

## Die Öle der Agrumen.

Als Agrumen, italienisch „*Agrumi*“, bezeichnet man die kultivierten *Citrus*-Arten, deren Früchte, z. B. Citronen, bittere und süße Pomeranzen (Apfelsinen), Limetten und andre sich allgemeiner Beliebtheit erfreuen. Sie gedeihen am besten in der subtropischen Kulturzone, weniger gut in den Tropen, wo ihre Früchte nicht das volle Aroma erlangen. Ihr Anbau wird in erheblichem Umfange in den Küstenländern und auf den Inseln des mittelländischen Meeres betrieben. An der Spitze steht Italien, dessen größte Produktionsgebiete Sizilien und das benachbarte Kalabrien sind. Ferner sind zu nennen: Spanien und Portugal, Südfrankreich, die Azoren, Marokko, Syrien und Malta. In Kalifornien und Florida sind weite Landstrecken mit Citronen- und Pomeranzenbäumen bebaut. Die westindischen Inseln liefern Limetten. Auch in Südamerika, in Australien, in Indien sowie in Japan und China ist die Kultur der *Citrus*-Arten weit verbreitet. Von diesen sich über alle Erdteile erstreckenden Gebieten sind es aber nur ganz vereinzelte Gegenden, in denen die so außerordentlich wertvollen Agrumenöle hergestellt werden. Für die durch Pressung gewonnenen Öle, Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl, kommen Sizilien und Kalabrien, für Limettöl und Pomeranzenöl Westindien in Betracht. Südfrankreich liefert Neroli- und Petitgrainöl, Paraguay nur Petitgrainöl. In Kalifornien hat man angefangen, das Öl der Früchte durch Extraktion herzustellen.

Während die Öle von Blättern und Blüten der Agrumen, wie Neroli- und Petitgrainöl, auf die gewöhnliche Weise durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden, stellt man die Öle der Agrumenfrüchte durch Auspressen der Fruchtschalen dar, weil hier die Dampfdestillation ein ganz minderwertiges oder

unbrauchbares Produkt liefert. Das Öl ist in Sekretbehältern in der äußersten Schicht der Schale enthalten, die nur aufgerissen zu werden brauchen, um ihren wohlriechenden Inhalt abzugeben.

In Süditalien, d. h. auf Sizilien und der Südspitze von Kalabrien, sind zur Gewinnung von Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl drei verschiedene Verfahren in Gebrauch: der *Spugna*-Prozeß, der *Scorzetta*-Prozeß und die Fabrikation mit der *Macchina*. Die beiden ersten Methoden sind bei Citronenöl, die zuletzt genannte bei Bergamottöl beschrieben.

Ein früher in Nizza zur Ölgewinnung verwendetes Instrument ist die „Ecuelle à piquer“. Sie besteht aus einer mit aufrecht stehenden messingnen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angestochenen Früchte lassen das Öl heraustropfen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in die Sammelgefäße entleert wird. In Südfrankreich wird gegenwärtig kein Öl mehr aus Agrumenschalen gewonnen. Das Ecuelle-Verfahren wird jetzt aber noch in Westindien bei der Darstellung von Limettöl angewandt. Das bereits erwähnte, in Kalifornien ausgeübte Extraktionsverfahren wird bei Citronen und Pomeranzen gebraucht.

Manchmal werden die unreifen Fallfrüchte sowie die ausgepressten Rückstände oder der Filterschlamm mit Wasser destilliert. Das erhaltene Öl ist aber ausnahmslos von ganz geringer Qualität und dient nur zum Verschneiden der schlechtesten Sorten des gepressten Öls.

Die gepressten Agrumenöle werden im Handel auch als Essenzen bezeichnet.

**Produktion und Handel.** Über den gewaltigen Umfang der süditalienischen Produktion von Bergamott-, Citronen-, Mandarinen- und Orangenfrüchten und den daraus gewonnenen Ölen liegen leider keine neueren Zahlenangaben vor, und es muß hierfür auf die in der I. Auflage dieses Buches, S. 609, angegebenen Zahlen hingewiesen werden.

