
"    "    Aufgüsse aus Drogen (Schniderschitsch) . . . . .	119
"    "    Ausfuhr aus Bulgarien . . . . .	101
"    "    "    "    den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	103
"    "    "    "    Deutschland nach Südamerika . . . . .	97
"    "    "    "    Frankreich nach Latein-Amerika . . . . .	98
"    "    "    "    Jugoslawien . . . . .	100
"    "    bakterientötende Wirkung (De Potter) . . . . .	117
"    "    Bestimmung in Pflanzenstoffen (Bauer u. Pohloudek) . . . . .	109
"    "    Einfuhr nach Belgien . . . . .	100
"    "    "    "    Bulgarien . . . . .	101
"    "    "    "    den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	104
"    "    "    "    der Türkei . . . . .	101
"    "    "    "    Jugoslawien . . . . .	100
"    "    "    "    Neuseeland . . . . .	108
"    "    "    "    Nicaragua . . . . .	106
"    "    "    "    Salvador . . . . .	106
"    "    "    "    Schweden . . . . .	102
"    "    "    "    und Ausfuhr aus Norwegen . . . . .	102
"    "    "    "    Ungarn . . . . .	100
"    "    "    "    Venezuela . . . . .	106
"    "    Einwirkung von Jod (Berger) . . . . .	109
"    "    Erzeugung in Spanien . . . . .	98
"    "    Isolierung aus wäßrigen Destillaten (Naves) . . . . .	119
"    "    Jod- und Bromzahlen (Kedvessy) . . . . .	109
"    "    seltene, und Verwendung in der Parfümerie (Dumont) . . . . .	120
"    "    und Riechstoffe, Ausfuhr aus und Einfuhr nach Frankreich . . . . .	98
Ätherisches Öl, Einfluß der Pflanze (Schratz u. Spaning) . . . . .	52
"    "    in Pillen (Gemmel) . . . . .	118
Äthylvanillin, Untersuchung mit Mikroschmelzpunktapparat (Opfer-Schaum u. Piristi) . . . . .	69
Aulin-Erdtmann, Konstitution von Dehydro-diisoeugenol . . . . .	25
Autoxydation aromatisch-olefinischer Verbindungen (Schulz u. Treibs) . . . . .	109
Azaloux, antiseptische Wirkung ätherischer Öle . . . . .	117
"    keimtötende Wirkung des Carvacrols . . . . .	15
"    Ol 24 . . . . .	117
Azulene (Plattner u. Roniger) . . . . .	8
"    im Cedernholzöl (Naves u. Mitarbeiter) . . . . .	16
"    und Lichtabsorption (Wagner-Jauregg u. Hippchen) . . . . .	8
Azulensynthese (Arnold) . . . . .	8
<b>B</b> ach, Hinderung der Ascorbinsäureoxydation durch Allylsenfö1 . . . . .	61
Baldrian, Anbau in der Sowjet-Union (Maizite) . . . . .	9
"    Bestimmung des ätherischen Öls (Kiß) . . . . .	9
"    Ölgehalt (Bauer) . . . . .	9
Baldriansorten, Ölgehalt (Heeger) . . . . .	9
Basilikum, Schatten- und Sonnenpflanzen und Ölgehalt (Schratz u. Spaning) . . . . .	9

Bauer, Anbau von Coriander in Deutschland . . . . .	18
„ Anbauggebiete der Pfefferminze in Deutschland . . . . .	48
„ „ des Majorans . . . . .	39
„ Ausbeute des Kümmels an Öl und Witterungsbedingungen . . . . .	32
„ Gehalt des Baldrians an Öl . . . . .	9
„ u. Pohloudek, Bestimmung des ätherischen Öls in Pflanzenstoffen . . . . .	109
Belgien, Statistisches . . . . .	100
Bénézet, Untersuchung des Öls von <i>Lavandula delphinensis</i> . . . . .	34
„ u. Brun, Auszüge aus Sternanisfrüchten . . . . .	62
Benneville u. Connor, Hydrierung des Cumarins . . . . .	20
Benzaldehyd, Benzylthiuroniumsalz (v. Wacek u. Kratzl) . . . . .	10
Benzylbenzoat, Bestimmung in ätherischen Ölen (Naves) . . . . .	10
„ gegen Hautkrankheiten (Percifal) . . . . .	11
„ „ Krätze (King) . . . . .	11
„ „ Scabies (Graham) . . . . .	11
„ medizinische Wirkung (Postel) . . . . .	10
Benzylesterbestimmung in ätherischen Ölen (Naves) : . . . . .	72
Bergamonz gegen Scabies (Maimone) . . . . .	22
Bergamottöl, Nachweis von Citral (Sabetay u. Trabaud) . . . . .	21
Berger, Einwirkung von Jod auf ätherische Öle . . . . .	109
Bert, Gewinnung von p-Cuminaldehyd . . . . .	20
Bienenflug, Lenkung durch Duftstoffe (v. Frisch) . . . . .	116
Birkenteeröl, Pyrolysenprodukte des Betulins (Ruzicka u. Mitarbeiter) . . . . .	11
„ Untersuchung (Winkler) . . . . .	11
Birkmayer u. Strotzka, Geruchsstörungen bei Schädeltraumen . . . . .	115
Bittermandelwasser mit Höchstgehalt an Cyanwasserstoff (Némedy) . . . . .	12
Bohnsack, Citralgehalt von Citronenölen . . . . .	22
„ Untersuchung des Java-Citronellöls . . . . .	17
„ „ von Citronenöl . . . . .	22
Borneol im Stubbenterpentinöl (Maizite) . . . . .	64
„ medizinische Wirkung (Wagreich) . . . . .	12
von Brandenstein, Anbau der Pfefferminze . . . . .	48, 49
Braun, medizinische Wirkung des Melissengeistes . . . . .	40
Breitwieser, Öl von <i>Lippia dulcis</i> . . . . .	38
Brieskorn, Salbei und Salbeiöl . . . . .	61
Briggs, Öl von <i>Macropiper excelsum</i> . . . . .	38
Brignall, Bestimmung von Menthol im Pfefferminzöl . . . . .	52
Britisch-Indien, Ausfuhr von ätherischen Ölen . . . . .	107
Brjussova, Halogenierung von Fenchon . . . . .	26
„ u. Ogorodnikova, Darstellung von Oenanthsäureheptylester . . . . .	45
$\beta$ -Bromcampher (Komppa) . . . . .	14
Bucciardi, Giftigkeit der Glykole . . . . .	118
Buccoblätter, Ausfuhr aus Südafrika . . . . .	12
Bulgarien, Anbau aromatischer Pflanzen . . . . .	101
„ Statistisches . . . . .	101
Burschkies u. Scholten, Cinnamoylverbindungen gegen Rattenlepra . . . . .	71
„ Zimtsäureester ungeeignet zur Behandlung von Tuberkulose . . . . .	72
Buttersäure, Geruch . . . . .	115
Butylalkohol, sekundärer im Cognacöl (Durodie u. Roelens) . . . . .	18

