geführt, im Innern, also unter Ausschluß von Luft, an den richtigen Stellen mit Indigweiß getränkt und nachher an die Luft gebracht, so daß diese Stellen blau werden.

Im ganzen bedingen alle diese Betriebe einen gewaltigen Verbrauch von Farbstoffen. Da die Industrie der künstlichen Farbstoffe besonders in Deutschland groß geworden ist, haben wir eine Jahresproduktion, deren Wert etwa 120 Millionen Mark beträgt; mehr als zwei Dritteile davon werden nach Indien, China, Japan, kurz in die weite Welt ausgeführt, während wir nur für $3^1/_2$ Millionen Mark hämatoxylinhaltiges Blauholz und andere Farbstoffe vom Auslande zu kaufen genötigt sind.

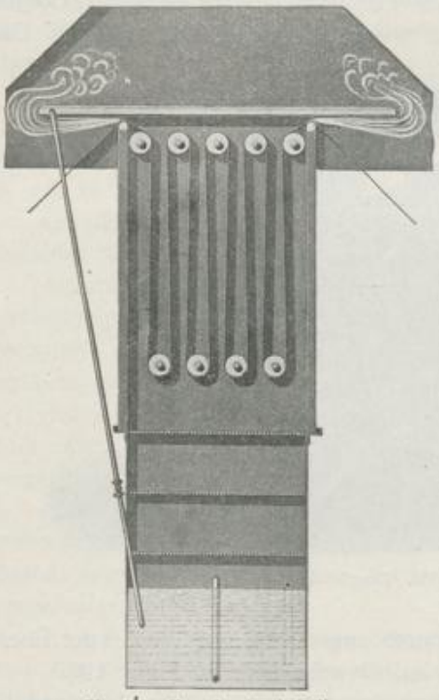


Fig. 169. Zeugdruck mit Indigo.

Das sind Zahlen, welche auf dem Gebiete der chemischen Industrie nur in einer anderen Abteilung übertroffen werden; der Wert der Rübenzuckerproduktion beträgt jährlich beinahe 400 und derjenige der Zuckerausfuhr über 200 Millionen Mark.

Wie die natürlich vorkommenden Farbstoffe, so sind auch die Riechstoffe allmählich der synthetischen Darstellung zugänglich geworden. Es kommen dabei aber ganz besondere Verhältnisse in Betracht. Dies ergibt sich aus den nachfolgenden Betrachtungen.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Die angenehmen Empfindungen unserer Sinne werden meistens durch Wirkungen nicht sehr einfacher Art hervorgerufen. Wie die Harmonie der Farben und Linien eines Gegenstandes unser Auge, die Harmonie von Tönen unser Ohr mehr erfreut als eine bestimmte Farbe, eine Linie oder ein Ton, so werden Wohlgerüche meistens durch mehrere zueinander passende Stoffe hervorgerufen.

Aus diesem Grunde haben die Riechstoffe der Untersuchung viel Schwierigkeit geboten und genügende Klarheit darüber ist erst spät

erlangt worden. Bis vor kurzem entnahm man sie alle der Natur. Sogenannte Rosengärten, wie die von Kazanlik, Blumenanpflanzungen in Südfrankreich, Pomeranzen- und Zitronenhaine der kalabrischen Küste, Bibergeil usw. lieferten die Rohstoffe, welche in sehr einfacher Weise benutzt wurden, um die ganze Welt mit Riechstoffen zu versehen.

Jetzt stammen schon viele Rohstoffe aus anderen Quellen. Bevor aber darauf eingegangen wird, ist die Gewinnung von Riechstoffen aus den natürlichen Quellen etwas näher zu bezeichnen; sie ist erheblich verbessert worden und nimmt auf die Art des natürlichen Vorkommens in bemerkenswerter Weise Rücksicht.

Die sogenannten »Rosengärten« enttäuschen vollkommen, wenn man glaubt, ein Gelände, welches mit den schönsten Rosen in Fülle besetzt ist, zu betreten und ihren Duft schon von weitem zu schlürfen. Man findet richtig abgemessene, gut geebnete Felder, auf welchen die Rosenstöcke sich wenig von unserem Kartoffelstrauch unterscheiden; absichtlich werden sie niedrig gehalten, und keine Rose läßt man blühen. Sie soll ja ihren Duft nicht ins Freie senden, sondern wird geschnitten, bevor sie sich öffnet, um dann mit Wasser destilliert zu werden, so daß man das Rosenöl sammeln kann.

Die Destillation mit Wasserdampf ist aber durchaus nicht das einzige Verfahren zur Gewinnung natürlicher Riechstoffe. Pflanzenteile, die reich an ätherischen Ölen sind, wie z. B. die Schalen von Orangen und Zitronen, werden ausgepreßt; andere werden mit Lösungsmitteln behandelt, und eine besondere Art der Gewinnung von Riechstoffen aus Blumen sieht man in Grasse.

Dies ist ein Hauptort der Blumenverarbeitung in Südfrankreich. Er liegt etwa zwei Stunden von der Küste des Mittelmeers ab, am Südabhange des Mont Rocavignon, der zu den Seealpen gehört.