Über die Ausfuhr an Agrumenölen finden sich in den Berichten von Schimmel & Co. regelmäßig Statistiken aus der Feder des Kaiserlichen Konsuls in Messina, Herrn Ed. Jacob, die sowohl die Mengen und Werte der Ölausfuhr jedes der vier Häfen Messina, Catania, Reggio, Palermo, wie auch die Be-

stimmungsländer der Ausfuhr angeben. Nachstehend seien die wichtigsten Zahlen der letzten Jahre wiedergegeben.

## Gesamtausfuhr 1890 bis 1913.

1913 . . .	731 712	kg	im Werte von	21 686 005	Lire
1912 . . .	829 343	"	"	20 405 277	"
1911 . . .	767 371	"	"	15 679 825	"
1910 . . .	629 897	"	"	11 970 810	"
1909 . . .	604 299	"	"	11 676 575	"
1908 . . .	1 059 311	"	"	21 138 675	"
1907 . . .	1 056 899	"	"	24 173 030	"
1906 . . .	948 328	"	"	18 556 053	"
1905 . . .	868 244	"	"	13 709 760	"
1904 . . .	1 006 103	"	"	14 758 590	"
1903 . . .	864 770	"	"	11 964 839	"
1902 . . .	1 085 497	"	"	15 196 958	"
1898 . . .	667 293	"	"	9 015 083	"
1894 . . .	666 740	"	"	8 308 148	"
1890 . . .	301 879	"	"	5 056 214	"

## Gesamtausfuhr 1912 und 1913.

## 1912

Messina . . .	617 693	kg	im Werte von	14 824 632	Lire
Catania . . .	90 555	"	"	2 173 320	"
Reggio . . .	65 695	"	"	2 299 325	"
Palermo . . .	55 400	"	"	1 108 000	"
Zusammen	829 343	kg	im Werte von	20 405 277	Lire

## 1913

Messina . . .	550 038	kg	im Werte von	16 501 140	Lire
Catania . . .	33 993	"	"	1 019 790	"
Reggio . . .	47 305	"	"	1 655 675	"
Palermo . . .	100 376	"	"	2 509 400	"
Zusammen	731 712	kg	im Werte von	21 686 005	Lire

Ausfuhr der einzelnen Häfen nach den Haupt-  
Verbrauchsländern im Jahre 1913.

## Vereinigte Staaten.

Messina . . .	297 061	kg	im Werte von	8 911 830	Lire
Catania . . .	9 853	"	"	295 590	"
Reggio . . .	5 109	"	"	178 815	"
Palermo . . .	33 740	"	"	843 500	"
Zusammen	345 763	kg	im Werte von	10 229 735	Lire

## Großbritannien.

Messina . . .	112029 kg im Werte von	3360870 Lire
Catania . . .	4583 " " " "	137490 "
Reggio . . .	307 " " " "	10745 "
Palermo . . .	33115 " " " "	827875 "
Zusammen	150034 kg im Werte von	4336980 Lire

## Frankreich.

Messina . . .	40265 kg im Werte von	1207950 Lire
Catania . . .	3600 " " " "	108000 "
Reggio . . .	24891 " " " "	871185 "
Palermo . . .	7396 " " " "	184900 "
Zusammen	76152 kg im Werte von	2372035 Lire

Österreich-Ungarn<sup>1)</sup>.

Messina . . .	44968 kg im Werte von	1349040 Lire
Catania . . .	4437 " " " "	133110 "
Reggio . . .	1058 " " " "	37030 "
Palermo . . .	18062 " " " "	451550 "
Zusammen	68525 kg im Werte von	1970730 Lire

Norddeutsche Häfen<sup>1)</sup>.