<b>Cadinen</b> im Holzterpentinöl (Maizite) . . . . .	65
„ Konstitutionsformel (Campell u. Soffer). . . . .	12
<b>Caesar</b> , Anbau der Pfefferminze . . . . .	48
<b>Cajeputöl</b> , Ausfuhr aus Niederländisch-Indien . . . . .	12
<i>Calendula officinalis</i> , Wirkung des Öls (Süßenguth) . . . . .	12
<b>Campell u. Soffer</b> , Konstitution des Cadinens . . . . .	12
<b>Camphen</b> im Holzterpentinöl (Maizite) . . . . .	65
<b>Camphencarbonsäuren</b> , isomere (Vavon u. Rivière) . . . . .	13
<b>Camphenderivate</b> , Umlagerung (Ritter u. Vlases jr.) . . . . .	13
<b>Campher</b> , Handelsnotizen . . . . .	13
„ medizinische Wirkung der d- und l-Formen (Mescherskaya u. Steinberg) . . . . .	15
„ Oxydation mit Selendioxyd (Vène) . . . . .	14
„ Verdoppelung der Zellgröße von <i>Torulopsis utilis</i> (Thaysen u. Morris) . . . . .	15
<b>Camphergehalt</b> des Öls von <i>Ocimum kilimandscharicum</i> . . . . .	45
<b>Campheröl</b> , Gewinnung in Japan . . . . .	108
„ Handelsnotizen . . . . .	13
<b>Campherreaktion</b> von Bohrisch (Pavolini) . . . . .	14
<b>Cardamomen</b> , Weltausfuhr . . . . .	15
$\Delta^3$ - und $\Delta^4$ -Caren im Holzterpentinöl aus Rußland (Maizite) . . . . .	64
<b>Carvacrol</b> im Liebstocköl (Naves) . . . . .	37
„ keimtötende Wirkung (Azaloux) . . . . .	15, 118
<b>Caryophyllen</b> , Anlagerung von Maleinsäure (Plattner u. Werner) . . . . .	15
<b>Casparis u. Manella</b> , Cumarine in den Früchten von <i>Petroselinum sativum</i> . . . . .	19
<b>Castoreum</b> , Handelsnotizen (Arndt) . . . . .	16
<b>Cedernblätteröl</b> , Untersuchung (Ruzicka, Schinz u. Müller) . . . . .	17
<b>Cedernholzöl</b> , Azulene im (Naves u. Mitarbeiter) . . . . .	16
<b>Cedren</b> , Abbauprodukte (Plattner u. Kläui) . . . . .	16
„ „ (Treibs) . . . . .	16
$\alpha$ -Cedren, Konstitution (Naves) . . . . .	16
<b>Cerny</b> , Bestimmung des Cumarins in Pflanzen . . . . .	20
<b>Ceylon</b> , Ausfuhr von ätherischen Ölen . . . . .	107
<i>Chenopodium ambrosioides</i> var. <i>anthelminticum</i> , Anbau in der Schweiz (Schmotkin u. Schmied) . . . . .	70
<b>Chiris</b> , Ölgehalt von <i>Lavandula delphinensis</i> . . . . .	34
<b>Chrysantol</b> gegen Kümmelmotten . . . . .	33
<b>Cinnamoylverbindungen</b> gegen Rattenlepra (Burschkies u. Scholten) . . . . .	71
<b>Citral</b> im Bergamottöl (Sabetay u. Traubaud) . . . . .	21
„ „ Öl von <i>Lavandula delphinensis</i> (Bénézet) . . . . .	34
<b>Citronellgras</b> , Anbau in Guatemala . . . . .	106
<b>d-Citronellol</b> im Citronenöl (Bohnsack) . . . . .	22
„ „ Lavendelöl (Seidel) . . . . .	35
<b>Citronellöl</b> , Ceylon, Handelsnotizen . . . . .	17
„ Java, Untersuchung (Bohnsack) . . . . .	17
„ „ Wirkung auf Insekteneier . . . . .	18
<b>Citronen</b> , Anbau in Spanien (Papaicet) . . . . .	21
<b>Citronenöl</b> , Ausfuhr aus Italien . . . . .	22
„ Untersuchung (Bohnsack) . . . . .	22
<b>Citronenöle</b> , Citralgehalt (Bohnsack). . . . .	22
<b>Cognacöl</b> , sekundärer Butylalkohol im (Durodie u. Roelens) . . . . .	18

Cognac-Weindestillat, Methylalkohol im (Ebach) . . . . .	18
Colonge u. Dumont, Artemisiaketon . . . . .	7
Coriander, Anbau in Deutschland (Bauer). . . . .	18
Corianderöl, Geruch (Scofield). . . . .	19
Crabalona, Octen-1-ol-(3) im Lavendelöl . . . . .	35
Creighton, Vanillin aus Weißtannenholz . . . . .	68
Crotonylsenföl in Kolza-Samen (André u. Kogane-Charles) . . . . .	19
Cubeben, Ausfuhr aus Niederländisch-Indien . . . . .	19
Cumarin, Bestimmung in Pflanzen (Cerny) . . . . .	20
„ Hydrierung (Benneville u. Connor) . . . . .	19
„ im Liebstocköl (Naves) . . . . .	37
„ „ Maulbeerbaum und in der Schwarzwurzel (Funck) . . . . .	19
Cumarinderivate, Pharmakologisches (Lehmann) . . . . .	20
Cumarine in den Früchten von <i>Petroselinum sativum</i> (Casparis u. Manella) . . . . .	19
„ Ringschlüsse (Späth). . . . .	20
p-Cuminaldehyd, Gewinnung (Bert) . . . . .	20
Cuminalkohol im Lavendelöl (Seidel, Schinz u. Müller). . . . .	35
Cyclopentenverbindungen in Pflanzenstoffen . . . . .	58
von Czetsch-Lindenwald, Wirkung von Arnicaöl auf die Haut . . . . .	7
<b>D</b> avies u. Hodgson, Oxydation von Isoeugenol zu Vanillin . . . . .	29
Dedinszky, Zimtaldehyd ungeeignet als Zimtersatz . . . . .	71
Dehydro-diisoeugenol, Konstitution (Aulin-Erdtmann) . . . . .	25
Delépine, Gewinnung von l-Oxypinocamphon aus d-Pinen . . . . .	55
Deutschland, Statistisches . . . . .	97
Diensynthese bei der Biogenese der Terpene (Thieß) . . . . .	113
Dihydrojasmonlacton (Ruzicka). . . . .	28
Di-isohomogenol (Müller u. Horvath) . . . . .	25
Diisopren aus Isopren (Wagner-Jauregg) . . . . .	30
Dimethylvinylcarbinol, Überführung in Terpenalkohole (Favorsky u. Lébédéva) . . . . .	30
Dipenten, Übergang in $\alpha$ -Terpinen (Rudakow) . . . . .	20
Dodge, Ameisensäure im Geraniumöl . . . . .	27
Duftstoffe, Lenkung des Bienenflugs (v. Frisch). . . . .	116
Dumont, Verwendung seltener ätherischer Öle in der Parfümerie . . . . .	120
Dupont, Einwirkung von aktivierten Erden auf $\alpha$ -Pinen . . . . .	54
Durodie u. Roelens, sekundärer Butylalkohol im Cognacöl . . . . .	18
Duveen u. Kenyon, totale und partielle asymmetrische Synthese . . . . .	108
<b>E</b> bach, Aroma des Kornbranntweines und Gehalt an Estern . . . . .	120
„ Methylalkohol im Cognac-Weindestillat . . . . .	18
Eichenflechte, Extrakt (Kopp) . . . . .	20
Eichenmoos, ungarisches (Sulyok). . . . .	21
Eichholtz, Geruch und Geschmack vergorener Pflanzen . . . . .	119
Endoperoxyde vom Typus des Ascaridols (Schenck u. Ziegler) . . . . .	8
Estragon, Anbau (Tiefensee) . . . . .	23
„ Vermehrung (Scheerer) . . . . .	23
Eucalyptusbäume, Anbau in Kleinasien . . . . .	24
Eucalyptusöl, Gewinnung in Australien . . . . .	24
Eucalyptusölsalbe gegen Verbrennungen (Slack u. MacMahon). . . . .	24