Je nach der Jahreszeit findet man dort verschiedene Blumen in vollendeter Kultur auf einem Gebiet von etwa 25 000 ha. Rosen, Veilchen, Geranium, Jasmin und Tuberosen werden im großen für den Zweck der Verarbeitung gezogen; aber am größten sind die Zahlen, welche Orangenblüten betreffen. Etwa 1 850 000 kg dieser Blüten werden jährlich gesammelt; 1 kg braucht man für 1 g Essenz, und das Liter Orangenblütenessenz kostet 500—600 Franken, während die Blüten selbst kilogrammweise für wenig mehr als 1 Frank verkauft werden und auch das Kilogramm Rosen nur selten den Wert von 1 Frank erreicht.

Übrigens werden alle zu verarbeitenden Blumen zu bestimmten Zeiten gepflückt, weil sie dann am meisten Wohlgeruch haben: Jasmin unmittelbar nach Sonnenaufgang, die Nelken nach dreistündiger Bestrahlung durch die Sonne, die Rosen gerade, bevor sich die Knospe öffnet usw.

In Grasse wird mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, nämlich mit fetten Ölen, deren Lösungsvermögen schon bei ihren Eigenschaften erwähnt wurde, mit Petroleumäther, d. h. dem leichtesten Destillat aus Erdöl, usw. Ferner ist die Destillation mit Wasserdampf sehr ausgebildet. Ein dafür benutzter Apparat ist der folgende (Fig. 200).

In dem runden, eisernen Ofen *O* hängt der mit Wasserstandszeiger versehene Kupferkessel *A*. Der darin entwickelte Dampf strömt von unten in den Behälter *B*, auf dessen Siebboden *s* die betreffenden Pflanzenteile liegen, und entweicht dann mit dem ätherischen Öle durch Rohr *b* in die Kühlschlange *C*. Das Destillat sammelt sich zunächst in der Vorlage *D*, wo sich das ätherische Öl oben ausscheidet, während das schwerere Wasser durch die gebogene Trichterröhre in den Kessel *A* zurückfließt, um von neuem zu verdampfen. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Kühlschlange laufende Wasser geruchlos wird. Nach beendigter Destillation wird der Helm gelöst und mittels des Aufzuges *K* in die Höhe gezogen, worauf der Behälter *B* an den beiden Griffen *b* abgehoben werden kann. Der Siebboden wird nach unten herausgenommen und der Rückstand ausgeleert. Das Füllen läßt sich ebenfalls sehr rasch ausführen, indem man die obere Öffnung durch den beigegebenen Schraubendeckel schließt und *B* umstülpt, in welcher Lage er auf seinen drei Füßen *f* sicher steht. Sind die Pflanzenteile eingefüllt, so wird der Siebboden eingesetzt, das Ganze umgewendet und wieder auf den Kessel *A* gesetzt. Durch Beigabe eines zweiten gleichgroßen Behälters *B* kann die Leistungsfähigkeit sehr erhöht werden, indem alsdann immer der eine im Betriebe ist, während der andere entleert und wieder gefüllt wird. Das Auffanggefäß *E* verhindert, daß die aus *B* zurückfließenden Extraktivstoffe in den Kessel *A* gelangen und durch Anbrennen das ätherische Ö verderben.

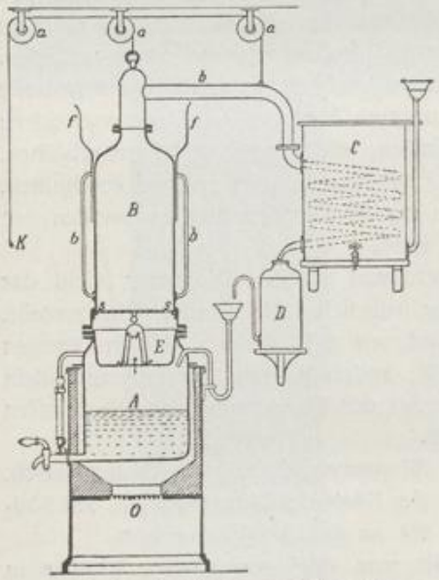


Fig. 200. Destillation von Riechstoffen.

Außerdem benutzt man in Grasse seit langer Zeit das bei den Fetten beschriebene Verfahren.

Die Blumen werden, nachdem man sie abgeschnitten hat, auf große Fächer, welche in einen gut verschließbaren Kasten passen, gelegt und so eingesetzt, daß die belegten Fächer mit Schichten von Öl oder Fett abwechseln. Nachdem alles längere Zeit in dem verschlossenen Kasten geblieben ist, hat das Öl oder Fett die ätherischen Öle der Blumen vollständig angezogen; es ist eine wohlriechende Masse, die man weiterverarbeiten, auch versenden kann, geworden, während die nun verwelkten Blumen nicht mehr duften.