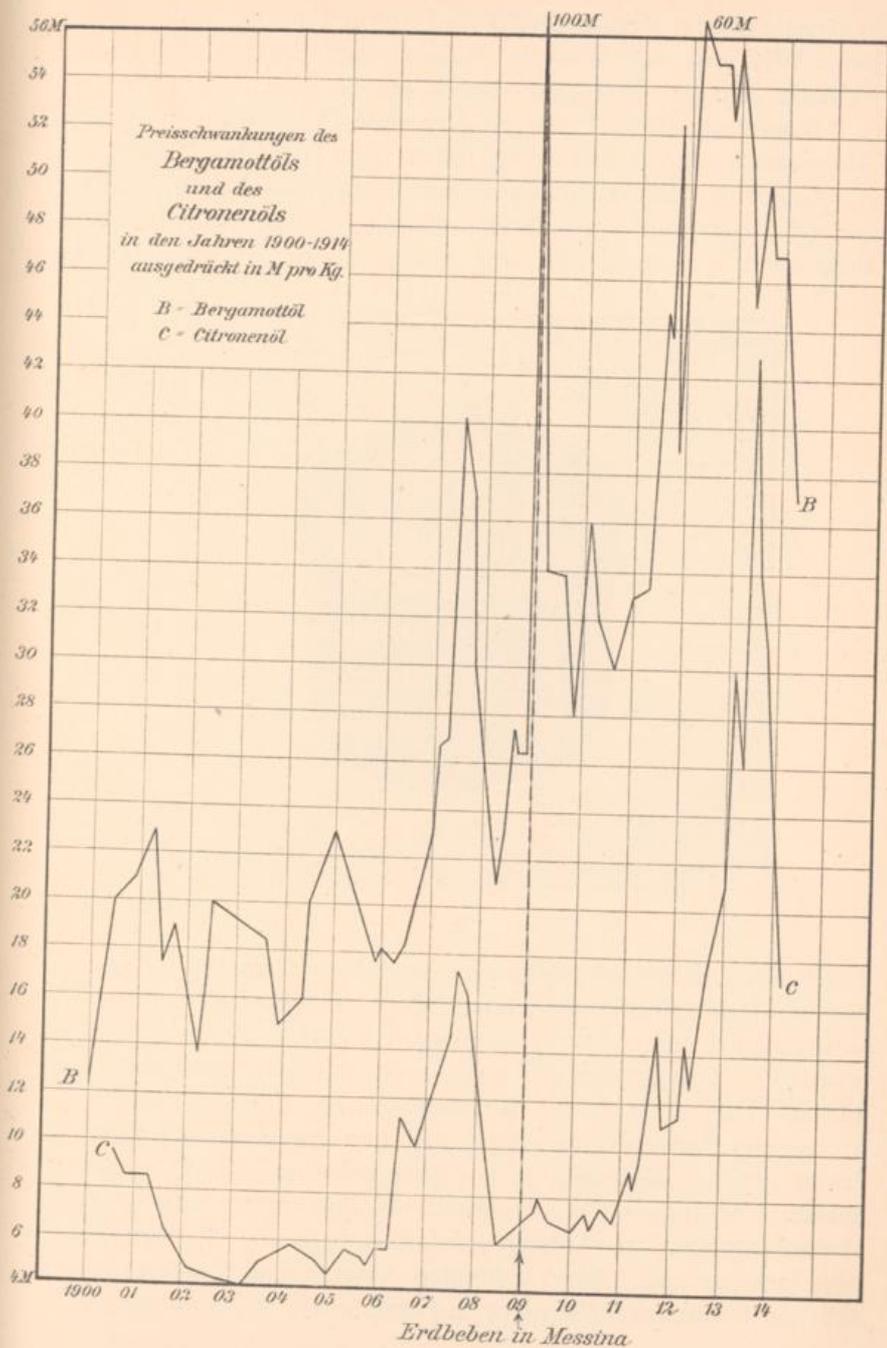
Messina . . .	10158 kg im Werte von	304740 Lire
Catania . . .	3477 " " " "	104310 "
Reggio . . .	12283 " " " "	429905 "
Palermo . . .	5606 " " " "	140150 "
Zusammen	31524 kg im Werte von	979105 Lire