Eugenol, Hydrierung (Palfray) . . . . .	25
„ im Öl von <i>Lavandula delphinensis</i> . . . . .	34
„ „ Pla-chiuriöl (Ikeda) . . . . .	56
„ in Geraniumölen (Sabetay u. Trabaud) . . . . .	27
<i>Eupatorium cannabinum</i> , Öle (Madaus) . . . . .	25
<i>Evodia hortensis</i> , Öl (van Hulssen) . . . . .	25
<b>F</b> alk, mykocide Wirkung des Sparassols . . . . .	21
Faradiol in <i>Senecio alpinus</i> (Zimmermann) . . . . .	113
Favorsky u. Lébédéva, Terpenalkohole aus Dimethylvinylcarbinol . . . . .	30
Feldkümmel aus dem Riesengebirge (Voß) . . . . .	58
Fenchelanbau bei Lützen (Tiefensee) . . . . .	25
Fenchelöl gegen Kleiderläuse . . . . .	25
$\alpha$ - und $\beta$ -Fenchol, Konfiguration (Treibs) . . . . .	26
$\beta$ -Fenchol, Gewinnung (Hückel) . . . . .	26
Fenchon, Mono- und Polyhalogenderivate (Brjussova) . . . . .	26
Finnische Pharmakopöe . . . . .	92
Fischer, Anbau von <i>Ocimum canum</i> in der Ukraine . . . . .	45
Frankreich, Statistisches . . . . .	98
v. Frisch, Lenkung des Bienenflugs durch Duftstoffe . . . . .	116
Fritzsche, Dr. Karl, Nachruf . . . . .	Sonderbeilage
Fühner, Heilkraft der Muskatnuß . . . . .	43
Fujita, Öle von <i>Orthodon</i> -Arten . . . . .	46
Funck, Cumarin im Maulbeerbaum und in der Schwarzwurzel . . . . .	19
<i>Galeopsis</i> -Arten, Öle (Roberg u. Meyer) . . . . .	26
Gemmel, ätherisches Öl enthaltende Pillen . . . . .	118
Geraniol im Citronenöl (Bohnsack) . . . . .	22
Geraniumöl, Gewinnung in Belgisch-Kongo . . . . .	27
Geraniumpflanzen, Anbau in Afrika (Seume) . . . . .	27
Geruch und Konstitution organischer Verbindungen (Moncrieff) . . . . .	115
„ vergorener Pflanzen (Eichholtz) . . . . .	119
Gerüche, Klassifikation (Plank) . . . . .	114
Geruchsstörungen bei Schädeltraumen (Birkmayer u. Strotzka) . . . . .	115
Geschmack vergorener Pflanzen (Eichholtz) . . . . .	119
Gewürze, Ausfuhr aus Niederländisch-Indien . . . . .	107
„ Weltausfuhr . . . . .	97
Gewürznelken, Anbau auf Madagaskar . . . . .	106
Gewürzpflanzen, Blattläuse (Mühle) . . . . .	111
Gewürzpflanzenanbau (v. Richthofen) . . . . .	111
Gillam u. West, verschiedene Formen von Iron . . . . .	29
Gilly u. Igolen, Untersuchung von Lavendelöl . . . . .	35
Ginsteröl (Sabetay u. Igolen) . . . . .	27
Glykole, Giftigkeit (Bucciardi) . . . . .	118
Glykolverbindungen, Nachweis in Essenzen (Paschke) . . . . .	110
Gonggrijp, Öl aus dem Holz von <i>Aniba rosaeodora</i> aus Surinam . . . . .	38
Graham, Benzylbenzoat gegen Scabies . . . . .	11
Griebel, Öl von <i>Xylopi striata</i> . . . . .	70
„ <i>Thymus satureioides</i> . . . . .	67