Dieses auf den ersten Blick veraltet erscheinende Übertragungsverfahren hat erst neuerdings seine Deutung erhalten. Während Rosen, Orangeblüten usw. die riechenden Stoffe vollständig ausgebildet enthalten, so daß man sie durch Extraktion und Destillation richtig ausnutzt, erzeugen die Blüten von Jasmin, Tuberose usw. diese Stoffe nur allmählich, während der ganzen Dauer ihrer Blütezeit. Tötet man also diese Blüten durch Anwendung eines Extraktions- oder Destillationsverfahrens, so erhält man nur die gerade fertig gebildete Menge der ätherischen Öle, aus 1000 kg 180—200 g. Das Enfleurage-Verfahren, welches den Blumen gestattet, allmählich abzublühen und ihre Riechstoffe währenddessen weiterzuentwickeln, liefert etwa die neunfache Menge.

Die Sache erklärt sich so, daß die gleich näher zu besprechenden Terpene allmählich durch Oxydation in die sauerstoffhaltigen und wohlriechenden Stoffe übergehen. Man sieht also zunächst, daß die Art der Gewinnung sich der Art des Vorkommens anpassen muß.

Namentlich aber wird man von neuem auf die Wichtigkeit des Studiums der Vorgänge in die Natur hingewiesen. Die Natur ist und bleibt unsere Lehrmeisterin, wie ich wiederholt hervorzuheben Gelegenheit hatte. Schon manches herrschende Verfahren hat sich daraus entwickelt, daß man die natürliche Bildungsweise des darzustellenden Stoffes erkannte.

Untersucht man einen solchen, unmittelbar von den Blumen übertragenen Riechstoff, so findet man, was zu Anfang angedeutet wurde. Er ist ein Gemenge aus vielen, verschieden zusammengesetzten Stoffen; z. B. enthält das von Jasminblüten abgegebene, ätherische Öl als Hauptbestandteile:

Jasmon	$C_{11}H_{16}O$,
Benzylacetat	$C_9H_{10}O_2$,
Benzylalkohol	C_7H_8O,
Linalylacetat	$C_{12}H_{20}O_2$,
Linalool	$C_{10}H_{18}O$,
Anthranilsäuremethylester	$C_8H_9NO_2$,
Indol	C_8H_7N.

Im Rosenöl, im Neroliöl, in der Veilchenwurzel usw. findet man wieder andere, — im ganzen gibt es außerordentlich viele Stoffe, die als riechende zu bezeichnen sind und sich dazu eignen, im Gemisch mit anderen als Wohlgerüche verwendet zu werden.

Die künstliche Darstellung von Rohstoffen für Parfümerie ist infolgedessen ein großer Industriezweig geworden; die Arbeit auf diesem Gebiete lohnt sich um so mehr, als nur ganz geringe Mengen charakteristisch riechender Stoffe erforderlich sind, um die gewünschte Wirkung hervorzurufen.

Diese charakteristisch riechenden Stoffe werden also in Alkohol und Äther gelöst, damit sie bei deren Verdunstung allmählich zur Geltung kommen, sie werden den fetten Ölen, den Seifen usw. mit demselben Erfolge zugesetzt; sie finden ferner, wenn sie nicht nur angenehm riechen, sondern auch gut schmecken und den Enzymen des Speichels widerstehen, Verwendung bei der Herstellung alkoholischer Getränke, bei der Darstellung von Schokolade, von Zuckerwaren und dergleichen mehr.

Als Stoffe, welche für solche Zwecke geeignet sind, haben schon früher in anderem Zusammenhange Erwähnung gefunden:

1. die bei dem Athylalkohol besprochenen, rein aliphatischen Verbindungen, gemischte Äther und Säureester;

2. das Nitrobenzol. Es wird aus einem der Hauptbestandteile des Steinkohlenteers, dem Benzol, gemacht und riecht wie Bittermandelöl.

Außerdem sind noch mehrere Gruppen von Riechstoffen zu kennzeichnen. Sie gehören zum Teil den aromatischen Verbindungen an, insofern man darunter Abkömmlinge des Benzols, Naphthalins usw. versteht, zum Teil aber den Terpenen.

Die Terpene zerfallen in drei Gruppen:

1. Olefinische Terpene oder Terpinogene. Das sind offene Kohlenstoffketten, z. B. Linalool;

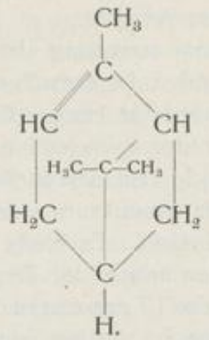
2. Terpane oder Menthane;

3. Kampferarten.

In der zweiten und dritten Gruppe finden sich Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffkernen. Doch sind diese Kerne etwas anders konstituiert wie Benzol und Naphthalin.

Im ganzen handelt es sich also um ziemlich verschiedene Stoffe. Da die Kohlenwasserstoffe dabei eine große Rolle spielen, stellen wir diese als die einfachsten voran und schließen die weniger einfachen gruppenweise an.

I. Unter den Kohlenwasserstoffen hat ein zyklisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ besonderen Wert. Es ist das Pinen. Seine Konstitution ist die folgende:



$C_{10}H_{16}$ im Terpentinöl.

Sie erinnert an Benzolderivate, zeigt aber auch Abweichung, insbesondere »Brücken«-Kohlenstoffatome, neben anderen Kohlenstoffatomen.