Es betrug somit der Anteil der gesamten Haupt-Ausfuhr-  
länder im Jahre 1913

	% der Menge	% des Wertes
Vereinigte Staaten . . . . .	47,3	42,0
Großbritannien . . . . .	20,5	20,0
Frankreich . . . . .	10,4	10,9
Österreich-Ungarn <sup>1)</sup> . . . . .	9,4	9,1
Norddeutsche Häfen <sup>1)</sup> . . . . .	4,3	4,3

Aus vorstehenden Zahlen läßt sich folgendes Preisverhältnis  
entnehmen. In Messina und Catania betrug im Jahre 1913 der  
Durchschnittswert eines Kilogramms ausgeführten Öls 30 Lire.

<sup>1)</sup> Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der größte Teil des für Deutsch-  
land bestimmten Öls über Triest geht, also in der Statistik unter „Österreich-  
Ungarn“ erscheint.



in Reggio (meist Bergamottöl!) 35 Lire, in Palermo 25 Lire. Im Jahre 1912 war der Wert in Messina und Catania 25 Lire, in Palermo 20 Lire, in Reggio aber schon 35 Lire.

Das fertige, durch Filtrieren gereinigte Öl kommt in kupfernen „Ramieren“ von 25 und 50 kg Inhalt (Fig. 1) in den Handel.

Gegenüber der süditalienischen Agrumenölindustrie, die fast nur auf Sizilien und in Kalabrien ansässig ist, kommt die Industrie anderwärts gepreßter Öle, mit Ausnahme der Gewinnung des