Grignard-Reaktion, Kinetik (Treibs)	109
Gruber, Veilchengeruch des Palmöls	29
S-Guajazulen im Cedernholzöl (Naves u. Mitarbeiter)	16
Guatemala, Anbau von Citronellgras	106
Guenther, Phellandren im Pfefferöl	47
Guillaume u. Bégon, Bestimmung des Öls im Knoblauch	32
<b>H</b> alaß u. Rovira, Oxyacetal des Menthols	41
„ „ „ Oxyacetale des Tetrahydrojonols und des Menthols	66
„ „ „ Oxyaldehyd aus Tetrahydrojonol	28
Hamperl, Ausfuhr von aromatischen Pflanzen aus Jugoslawien	101
Harzterpentinöle, lettländische (Maizite)	63
<i>Hedychium coronarium</i> (Nostratis u. Oliveros-Belardo)	27
Heeger, hochwertige Sorten von Minzen	52
„ Keimfähigkeit des Kümmels	32
„ Ölgehalt von Baldriansorten	9
„ 1000-Korn-Gewicht vom Lavendel-Saatgut	34
Hennig u. Villforth, Untersuchung von Müller-Thurgau-Wein	18
Hesperitin im bitteren Pomeranzenöl (Igolen u. Sontag)	22
Hess, Behandlung von Diphtherie mit Terpentinöl	66
Hesse, Kondensation des Acetons mit Brenztraubensäure	113
Hexadecen-8-olid-(16,1) (Hunsdiecker)	5
n-Hexanol-(1) im Java-Citronellöl (Bohnsack)	18
l-Hexenal im Java-Citronellöl (Bohnsack)	18
$\alpha,\beta$ -Hexenal im Öl von <i>Lavandula delphinensis</i> (Bénézet)	34
Hexen-3-ol-(1) im Java-Citronellöl (Bohnsack)	18
n-Hexylalkohol im Lavendelöl (Seidel)	35
Holland, Statistisches	100
Holzterpentinöl, alkalisches aus Rußland (Maizite)	63
„ schweres aus Lettland (Maizite)	64
Holzterpentinöle, russische (Maizite)	64, 65
Homoapocampher (Komppa u. Bergström)	27
Homocampher, Synthese (Rupe u. Frey)	27
Hückel, Gewinnung von $\beta$ -Fenchol	26
Hugett, l- und dl-Piperiton im Öl von <i>Eucalyptus dives</i>	24
„ Vorkommen von l-Menthol in vier Formen	41
van Hulssen, Öl von <i>Evodia hortensis</i>	25
Hundsrose, Anbau in Bulgarien	59
Hunsdiecker, Isoambrettolid	5
„ Synthese des Zibetons	71
Hydrochinon im Sternanisöl (Bénézet u. Brun)	62
<b>I</b> golen, absolutes Lilienöl	37
„ u. Sontag, Untersuchung von bitterem Pomeranzenöl	22
Ikeda, Pla-chiuriöl	56
Irone, $\alpha,\beta$ -Umlagerung (Köster)	29
„ verschiedene Formen (Gillam u. West)	29
Isoambrettolid (Hunsdiecker)	5
Isoeugenol, Oxydation zu Vanillin (Davies u. Hodgson)	29

d-Isomenthon, Identifizierung in Gemischen mit d-Pulegon (Naves) . . . . .	57
Isopren aus Limonen (Staudinger u. Klever) . . . . .	29
„ Überführung in Diisopren (Wagner-Jauregg) . . . . .	30
„ „ „ Prenylacetat (Lennartz) . . . . .	30
3-Isopropyliden-cyclopentancarbonsäure (Komppa) . . . . .	13
Isovaleraldehyd, Vergiftung durch (Wilkinson) . . . . .	30
Italien, Statistisches . . . . .	98
<b>Japan, Statistisches</b> . . . . .	108
Jonone (Köster) . . . . .	28
„ Ramanspektren (Naves u. Bachmann) . . . . .	28
„ Struktur (Naves u. Bachmann) . . . . .	28
Joshel u. Palkin, Oxydation von $\beta$ -Pinen mit $\text{SeO}_2$ . . . . .	54
Jugoslawien, Statistisches . . . . .	100
<b>Kaffeeblütenöl (Arrillaga)</b> . . . . .	30
Kamille, Anbau (Limbach) . . . . .	30
Kamillen, ungarische, Ölgehalt (Rom u. Hubatsek) . . . . .	31
Kani = <i>Xylopia striata</i> (Griebel) . . . . .	70
Karaiwanoff, sibirisches Kiefernadelöl . . . . .	31
Kartoffelöl, Geruchs- und Geschmacksstoffe (Kröner u. Wegner) . . . . .	31
Kedvessy, Jod- und Bromzahlen ätherischer Öle . . . . .	109
Ketone, Mikroverfahren zum Nachweis (Opfer-Schaum) . . . . .	69
Kiefernadelöl, sibirisches (Karaiwanoff) . . . . .	31
Kiefernöl aus der Krim (Karaiwanoff) . . . . .	31
King, Benzylbenzoat gegen Krätze . . . . .	11
Kirschlorbeerblätter, l-Mandelsäurenitrilglukosid (Rosenthaler) . . . . .	31
Kiß, Bestimmung des Öls im Baldrian . . . . .	9
Kissipfeffer, Auszüge aus (Sabetay u. Trabaud) . . . . .	32
Knoblauch, Bestimmung des Öls (Guillaume u. Bégon) . . . . .	32
Komppa, $\beta$ -Bromcampher . . . . .	14
„ 3-Isopropyliden-cyclopentancarbonsäure . . . . .	13
„ u. Talvitia, Totalsynthese des Norcamphers . . . . .	44
Kontax gegen Kümmelmotten . . . . .	33
Kopp, Extrakt der Eichenflechte . . . . .	20
van de Koppel, Linaloeöl aus Brasilien und Surinam . . . . .	37
Kornbranntwein, Aroma und Estergehalt (Ebach) . . . . .	120
Köster, Jonone . . . . .	28
„ $\alpha, \beta$ -Umlagerung der Irone . . . . .	29
Kötschau, Bedeutung der Würzkräuter für die Gesundheit . . . . .	116
Kröner u. Wegner, Geruchs- und Geschmacksstoffe der Kartoffel . . . . .	31
Kuhn, Hemmung von Staphylokokken durch Parasorbinsäure . . . . .	70
Kümmel, Anbau (Tiefensee) . . . . .	33
„ „ in Königsberg (Mitscherlich) . . . . .	32
„ Ausbeute an Öl und Witterung (Bauer u. Mitarbeiter) . . . . .	32
„ Keimfähigkeit (Heeger) . . . . .	32
Kümmelmotte, Auftreten im Kümmel (Tiefensee) . . . . .	32
„ Bekämpfung (Lange) . . . . .	33
Kusin u. Newrajewa, Biogenese der Terpene . . . . .	113