Pinen ist ein in Wasser unlösliches Öl, welches bei 156° siedet und bei 20° das spezifische Gewicht 0,858 hat. Es besitzt optische Eigenschaften, und zwar unterscheidet man je nach dem Vorkommen rechtsdrehendes und linksdrehendes.

Es ist ein Lösungsmittel für Harze, Fette, Kautschuk usw.

Reines Pinen hat wenig Geruch; es geht aber leicht in riechende Stoffe über, sowohl durch Oxydation an der Luft als durch Einwirkung von Säuren.

Zum Beispiel entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas Pinenchlorhydrat mit so auffallendem Geruch, daß man es früher als «künstlichen Kampfer« bezeichnete.

Jetzt ist die Darstellung des Kampfers aus Terpenen durch andere Verfahren wirklich zustande gekommen. Man sieht aus der Zusammenstellung der Formeln beider, daß es sich dabei im wesentlichen um einen Oxydationsvorgang handelt. Freilich ist außerdem Umlagerung erforderlich, und macht die Ausführung bedeutende Schwierigkeit. Aber der Wert, welchen die Terpene in diesem Zusammenhange haben, wird dadurch klar.

Diese Kohlenwasserstoffe sind als solche keine Riechstoffe. Ein natürliches, ätherisches Öl, welches viel Terpene und wenig sauerstoffhaltige Riechstoffe enthält, hat verhältnismäßig geringen Wert. Die Terpene sind aber die Muttersubstanzen, aus welchen die Riechstoffe entstehen.

Dieser Vorgang kann erstens in den Blumen und Pflanzenteilen seinen natürlichen Verlauf haben. Deshalb ist die Art der Gewinnung

natürlicher Riechstoffe von Bedeutung, wie oben an einem Beispiel gezeigt wurde. Der Vorgang kann aber auch als Synthese erfolgen. Dies ist noch an Beispielen zu erläutern, hat zu wichtigen Erfolgen geführt und eröffnet weitere Aussicht.

Bis jetzt ist die Hauptverwendung der Kohlenwasserstoffe noch eine andere. Sie gründet sich auf die erwähnten Eigenschaften, nämlich darauf, daß sie Lösungsmittel für Harze, Fette und dergleichen sind, und daß sie an der Luft durch Oxydation fest werden. Für diesen Zweck braucht man sie nicht rein darzustellen.

Man benutzt z. B. nicht reines Pinen, sondern Terpentinöl, welches hauptsächlich aus Pinen besteht. Es bleibt also einiges zu bemerken über Vorkommen bzw. Gewinnung des Terpentinöls.

Der Rohstoff für die Terpentinölgewinnung ist das Terpentin, ein Weichharz, welches sich aus Koniferenstämmen (Kiefern, Fichten, Lärchen usw.) nach Verwundung freiwillig ausscheidet. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird Terpentin zerlegt. Mit den Dämpfen geht das Terpentinöl in die Kondensationsvorrichtung; als Rückstand verbleibt Kolophonium.

Neben dem Terpentinöl ist zu nennen das ihm ähnliche »Kienöl«, ein Nebenprodukt der Teerschwelerei, und das »Harzöl«, welches durch trockene Destillation des Kolophoniums erzeugt wird.

Unter den Terpentinöl liefernden Ländern steht Nordamerika obenan. In den Südstaaten hat die Terpentinindustrie einen so gewaltigen Umfang angenommen, daß dort z. B. im Jahre 1896 700 000 dz Terpentinöl gewonnen wurden, dessen Wert 30 Millionen Mark betrug. Etwa zwei Dritteile hiervon gelangten zum Export, hauptsächlich nach Europa.

Rußland, mit einer Ausfuhr von 44 000 dz Terpentinöl, reicht, wie ersichtlich, nicht annähernd an die Produktion der nordamerikanischen Union heran; auch steht das russische Terpentinöl an Güte weit hinter dem amerikanischen zurück, während das französische Terpentinöl im allgemeinen am höchsten bewertet wird. Der Export von Terpentinöl aus Frankreich betrug aber 1896 nur 20 000 dz. Von noch geringerer Bedeutung ist die Terpentinölindustrie Österreichs und Deutschlands (Straßburger Terpentin).

Das Terpentinöl besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,85 bis 0,91. Sein Siedepunkt liegt bei 160°. Terpentinöl vermag Harze, Fette und ätherische Öle, Kautschuk usw. ungemein leicht aufzulösen. Licht und Luft verändern es, zumal in Gegenwart von Wasser. Es nimmt Sauerstoff auf; unter Freiwerden von Ameisensäure, Essigsäure usw. tritt Verharzung ein. Seine Löslichkeit in Alkohol wird hierdurch stark beeinflußt. In frisch destilliertem Zustande ist sie nicht bedeutend,

wächst aber mit zunehmendem Alter des Terpentinöls. Die Terpentinöle verschiedener Herkunft unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihres optischen Drehungsvermögens. Das amerikanische Terpentinöl dreht den polarisierten Lichtstrahl in der Regel etwa 14° nach rechts, während das französische ihn 30—40° nach links dreht.