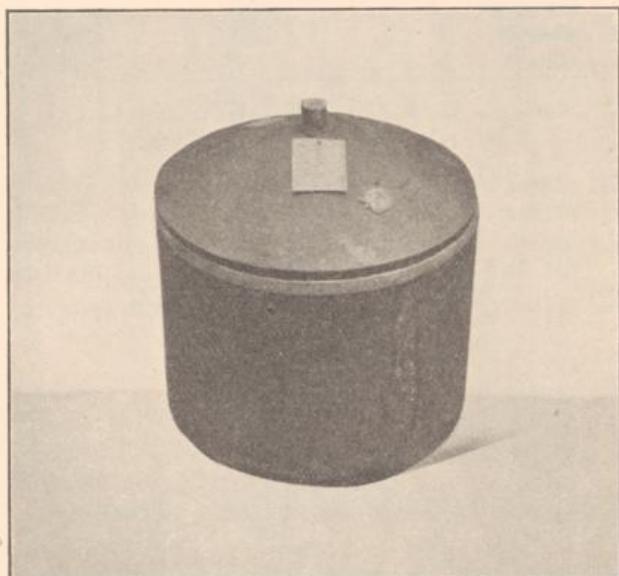
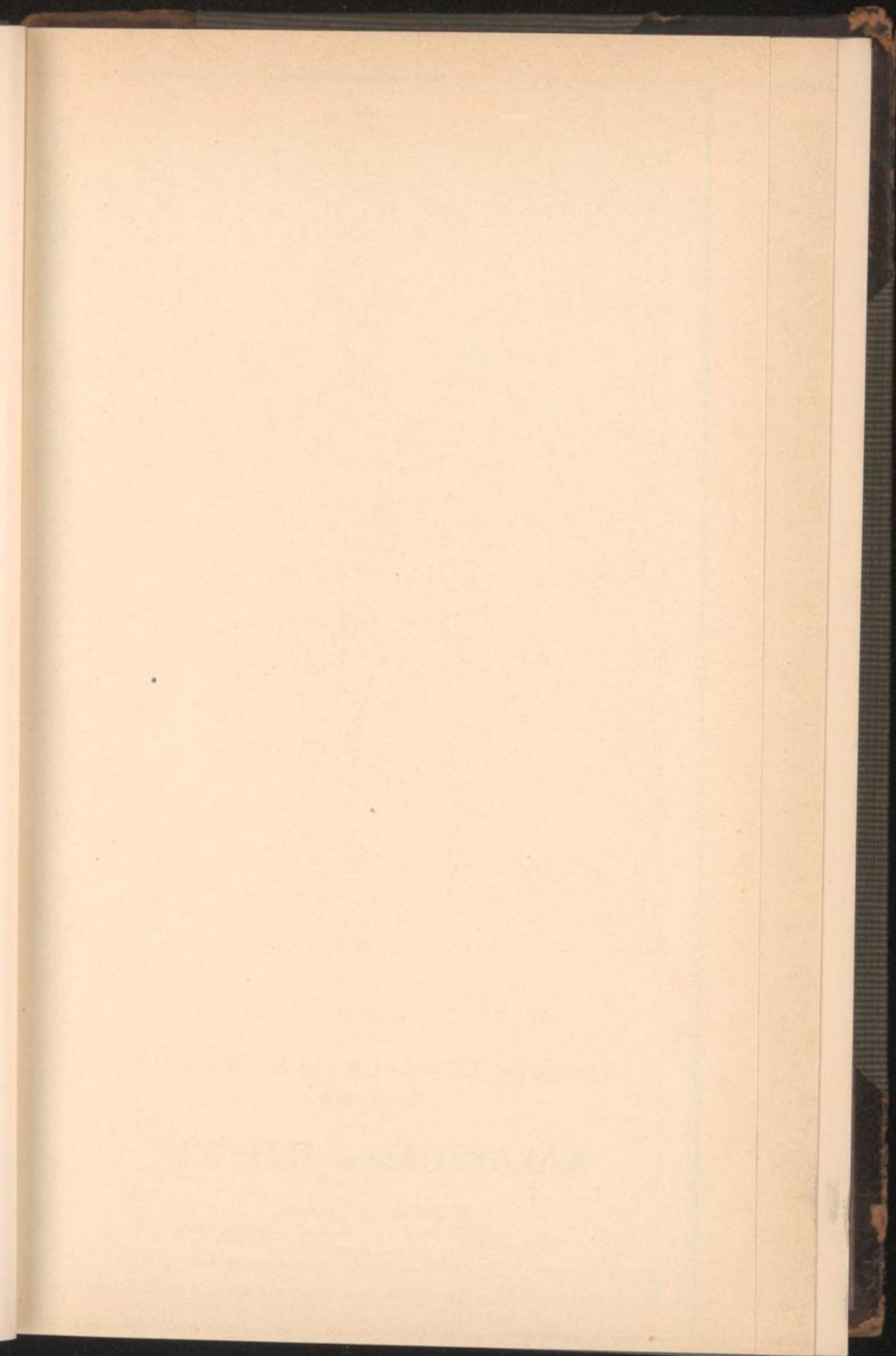


Fig. 1.

Limettöls auf der westindischen Insel Montserrat, kaum in Betracht. Doch sind in den letzten Jahren verschiedentlich in Nordamerika Versuche zur Gewinnung von Agrumenölen gemacht worden, hauptsächlich von Orangenöl, und zwar in Kalifornien, Florida und auf Jamaica. Welchen Umfang die augenscheinlich vielversprechenden Unternehmungen dort angenommen haben, ist leider nicht zahlenmäßig zu ermitteln gewesen. Die Qualität des daselbst erzeugten Öls entsprach im allgemeinen den üblichen Anforderungen. Zu Anfang des Jahres 1914 war die Menge des von Jamaica nach den Vereinigten Staaten und Europa ausgeführten Pomeranzenöls nicht unbeträchtlich, da süditalienische