Labiaten, Ölgehalt und Standort (Schratz u. Spaning) . . . . .	111
$\gamma$ -Lacton, jasmonähnlich riechendes (Packendorf u. Matschus) . . . . .	28
Lange, Bekämpfung der Kümmelmotte . . . . .	33
<i>Larandula delphinensis</i> , Öl (Chiris) . . . . .	34
„ „ Untersuchung des Öls (Bénézet) . . . . .	34
Lavandulol, entsprechender Alkohol (Schinz u. Müller) . . . . .	67
l-Lavandulol im Lavendelöl (Seidel, Schinz u. Müller) . . . . .	35
Lavendel, Anbau in Bulgarien . . . . .	33
„ „ „ Dänemark (Schous Fabrikker) . . . . .	33
Lavendelblüten, Drüsenhaare und Ölgehalt (Schratz u. Spaning) . . . . .	34
Lavendelöl, Nachweis von Verfälschungen (Naves) . . . . .	36
„ Untersuchung (Gilly u. Igolen) . . . . .	35
„ „ (Seidel, Müller u. Schinz) . . . . .	35
Lavendel-Saatgut, 1000-Korn-Gewicht (Heeger) . . . . .	34
Lehmann, Pharmakologisches über Cumarinderivate . . . . .	20
Lemongrasöl, Gewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	36
Lennartz, Überführung von Isopren in Prenylacetat . . . . .	30
<i>Leptospermum citratum</i> , Öl . . . . .	36
Liebstock, Anbau (Struhk) . . . . .	36
„ Extraktöl (Naves) . . . . .	36
Lilienöl, absolutes (Igolen) . . . . .	37
Limbach, Anbau der echten Kamille . . . . .	30
Limonen im Holzterpentinöl (Maizite) . . . . .	65
d-Limonen im Öl von <i>Sulpitia orsuami</i> (Fujita) . . . . .	62
Linaloeöl aus Brasilien und Surinam (van de Koppel) . . . . .	37
„ Ausfuhr aus Französisch-Guayana . . . . .	38
Linalool im Lilienöl (Igolen) . . . . .	37
<i>Lippia dulcis</i> , Öl (Breitwieser) . . . . .	38
Lippiol im Öl von <i>Lippia dulcis</i> (Breitwieser) . . . . .	38
Ljungberg, Geschmacksproben von synthetischem und natürlichem Menthol . . . . .	41
Lochte u. Brauckhoff, Spiralige Einrollung von Menschenhaaren durch Terpene . . . . .	116
Lutzenberger, Düngung der Pfefferminze . . . . .	51
<b>Mäckel</b> , <i>Thymus mastichina</i> und <i>Thymus zygis</i> . . . . .	67
<i>Macropiper excelsum</i> , Öl (Briggs) . . . . .	38
Madagaskar, Anbau von Vanille und Gewürznelken . . . . .	106
Madaus, Öl von <i>Eupatorium cannabinum</i> . . . . .	25
Maimone, Bergamonz gegen Scabies . . . . .	22
Maizite, alkalisches Holzterpentinöl aus Rußland . . . . .	63
„ Anbau von Baldrian in der Sowjet-Union . . . . .	9
„ Holzterpentinöle aus Rußland . . . . .	64
„ lettländische Harzterpentinöle . . . . .	63
„ russische Holzterpentinöle . . . . .	65
„ schweres Holzterpentinöl aus Lettland . . . . .	64
Majoran, Anbau in Frankreich (Tiefensee) . . . . .	39
„ Anbauggebiete (Bauer) . . . . .	39
Mallen, Benzylbenzoat gegen Scabies . . . . .	11
Mandarine, Anbau in Spanien (Papaïcet) . . . . .	21
l-Mandelsäurenitrilglukosid in Kirschlorbeerblättern (Rosenthaler) . . . . .	31

Marindinin aus Kawa Kawa (van Veen) . . . . .	39
Marri, Pharmakologisches über Apiol . . . . .	7
Melissenextrakte, Gehalt an ätherischem Öl (Schenck u. Brieskorn) . . . . .	40
Melissengeist, medizinische Wirkung (Braun) . . . . .	40
<i>Mentha</i> -Arten, Tetraploidierung (Tischler) . . . . .	52
<i>Mentha canadensis</i> var. <i>glabrata</i> , Anbau in Südchina . . . . .	40
„ <i>rubra</i> in Ungarn (Szahlander) . . . . .	51
Menthol, Bestimmung im Pfefferminzöl (Brignall) . . . . .	52
„ „ „ „ (Pennington) . . . . .	52
„ Handelsnotizen . . . . .	40
„ Inversion mit Trichloressigsäure (Weißberger) . . . . .	42
„ Oxyacetal (Halaß u. Rovira) . . . . .	41, 66
„ Produktion in China . . . . .	40
Menthole, Geschmacksproben (Ljungberg) . . . . .	41
„ isomere, Konfiguration (Treibs) . . . . .	41
„ Umsetzung der Essigsäureester und Konfiguration (Treibs) . . . . .	41
l-Menthol, Vorkommen in vier Formen (Huggett) . . . . .	41
l-Menthon, Identifizierung in Gemischen mit d-Pulegon (Naves) . . . . .	56
Mescherskaya u. Steinberg, Wirkung von d- und l-Campher . . . . .	15
Methylalkohol im Cognac-Weindestillat (Ebach) . . . . .	18
Micranen im Pla-chiuriöl (Ikeda) . . . . .	56
Minzen, hochwertige Sorten (Heeger) . . . . .	52
Mitscherlich, Anbau von Kümmel in Königsberg . . . . .	32
Moncrieff, Geruch und chemische Konstitution organischer Verbindungen . . . . .	115
Moschus, Handelsnotizen (Arndt) . . . . .	42
Moschus-Ratte, amerikanischer Moschus (Stevens u. Erickson) . . . . .	43
Mühle, Blattläuse an Heil- und Gewürzpflanzen . . . . .	112
Müller u. Horvath, Di-isohomogenol . . . . .	25
Müller-Thurgau-Wein, Untersuchung (Hennig u. Villforth) . . . . .	18
Muskatnuß, Heilkraft (Fühner) . . . . .	43
Muskatnüsse, Ausfuhr aus Niederländisch-Indien . . . . .	43
Myristicin im Öl von <i>Macropiper excelsum</i> (Briggs) . . . . .	38
„ wirksamer Bestandteil der Muskatnuß (Fühner) . . . . .	43
<b>Naves</b> , Beschleunigte Acetylierung . . . . .	110
„ Bestimmung von Benzylbenzoat in ätherischen Ölen . . . . .	10
„ „ „ Benzylestern in ätherischen Ölen . . . . .	72
„ dalmatinische und spanische Salbeiöle . . . . .	61
„ Extraktöl des Liebstocks . . . . .	36
„ Isolierung ätherischer Öle aus wäßrigen Destillaten . . . . .	119
„ Konstitution des $\alpha$ -Cedrens . . . . .	16
„ marokkanische Poleiöle . . . . .	56
„ Nachweis von Verfälschungen im Lavendelöl . . . . .	36
„ spanische Poleiöle . . . . .	57
„ u. Bachmann, Struktur der Jonone . . . . .	28
„ „ Mitarbeiter, Azulene im Cedernholzöl . . . . .	16
Nelkenöl, Ausfuhr aus Sansibar . . . . .	44
Némedy, Bittermandelwasser mit Höchstgehalt an Cyanwasserstoff . . . . .	12
Neresov, Rosenölgewinnung in Bulgarien . . . . .	60