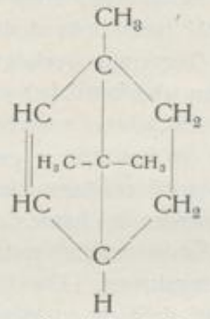
Die Gewinnung des Terpentins erfolgt in den verschiedenen Produktionsländern nach den gleichen Methoden. Sobald die Fichtenstämme ein Alter von 20—30 Jahren erreicht haben, können sie unbeschadet ihres Wachstums in Benutzung genommen werden. Etwa 1 Fuß über dem Erdboden wird zunächst ein Sammelbecken aus dem Stamm ausgehauen; dann werden im Laufe des Sommers fortschreitend nach der Entfernung der Rinde parallel verlaufende Kerben oberhalb des Beckens mit der Axt eingehauen. Die Sammelbecken, welche in Amerika häufig doppelt und dreifach an einem einzigen Stamme sich befinden, füllen sich in wenigen Wochen mit dem Terpentin und müssen dann mit flachen Kellen in Holzeimer entleert werden. Da die Harzabsonderung den ganzen Sommer hindurch anhält, ist die Ausbeute an Schöpfharz, welche eine einzige »Terpentinfarm« von 6000—7000 Morgen mit einem Bestande von 100 000 Kiefern zu liefern vermag, eine sehr beträchtliche. Um sie zu bewältigen, sind kupferne Destillierblasen in Gebrauch, welche 3000 l Schöpfharz zu verarbeiten gestatten. Während der Beheizung der Blase von außen wird Wasser beständig in das Innere eingelassen und die mit den Wasserdämpfen übergehenden Dämpfe des Terpentinöls in einer Kühltonne in üblicher Weise niedergeschlagen. Während einer vierjährigen Betriebszeit werden auf einer solchen Farm etwa 400 000 l Terpentinöl und etwa 60 000 Faß mit je 140 kg rückständigen Harzes (Kolophonium) gewonnen.

Das Terpentinöl findet neben dem Terpentin allgemeine Benutzung im Tischlergewerbe bei der Herstellung der Möbelpolitur. Wegen seines Lösungsvermögens für Harze und Öle ist es ferner in der Lack- und Ölfarbenindustrie geschätzt. Es dient auch medizinischen Zwecken, als Mittel gegen Bandwurm usw. Zu beachten ist indessen, daß das fortdauernde Einatmen der Terpentinöldämpfe Nierenaffektionen veranlassen kann (Malerkrankheit).

Seine besondere Bedeutung hat das Terpentinöl wegen der nahen Beziehungen seines Hauptbestandteiles »Pinen« zu den Riechstoffen, wie oben erläutert wurde.

Das Pinen ist aber nicht der einzige Kohlenwasserstoff, der in diesen Zusammenhang gehört. Hinzuzufügen sind an erster Stelle Isomere des Pinens, namentlich Camphen, das im Kampferöl und

anderen ätherischen Ölen vorkommt. Es wird fest und schmilzt bei 51—52°. Der Siedepunkt ist 159°. Die Konstitution ist derjenigen des Pinens ähnlich, wie die folgende Formel zeigt:



Camphen, $C_{10}H_{16}$,

während das andere Isomere, das Kamphilen, schon mehr abweicht.

Außerdem sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe hier zu nennen: Cymol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$, Siedepunkt 175°, und Styrol, $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, Siedepunkt 144 - 144,5°.

Im ganzen kommen also verschiedenartige Kohlenwasserstoffe in Betracht. Sie gehören teils der Terpengruppe, teils der aromatischen Reihe an.

Ebenso steht es mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen; diese sind verschiedenartige Alkohole, Phenole und Phenoläther, Aldehyde und Ketone. Es folgen also:

II. Alkohole.

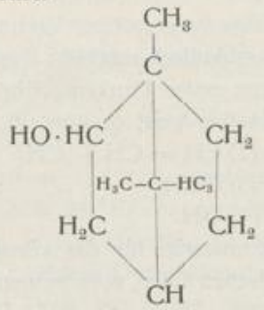
1. Linalool oder Linalylalkohol ist eine bei 197—199° siedende Flüssigkeit der Formel $C_{10}H_{18}O$; die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C = CH - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH = CH_2$$

stellt den Kohlenwasserstoff des Linalools als ein olefinisches Terpen hin. Es riecht nach Rosen und Zitronen. Der Name kommt von Lignum aloës, und das Aloeholz ist die schon im Alten Testament erwähnte »Spezerei«, welche den Alkohol oder seinen Essigäther enthält.

In diesen beiden Formen kommt Linalool auch in vielen ätherischen Ölen vor, z. B. im Bergamottöl, Lavendelöl und Thymianöl.

2. Borneol, $C_{10}H_{18}O$, hat eine wesentlich abweichende Konstitution, wie die Formel



erkennen läßt; es ist ein gut kristallisierender, dem Kampfer ähnlich riechender und deshalb als Borneokampfer bezeichneter Alkohol mit optischen Eigenschaften. Er schmilzt bei 206—207°, siedet bei 212° und sublimiert schon stark unterhalb seines Schmelzpunktes.