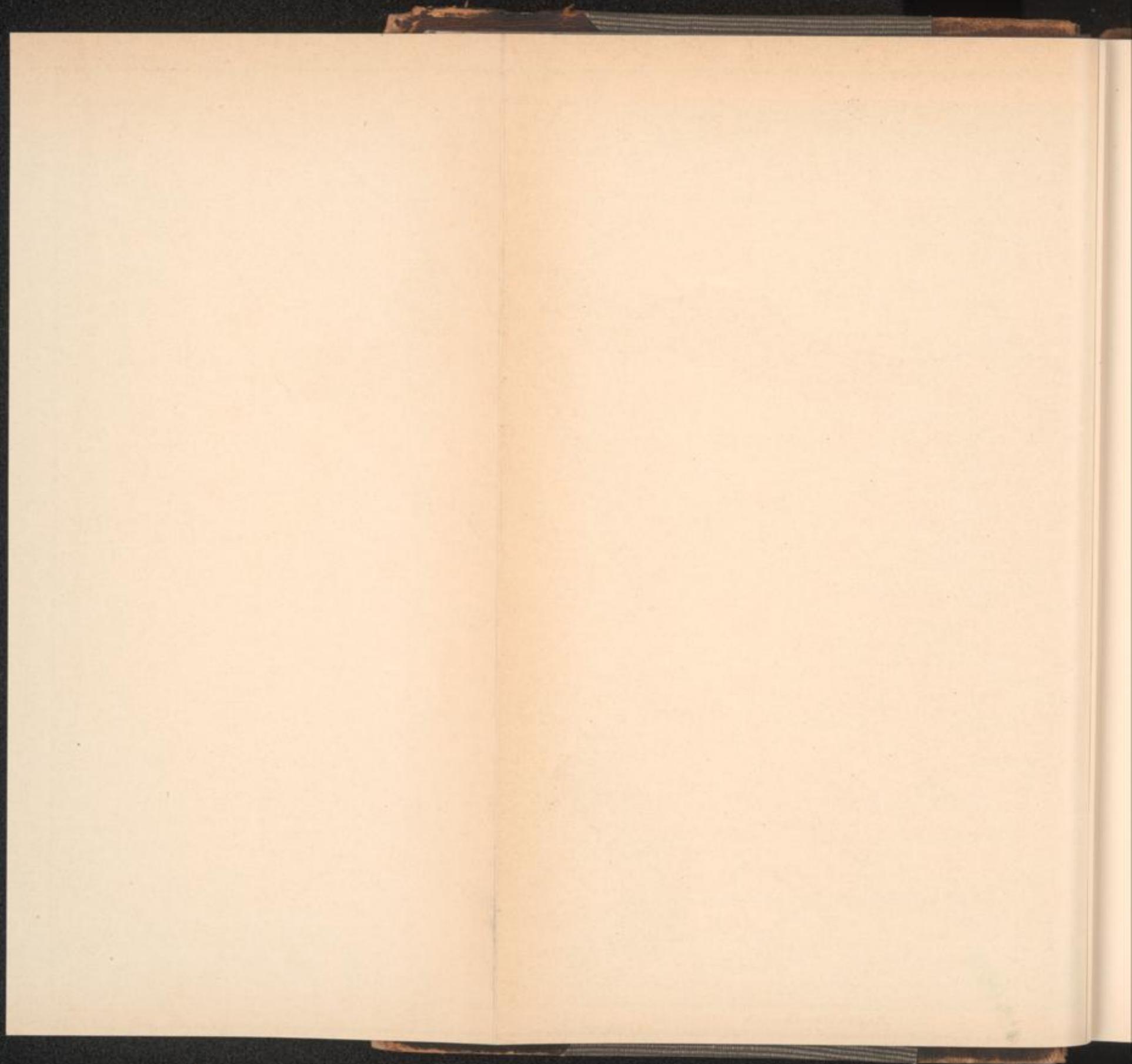


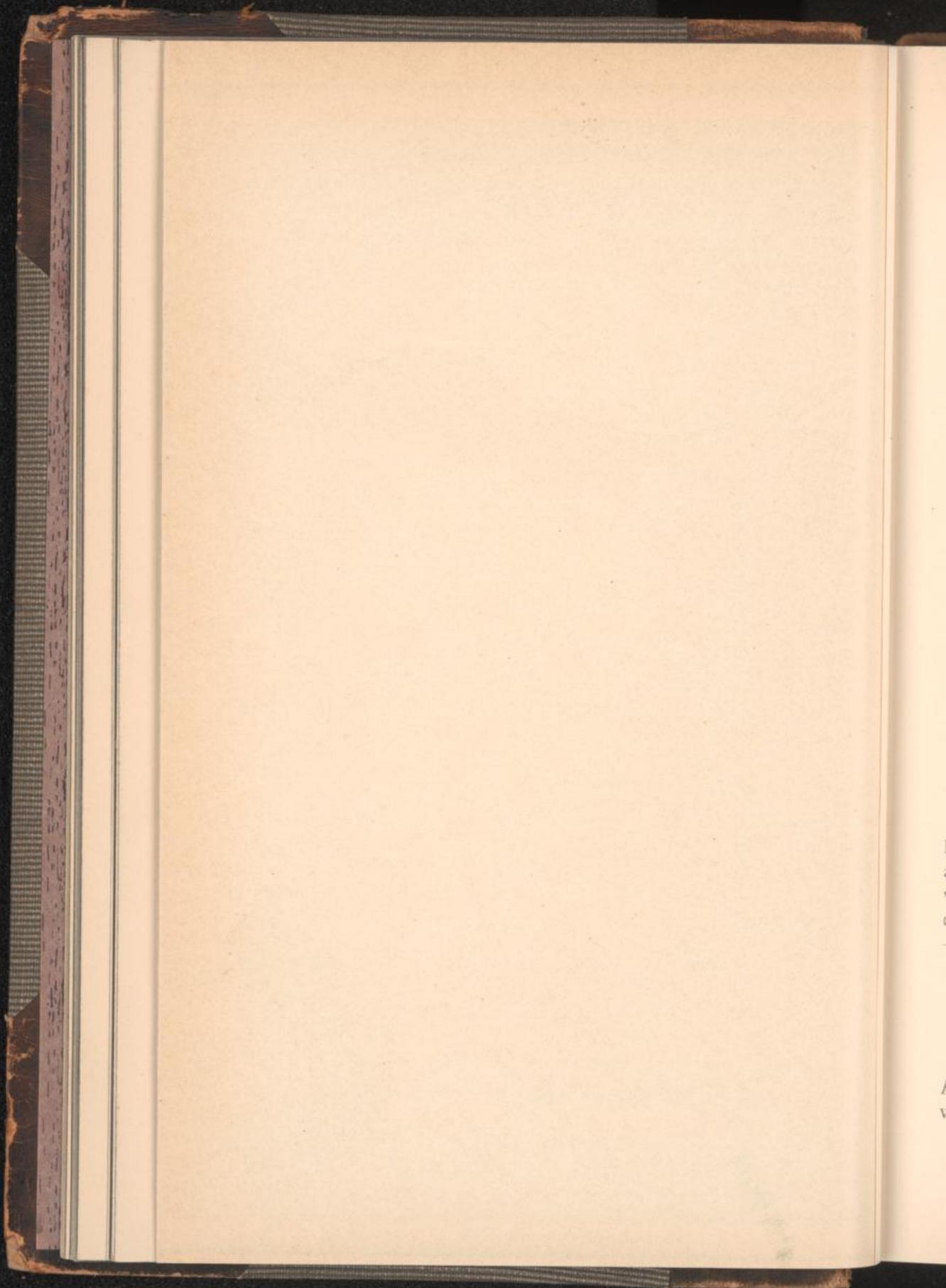


**DIE FABRIKATIONS-GEBIETE**  
 der  
**ORANGEN-CITRONEN-und BERGAMOTT-ESSENZ**  
 in  
**KALABRIEN u. SIZILIEN.**

Maßstab 1:1 100 000.