Nerol im Citronenöl (Bohnsack) . . . . .	22
Netolitzky, Allylsenföl als Heilmittel . . . . .	61
Neuseeland, Statistisches . . . . .	108
Nicaragua, Statistisches . . . . .	106
Niederländisch-Indien, Statistisches . . . . .	107
Nishida u. Uota, Konstitution des Torreyols . . . . .	67
Nonadienal (Ruzicka, Schinz u. Susz) . . . . .	44
Nonadien-2,6-ol-(1), natürliches und synthetisches (Ruzicka, Schinz u. Susz) . . . . .	44
Norcampher, Totalsynthese (Komppa u. Talvitia) . . . . .	44
Nostratis u. Oliveros-Belardo, Öl von <i>Hedychium coronarium</i> . . . . .	27
<b>Obelin</b> im Tabaksamenöl (Wenusch) . . . . .	62
<i>Ocimum canum</i> , Anbau in der Ukraine (Fischer) . . . . .	45
„ <i>kilimandscharicum</i> , Öl . . . . .	45
„ <i>suave</i> , Öl . . . . .	45
d-n-Octanol-(3) im spanischen Poleiöl (Naves) . . . . .	57
Octen-1-ol-(3) im Lavendelöl (Crabalona) . . . . .	35
Octenole im spanischen Poleiöl (Naves) . . . . .	57
Oenanthsäureheptylester (Brjussova u. Ogorodnikova) . . . . .	45
Ol 24 (Azaloux) . . . . .	117
Opfer-Schaum, Nachweis von Aldehyden durch Mikromethode . . . . .	110
„ „ Verfahren zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen . . . . .	69
„ „ u. Piristi, Enantiotropie bei Xylolmoschus . . . . .	43
„ „ „ „ Schmelzpunktmikrobestimmung des Vanillins . . . . .	68
„ „ „ „ Untersuchung von Äthylvanillin . . . . .	69
<i>Origanum</i> -Arten, Öl (Tiefensee) . . . . .	39
<i>Orthodon chinense</i> (Fujita) . . . . .	46
„ <i>grosseratum</i> (Fujita) . . . . .	46
„ <i>hirtum</i> (Fujita) . . . . .	46
„ <i>linalooliferum</i> (Fujita) . . . . .	46
„ <i>punctulatum</i> (Fujita) . . . . .	46
„ <i>tennikaule</i> , Öl (Fujita) . . . . .	46
Oxycumarine (Urban u. Menzer) . . . . .	20
l-Oxypinocamphon aus d-Pinen (Delépine) . . . . .	55
<b>Packendorf</b> u. Matschus, Jasmonähnlich riechendes $\gamma$ -Lacton . . . . .	28
Palfray, Hydrierung von Eugenol . . . . .	25
„ „ „ Thymol . . . . .	67
„ u. Gauthier, Selektive Hydrierung von Zimtaldehyd . . . . .	71
„ Sabetay u. Garry, Bestimmung tertiärer Alkohole mit Natriumamid . . . . .	110
Palmöl, Carotingehalt (Wilbaur) . . . . .	113
„ Veilchengeruch (Gruber) . . . . .	29
Papaicet, Anbau von Agrumen in Spanien . . . . .	21
Parasorbinsäure, Hemmung von Staphylokokken (Kuhn) . . . . .	70
Paschke, Nachweis von Glykolverbindungen in Essenzen . . . . .	110
Pastinac, Cumarine in den Früchten . . . . .	19
Patchouliöl, Ausfuhr aus den Seychellen . . . . .	107
Pavolini, Campherreaktion von Bohrisch . . . . .	14
Pennington, Bestimmung von Menthol im Pfefferminzöl . . . . .	52

Percifal, Benzylbenzoat gegen Hautkrankheiten . . . . .	11
d-Perillaaldehyd im Öl von <i>Sulpitia orsuami</i> (Fujita) . . . . .	62
Perry u. West, Bestimmung von Terpinylestern . . . . .	66
Perubalsam, Ausfuhr aus San Salvador . . . . .	46
„ medizinische Wirkung (Postel) . . . . .	10
Petitgrainöl, Ausfuhr aus Paraguay . . . . .	46
„ Gewinnung auf Haiti . . . . .	47
<i>Petroselinum sativum</i> , Cumarine in den Früchten (Casparis u. Manella) . . . . .	19
Pfefferminze, Anbau (von Brandenstein). . . . .	48, 49
„ „ (Caesar) . . . . .	48
„ „ in Bulgarien . . . . .	51
„ „ „ Dänemark (C. Schous Fabrikker) . . . . .	51
„ Anbauggebiete in Deutschland (Bauer) . . . . .	48
„ Düngung (von Brandenstein). . . . .	50
„ „ (Lutzenberger). . . . .	51
„ japanische in Ungarn (Rom) . . . . .	51
Pfefferminzöl, Gewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	48
„ „ „ Ungarn . . . . .	51
„ Vergiftung bei Kleinkindern (Wetzel) . . . . .	53
Pfefferöl, Phellandren im (Guenther). . . . .	47
„ Weltausfuhr . . . . .	47
Pflaumenaroma (Villforth) . . . . .	53
Pflaumenwachse (Villforth) . . . . .	53
Pharmakopöe, finnische . . . . .	92
Phenyläthylalkohol im Lilienöl (Igolen) . . . . .	37
Phthalide im Liebstocköl (Naves) . . . . .	37
$\alpha$ -Pinen, Einwirkung auf aktivierte Erden (Dupont u. Mitarbeiter) . . . . .	54
$\beta$ -Pinen, Nichtvorhandensein im Holzterpentinöl (Maizite) . . . . .	65
„ Oxydation mit $\text{SeO}_2$ (Joshel u. Palkin) . . . . .	54
Pinocampeole, stereoisomere, Konfiguration (H. Schmidt) . . . . .	54, 84
Pinocamphone, homologe, Synthese (Treibs) . . . . .	55
Pinocarvon (H. Schmidt) . . . . .	79
<i>Pinus Merkusii</i> , Terpentinöl (Spoon) . . . . .	65
Piperiton im marokkanischen Poleiöl (Naves) . . . . .	56
l- und dl-Piperiton im Öl von <i>Eucalyptus dives</i> (Hugett) . . . . .	24
Piperonal im Pla-chiuriöl (Ikeda) . . . . .	56
Pla-chiuriöl (Ikeda) . . . . .	56
Plank, Klassifikation der Gerüche . . . . .	114
Plattner u. Kläui, Untersuchung des Cedrens . . . . .	16
„ „ Roniger, 4,8-Dimethyl-6-isopropylazulen . . . . .	8
„ „ Werner, Anlagerung von Maleinsäure an Caryophyllen . . . . .	15
Poleiöl, spanisch (Naves) . . . . .	57
Poleiöle, drei verschiedene Arten (Naves) . . . . .	56
„ marokkanische (Naves) . . . . .	56
Pomeranze, Anbau in Spanien (Papaicet) . . . . .	21
„ bittere (Igolen u. Sontag) . . . . .	22
„ „ Anbau in der Provence . . . . .	22
Pomeranzenöl, süßes, Ausfuhr aus Guinea . . . . .	23
Portugal, Statistisches . . . . .	99