Er findet sich auf Borneo und Sumatra in alten Stämmen von Dryobalanops camphora, kommt aber auch als Ester in mehreren ätherischen Ölen vor.

Als ein erster und wichtiger Schritt auf dem Wege, der uns von diesem exotischen Vorkommen unabhängig macht, ist es anzusehen, daß wir Borneol hier machen können, freilich bis jetzt nur aus Pinen. Das letztere ist aber so leicht und reichlich zu beschaffen, daß darin ein wesentlicher Vorzug liegt.

Die Sache verläuft sehr einfach, indem sich Oxalsäure zu Pinen addiert und einen Ester des Borneols liefert, welcher dann verseift wird.

III. Phenole und Phenoläther.

1. Thymol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ OH\\(4)\ CH(CH_3)_2\end{cases}$ ist ein nach Thymian riechendes Phenol. Es kristallisiert gut, schmilzt bei 50—51° und siedet bei 232°. Thymol spielt nicht nur eine Rolle als Riechstoff im Thymianöl, aus dem es am besten hergestellt wird, und in anderen ätherischen Ölen, es ist auch ein gebräuchliches Antiseptikum, nicht so ätzend und giftig wie Phenol.

2. Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_2-CH=CH_2\\(3)\ OCH_3\\(4)\ OH\end{cases}$, ist ein Phenoläther und riecht nach Gewürznelken. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 248° siedet. Es läßt die physiologische Wirkung der

Riechstoffe deutlich erkennen, insofern stärkere Dosen, innerlich genommen, Schwindel und Rausch hervorrufen.

Auch kann man die Neigung derartiger Verbindungen, sich durch Oxydation zu verändern, anschaulisch machen: Eugenol, mit trockenem Silberoxyd gemischt, verbennt unter Funkensprühen.

Durch Erhitzen mit Alkalien geht es über in

Isoeugenol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH = CH - CH_3\\(3)\ OCH_3\\(4)\ OH\end{cases}$; dessen Acetverbindung bildet das Ausgangsmaterial für das künstliche Vanillin.

Ähnliche, in den ätherischen Ölen vorkommende Phenoläther sind Anethol, Safrol usw.

Für Eugenol benutzt man am besten Nelkenöl als Material; die anderen kommen im Anisöl, Sassafrasöl usw. vor.

Phenoläther werden aber auch künstlich hergestellt, und zwar mit Hilfe von β-Naphthol (aus dem Naphthalin des Steinkohlenteers). Denn β-Naphtholmethyläther und β-Naphtholäthyläther, $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot CH_3$ und $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot C_2H_5$, riechen wie Neroliöl und wie Akazien, während sonst die Naphthalinverbindungen unangenehmen Geruch haben.

IV. Aldehyde.

1. Benzaldehyd, $C_6H_5\cdot CHO$, eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 179°, hat den Geruch, der in den bitteren Mandeln nach der Lagerung hervortritt. Er heißt daher auch Bittermandelöl und wird vielfach durch das ähnlich riechende Nitrobenzol ersetzt.

Sein Vorkommen gibt ein zweites Beispiel dafür, daß die riechenden Stoffe sich allmählich entwickeln. Die bitteren Mandeln enthalten ebenso wie die Kerne von Kirschen, Aprikosen und Pfirsichen Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$.

Dieses Glykosid wird durch Emulsin, ein in vielen Früchten vorkommendes Enzym, gespalten in folgender Weise:

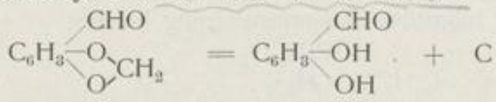
$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Glukose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5\cdot CHO}$$

Der Benzaldehyd entsteht also neben Blausäure und Zucker allmählich, während andere Riechstoffe durch fortschreitende Oxydation gebildet werden, ebenfalls langsam.

2. Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases}$, kommt im Spiräaöl vor. Er wird auch künstlich aus Phenol und Chloroform durch Natronlauge dargestellt.

3. Piperonal oder Heliotropin, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CHO\\(3)\ O\\(4)\ O\end{cases}CH_2$, ist der

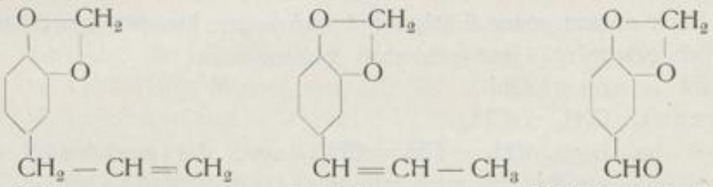
gut kristallisierende Methylenäther des Protokatechualdehyds. Er schmilzt bei 37° und siedet bei 263°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zeigt er ein eigentümliches Verhalten. Er zerfällt in Protokatechualdehyd und fein verteilten Kohlenstoff:



Piperonal — Protokatechualdehyd — Kohlenstoff.