De Potter, bakterientötende Wirkung von Riechstoffen und ätherischen Ölen . . . . .	117
Postel, medizinische Wirkung von Benzylbenzoat und Perubalsam . . . . .	10
Prelog u. Ruzicka, Androstenole aus Schweinetestextrakten . . . . .	5
Propylenglykol, Verwendung (Rae) . . . . .	118
Pulegonegehalt der Poleiöle (Naves) . . . . .	56
Pulesta zur Vitamingewinnung in Bulgarien . . . . .	59
Pyrethrum-Derris-Spritzmittel gegen Kümmelmotte (Lange) . . . . .	33
<b>Quendel</b> aus dem Riesengebirge (Voß) . . . . .	58
<b>Rădulescu</b> u. Moga, totale und partielle asymmetrische Synthese . . . . .	108
Rae, Verwendung von Propylenglykol . . . . .	118
Rautenöl, marokkanisches (Trabaud) . . . . .	58
Riechpflanzen, Anbau in Rußland . . . . .	98
Riechstoffe, Ausfuhr aus Frankreich nach Latein-Amerika . . . . .	98
"        "        "    Holland . . . . .	100
"        bakterientötende Wirkung (De Potter) . . . . .	117
"        Einfuhr nach Belgien . . . . .	100
"        "        "    Bulgarien . . . . .	101
"        "        "    den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	104
"        "        "    Portugal . . . . .	99
"        Gewinnung in der Schweiz . . . . .	99
"        "        "    Italien . . . . .	98
"        "        "    Japan . . . . .	108
"        Produktion in den Vereinigten Staaten von Nordamerika . . . . .	102
v. Richthofen, Anbau von Gewürzpflanzen . . . . .	111
Ritter u. Vlases jr., Umlagerung von Camphenderivaten . . . . .	13
Roberg u. Meyer, Öle von <i>Galeopsis</i> -Arten . . . . .	26
Rom, japanische Pfefferminze in Ungarn . . . . .	51
"    u. Hubatsek, Ölgehalt von ungarischen Kamillen . . . . .	31
Rosen, Anbauggebiete in der Türkei . . . . .	60
"    weiße, in Bulgarien zur Vitamingewinnung . . . . .	59
Rosenanbau auf der Krim . . . . .	60
Rosengewächse in der Tertiärzeit . . . . .	60
Rosenöl, Ausfuhr aus der Türkei . . . . .	60
"    Handelsnotizen . . . . .	59
Rosenöle, griechische . . . . .	60
Rosenölgewinnung in Bulgarien (Neresov) . . . . .	60
Rosenölindustrie in Bulgarien . . . . .	58
Rosenthaler, l-Mandelsäurenitrilglukosid in Kirschlorbeerblättern . . . . .	31
"    Nachweis von Aldehyden . . . . .	111
Rosmarinölgewinnung in Dalmatien und Kroatien . . . . .	60
Rudakow, Übergang von Dipenten in $\alpha$ -Terpinen . . . . .	20
Rupe u. Frey, Synthese des Homocamphers . . . . .	27
Rußland, Anbau von Riechpflanzen . . . . .	98
"    Kulturen aromatischer Pflanzen . . . . .	98
<i>Ruta angustifolia</i> , Öl (Trabaud) . . . . .	58
Ruzicka, Dihydrojasmonlacton . . . . .	28
"    Schinz u. Müller, Untersuchung des Cedernblätteröls . . . . .	17



Ruzicka, Schinz u. Susz, natürliches und synthetisches Nonadien-2,6-ol-(1)	44
„ „ „ „ Nonadienal	44
„ u. Mitarbeiter, Pyrolysenprodukte des Betulins im Birkenteeröl	11
<b>Sabetay</b> , Bestimmung tertiärer Alkohole	110
„ u. Igolen, Ginsteröl	27
„ „ Trabaud, Auszüge aus Kissipfeffer	32
„ „ „ Citral im Bergamottöl	21
„ „ „ Eugenol in Geraniumölen	27
„ „ „ Vetiveron im Vetiveröl	70
Salbei und Salbeiöl (Brieskorn)	61
Salbeiblätter, Ausfuhr aus Dalmatien (Tiefensee)	61
Salbeiöle, dalmatinische und spanische (Naves)	61
Salvador, Statistisches	106
Sandelholzöl, Ausfuhr aus Britisch-Indien	107
Schabziegerklee als Gewürz (Tiefensee)	61
Scheerer, Vermehrung des Estragons	23
Schenck u. Brieskorn, Gehalt der Melissenextrakte an ätherischem Öl	40
„ „ Ziegler, Endoperoxyde vom Typus des Ascaridols	8
Schindler, pharmakologische Wirkung des Thujons	66
Schinz u. Müller, dem Lavandulol entsprechender Alkohol	67
Schmalfuß u. Müller, Senföl aus Sareptasenf	61
Schmidt, G., keimtötende Wirkung des Anemonins	5
„ H., Konfiguration stereoisomerer Pinocampeole	54, 84
„ „ Pinocarvon und die diastereomeren Pinocarveole	79
Schmotkin u. Schmied, Anbau von <i>Chenopodium ambrosioides</i> var. <i>anthelminticum</i> in der Schweiz	70
Schniderschitsch, Aufgüsse aus Drogen mit ätherischen Ölen	119
Schous Fabrikker, Anbau von Lavendel in Dänemark	33
„ „ „ Pfefferminze in Dänemark	51
Schratz u. Spaning, Drüsen und Ölgehalt der Lavendelblüten	34
„ „ „ Einfluß des Standortes einer Pflanze auf den Gehalt an ätherischem Öl	52
„ „ „ Ölgehalt der Schatten- und Sonnenpflanzen von Basilikum	9
„ „ „ „ von Labiaten und Standort	111
Schulz u. Treibs, Autoxydation aromatisch-olefinischer Verbindungen	73, 109
„ „ „ „ des Anethols	5
Schweden, Statistisches	102
Schweiz, Statistisches	99
Scofield, Geruch von Corianderölen	19
Sedanonsäureanhydrid im Liebstocköl (Naves)	36
Seidel, Müller u. Schinz, Untersuchung des Lavendelöls	34
Senföl aus Sareptasenf (Schmalfuß u. Müller)	61
Seume, Anbau von Geranium in Afrika	27
Seychellen, Statistisches	107
Silveterpineol in schwerem Holzterpentinöl aus Lettland (Maizite)	64
Slack u. MacMahon, Eucalyptusölsalbe gegen Verbrennungen	24
Spanien, Statistisches	98
Sparassol, mykocide Wirkung (Falk)	21

<i>Spartium junceum</i> (Sabetay u. Igolen) . . . . .	27
Späth, Ringschlüsse von Cumarinen . . . . .	20
Spoon, Sumatra-Terpentinöl . . . . .	65
Staudinger u. Klever, Spaltung von Terpenen zu Isopren . . . . .	29
Sternanis, Auszüge aus (Bénézet u. Brun) . . . . .	62
Stevens u. Erickson, Amerikanischer Moschus . . . . .	43
Struhk, Anbau von Liebstock . . . . .	36
Stubbenterpentinöle (Maizite) . . . . .	64
<i>Sulpitia orsuami</i> , Öl (Fujita) . . . . .	62
Sulyok, Ungarisches Eichenmoos . . . . .	21
Süßenguth, Wirkung des Öls von <i>Calendula officinalis</i> . . . . .	12
Synthese, asymmetrische, totale und partielle (Duveen u. Kenyon) . . . . .	108
„ „ „ „ „ (Rădulescu u. Moga) . . . . .	108
Szahlender, <i>Mentha rubra</i> in Ungarn . . . . .	51
 Tabaksamenöl (Wenusch) . . . . .	 62
Terpenalkohole aus Dimethylvinylcarbinol (Favorsky u. Lébedéva) . . . . .	30
Terpenbiogenese (Kusin u. Newrajewa) . . . . .	113
Terpene, Entstehung aus Isoprenkörpern (Thieß) . . . . .	113
„ gegen tierische Holzzerstörer, Patent . . . . .	112
„ spirale Einrollung von Menschenhaaren (Lochte u. Brauckhoff) . . . . .	116
Terpentin-Industrie in Griechenland . . . . .	65
Terpentinöl aus Deutschland (Maizite) . . . . .	64
„ Ausfuhr aus Mexiko . . . . .	63
„ Gewinnung in Österreich . . . . .	63
„ Handelsnotizen . . . . .	62
„ Sumatra (Spoon) . . . . .	65
„ zur Behandlung von Diphtherie (Hess) . . . . .	66
Terpineol im Holzterpentinöl (Maizite) . . . . .	65
„ „ Müller-Thurgau-Wein (Hennig u. Villforth) . . . . .	18
$\alpha$ -Terpineol im Lilienöl (Igolen) . . . . .	37
Terpinylester, Bestimmung (Perry u. West) . . . . .	66
Tetrahydrojonol, Oxyacetal (Halaß u. Rovira) . . . . .	66
Thaysen u. Morris, Verdopplung der Zellgröße von <i>Torulopsis utilis</i> durch Behandlung mit Campher . . . . .	15
Thieß, Entstehung der Terpene aus Isoprenkörpern . . . . .	113
Thujen im Öl von <i>Orthodon punctulatum</i> (Fujita) . . . . .	46
Thujon, pharmakologische Wirkung (Schindler) . . . . .	66
Thymol, Hydrierung (Palfray) . . . . .	67
<i>Thymus mastichina</i> (Mäckel) . . . . .	67
„ <i>satureioides</i> (Griebel) . . . . .	67
„ <i>zygis</i> (Mäckel) . . . . .	67
Tiefensee, Anbau von Estragon . . . . .	23
„ „ „ Majoran in Frankreich . . . . .	39
„ „ „ Kümmel . . . . .	33
„ Auftreten der Kümmelmotte im Kümmel . . . . .	32
„ Fenchelanbau bei Lützen . . . . .	25
„ Schabziegerklee als Gewürz . . . . .	61
Tischler, Tetraploidierung bei <i>Mentha</i> -Arten . . . . .	52

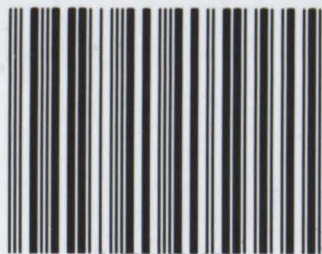


Wagner-Jauregg, Diisopren aus Isopren . . . . .	30
„ „ u. Hippchen, Lichtabsorption von Azulenen . . . . .	8
Wagreich, Medizinische Wirkung des Borneols . . . . .	12
Walbaum, Dr. Heinrich, Nachruf . . . . .	Sonderbeilage
Weiß, Anbau der Angelica im Erzgebirge . . . . .	6
Weißberger, Inversion von Menthol mit Trichloressigsäure . . . . .	42
Wenusch, Tabaksamenöl . . . . .	62
Westindien, Anbau aromatischer Pflanzen . . . . .	106
Wetzel, Vergiftung durch Pfefferminzöl bei Kleinkindern . . . . .	53
Wilbau, Carotingehalt des Palmöls . . . . .	113
Wilkinson, Vergiftung durch Isovaleraldehyd . . . . .	30
Winkler, Untersuchung von Birkenteeröl . . . . .	11
Würzkräuter, Bedeutung für die Gesundheit (Kötschau) . . . . .	116
<b>Xylolmoschus</b> , Enantiotropie (Opfer-Schaum u. Piristi) . . . . .	43
<i>Xylopia striata</i> , Öl (Griebel) . . . . .	70
<b>Zibet</b> , Weltproduktion (Arndt) . . . . .	70
Zibeton, Synthese (Hunsdiecker) . . . . .	71
Zimmermann, Triterpene in der Pflanzenwelt . . . . .	112
Zimtaldehyd, selektive Hydrierung (Palfray u. Gauthier) . . . . .	71
„ ungeeignet als Zimtersatz (Dedinsky) . . . . .	71
Zimtanbau auf Ceylon . . . . .	71
Zimtblätteröl, Ausfuhr aus Ceylon . . . . .	107
„ Gewinnung auf den Seychellen . . . . .	107
Zimtsäurebenzylester, Hydrierung (Naves) . . . . .	72
Zimtsäureester, ungeeignet zur Behandlung von Tuberkulose (Burschkies) . . . . .	72
Zimtsorten, Weltausfuhr . . . . .	71



6183

Biblioteka Główna  
PŁ BCS



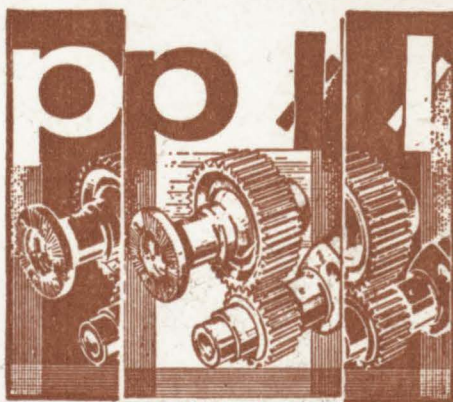
213000006889

Czyt.

~~635~~  
~~28~~

6183

6183



EX LIBRIS

politechnika łódzka • łódź • biblioteka