Er hat den Geruch der Blüten von Heliotrop und kommt daher als »Heliotropin« in den Handel. Er wurde früher aus den Blüten von Spiraea Ulmaria L. durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Demgemäß war sein Preis ein hoher; man zahlte vor 25 Jahren für 1 kg dieses ätherischen Öles etwa 3000 Mk.

Der gleiche Stoff wird jetzt künstlich, z. B. aus dem Safrol des in Nordamerika weit verbreiteten Sassafrasbaumes, erzeugt, wie die folgenden Formeln andeuten:

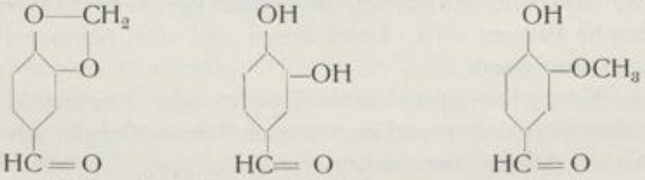


Safrol — Isosafrol — Piperonal (Heliotropin).

Dies hat den Rückgang des Preises für 1 kg Piperonal auf 30 Mk. veranlaßt.

Die Oxydation von Isosafrol vollzieht sich durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nachher ist durch Destillation mit Wasserdampf, Ausziehen mit Äther und Behandeln mit Bisulfit leicht zu reinigen.

4. Vanillin, C_6H_3—(1) CHO, (3) OCH_3, (4) OH. Die riechende Substanz der Vanillenschote ist ebenfalls kristallinisch, schmilzt bei 80—81° und siedet bei 285°. Mit dem Heliotropin hat es eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich seiner Konstitution; beide sind Äther des Protokatechualdehyds:



Piperonal (Heliotropin) (Methylenäther des Protokatechualdehyds) — Protokatechualdehyd. — Vanillin (Methyläther des Protokatechualdehyds)

Wichtiger für seine künstliche Herstellung wurde der Umstand, daß es Beziehungen zu dem auch bei uns in Tannen, Fichten usw. vorkommenden »Koniferin« hat. Man entnahm daher den jungen Tannen unseres Harzgebirges den Bast, welcher zunächst Koniferin, d. h. die Substanz der folgenden Zusammensetzung lieferte:

$$C_6H_3 \begin{cases} OC_6H_{11}O_5 \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_2OH. \end{cases}$$

Diese spaltet durch Einwirkung von Emulsin, bei Gegenwart von Wasser, Glukose ab, so daß zurückbleibt:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_3. \end{cases}$$

Daraus entsteht durch Oxydation Vanillin,

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CHO. \end{cases}$$

Nach diesem ersten Erfolge sind auch andere Darstellungsverfahren möglich geworden. Jetzt geht man meistens von

Eugenol, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH_2 - CH = CH_2, \end{cases}$ aus, das zunächst in Isoeugenol, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_3, \end{cases}$ übergeführt wird. Dieses wird in die Acetverbindung verwandelt, als solche mit Chromsäure oxydiert und nachher durch Abspaltung der Acetylgruppe in Vanillin verwandelt.

Preis ∅

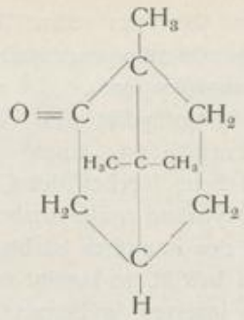
Das Vanillin wird nicht nur in der Parfümerie gebraucht, sondern auch im Konditorgewerbe, besonders bei Herstellung der Schokolade. Der Preis ist infolge der Synthese in 20 Jahren von 7000 Mk. pro Kilogramm auf 90 Mk. gesunken.

Zu den Aldehyden, die in diesem Zusammenhange von Wert sind, gehören noch das Citral, das Citronellal und der Zimtaldehyd.

V. Ketone. Es gibt 8—10 ketonartige Verbindungen, die als Riechstoffe bekannt sind. Unter diesen sind zwei besonders wertvoll: Kampfer und Jonon.

1. Kampfer ist als Japan-Kampfer oder Laurineenkampfer zu unterscheiden von dem vorhin genannten Borneo-Kampfer oder Borneol, der als ein Alkohol beschrieben wurde.

Der Kampfer par excellence hat die Formel $C_{10}H_{16}O$. Seine Konstitution ist die folgende:



Japan-Kampfer.

Er bildet eine zähe, kristallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Sublimation findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch statt. Sie führt in geschlossenen Gefäßen zur Bildung glänzender, hexagonaler Kristalle. Damit hängt es auch zusammen, daß reiner Kampfer, auf Wasser geworfen, in lebhaft kreisende Bewegung gerät und ein kleines Stück bald verschwindet.

Dabei ist die Löslichkeit im Wasser gering (1 Teil Kampfer löst sich in 1300 Teilen Wasser von 20° C). Die Lösungen in Alkohol usw. sind rechtsdrehend.

Vorkommen. Der Kampfer findet sich abgelagert in den Spalten des Kampferbaums, Laurus camphora, der in Japan — besonders auf der Insel Formosa — und in China wächst.

Auch die Blätter des Baumes enthalten etwas, die Früchte sogar viel Kampfer, wie der Geruch deutlich verrät.

Man kocht daher meistens alle Teile des Baumes — insbesondere das Holz — aus. Dann wird der mit den Wasserdämpfen entweichende Kampfer durch Kühlung des auf das Kochgefäß gelegten Deckels an dem letzeren gleichzeitig mit beträchtlichen Mengen von Kampferöl niedergeschlagen. In Europa wird der so gewonnene Rohkampfer durch Sublimation mit Kohle, Sand und Ätzkali gereinigt.

Deutschland allein bezieht zu diesem Zwecke Rohkampfer aus Japan für 4½ Millionen Mark.

Der Weltbedarf an Kampfer soll sich auf jährlich 5 000 000 kg belaufen.

Die Versuche, ihn künstlich in lohnender Weise darzustellen, werden daher eifrig betrieben. Bisher sind jedoch Erfolge nur erzielt worden, indem man von anderen, dem Kampfer nahestehenden Naturprodukten, Pinen und Borneol, ausging. Daß insbesondere das letztere durch Oxydation Kampfer liefert, ist lange bekannt und erscheint bei Vergleich der Konstitutionsformeln sehr einfach. Die gewöhnlich in Eisessig

ausgeführte Oxydation gibt aber nur etwa 10 % Ausbeute. Die günstigeren Bedingungen, die neuerdings ermittelt wurden, liegen darin, daß man von Terpentinöl ausgehen kann.

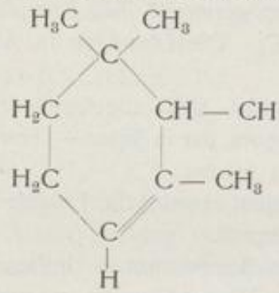
Das oben vorgeführte Chlorhydrat des Pinens liefert bei der Destillation über Kalk Kamphilen, einen dem Pinen isomeren Kohlenwasserstoff, der auch beim Kochen des Chlorhydrats mit Soda entsteht und bei geeigneter Oxydation reiche Ausbeute an Kampfer ergibt.

Eine richtige Synthese des Kampfers ist bisher nicht gelungen [1]).

Was die Verwendungen betrifft, so kommt zunächst die allgemeine Benutzung zum Töten von Insekten in Betracht. Außerdem braucht die Zelluloidbereitung und die Sprengstoffindustrie sehr große Mengen.

Die bekannte Wirkung des Kampfers, welche darin besteht, die Herztätigkeit zu beleben, kann wohl als die Erklärung für die Wirkung der Riechstoffe im allgemeinen angenommen werden. Wenn wir finden, daß diese Stoffe erfrischend, nervenstärkend usw. wirken, so beruht dies offenbar auf einem ähnlichen Einfluß.

2. Jonon, abgeleitet von dem griechischen Ἴον, Veilchen, ist



$CH - CH = CH - CO - CH_3$, d. i. $C_{13}H_{20}O$.

Es ist ein Isomeres des in den Veilchenwurzeln, der Wurzel von Iris florentina, als Glykosid vorkommenden Irons und hat, wie dieses den Geruch der Veilchen. Auch dieser Geruch tritt erst auf, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind.

Jonon ist ein Öl vom Siedepunkt 126—128°.

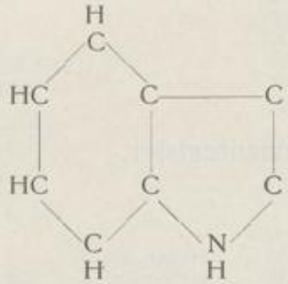
Zur Darstellung von Jonon wird Citral, das ist der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton, C_3H_6O, bei Gegenwart eines Alkalis kondensiert und dann das so gebildete Pseudojonon durch Schwefelsäure oder Natriumbisulfat umlagert.

Außer den sauerstoffhaltigen kommen auch Stickstoffverbindungen bei den Riechstoffen vor.

Unter den Riechstoffen des Jasminöls waren aufzuführen;

[1]) Vgl. G. Komppa, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **36**, 4332 (1903).

Anthranilsäuremethylester und Indol. Die Anthranilsäure ist schon für die Indigodarstellung wichtig geworden, und das Indol führt sich, wie die ebengenannte Säure, auf Indigo zurück. Seine Konstitution ist



$= C_8H_7N.$

Das Indol entsteht aus vielen Indigoderivaten, aber auch aus Albumin. Es kristallisiert und schmilzt bei 52°. Seine chemische Natur ist die einer sehr schwachen Base, sein Geruch fäkalartig, so daß es nur im Zusammenhange mit anderen Stoffen angenehm wirken kann.

Zu den Anwendungen der Riechstoffe in den gebräuchlichen Formen ist überhaupt zu bemerken, daß eine besondere Kunst darin besteht, richtig zu verdünnen und richtig zu mischen.

Kaum einer dieser Stoffe wirkt in konzentriertem Zustande für sich allein in der gewünschten Weise. Vielmehr kommen die angenehmen Eindrücke, wie zu Anfang hervorgehoben wurde, meistens durch Zusammenwirken mehrerer zustande und nur dann, wenn geringe Mengen eingeatmet werden.

Durchgelernt
16. Mai 1914.
H. Hammerbacher.