- Erläuterung: (KALABRIEN)**
- Bergamott-Gebiete.
  - Citronen-Essenz.
  - Bergamott-Essenz.
  - Orangen-Essenz.
- Erläuterung: (SIZILIEN)**
- Orangen-Essenz.
  - Citronen-Essenz unter Berücksichtigung des optischen Drehvermögens.
- |  |                 |
|--|-----------------|
|  | + 26° bis + 31° |
|  | + 30° " + 33°   |
|  | + 31° " + 34°   |
|  | + 31° " + 37°   |





Ware hoch im Preise stand und das neue Produktionsgebiet somit erfolgreich konkurrieren konnte.

Die italienischen Produktionsdistrikte sind aus der nebenstehenden Karte ersichtlich, die im Jahre 1896 durch einen Vertreter der Firma Schimmel & Co. aufgenommen ist. Sie ist für diese Auflage in liebenswürdiger Weise von Herrn Konsul Ed. Jacob in Messina durchgesehen und ergänzt worden.

Die Bergamotten werden nur in Kalabrien kultiviert. Der Hauptplatz für das Öl ist Reggio. Citronen und Pomeranzen sind sowohl auf dem Festland wie in Sizilien angepflanzt.

In Kalabrien wird Citronenöl an denselben Orten wie Bergamottöl gewonnen. Auf Sizilien liegen die Hauptproduktionszentren des Citronenöls in den Provinzen Messina, Catania, Siracusa und Palermo. Die Öle der einzelnen Gegenden zeigen oft ziemlich bedeutende Abweichungen in ihrem optischen Drehungsvermögen. Der Drehungswinkel der kalabrischen Öle liegt zwischen  $+56^{\circ}$  und  $+62^{\circ}30'$ .

Auf Sizilien sind die Hauptproduktionsorte, geordnet nach dem Drehungswinkel ihrer Öle, folgende:

- $\alpha_D = +56$  bis  $+61^{\circ}$ . Messina und Umgebung, Nizza di Sicilia.  
 $\alpha_D = +59$  bis  $+63^{\circ}$ . Acireale, S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano.  
 $\alpha_D = +61$  bis  $+64^{\circ}$ . Catania, Giarre, Giardini, Acireale, Lentini, Vittoria, Comiso, Chiaramonte, Biscari.  
 $\alpha_D = +61$  bis  $+67^{\circ}$ . Barcellona, Siracusa, Avola, Noto, Pachino.

In der Provinz Palermo erzeugen die auf der Karte gelb kolorierten Orte nur Früchte, aber kein Öl, dessen Fabrikation ausschließlich in der nächsten Umgegend Palermos stattfindet, wohin die Früchte transportiert werden. Der Drehungswinkel der dortigen Öle liegt zwischen  $+56$  und  $+61^{\circ}$ ; Drehungen von  $+61$  bis  $+63^{\circ}$  gehören zu den Seltenheiten.

#### 417. Citronenöl.

Oleum Citri. — Essence de Citron. — Oil of Lemon.

**Herkunft.** Der Citronenbaum, *Citrus medica* L., subspec. *Limonum* (Risso) Hook. f. (*C. Limonum* Risso; *C. medica*  $\beta$  L.), wird seiner Früchte wegen hauptsächlich in den Mittelmeerländern

Italien, Spanien, Portugal, Südfrankreich, ferner in Kalifornien und Florida angebaut. Die Herstellung des ätherischen Öls aus den Fruchtschalen wird aber bisher fast ausschließlich in Italien betrieben und hier, abgesehen von einem kleinen Bezirk in Kalabrien, nur auf Sizilien. Der Baum gedeiht auf dieser Insel am besten in den nach der Küste zu abfallenden Gebirgen, besonders in den Tälern, die eine künstliche Bewässerung der Citronengärten (Fig. 5 auf S. 13), wie dort die Anpflanzungen genannt werden, zulassen. Die Verbreitung des Baumes in Kalabrien und Sizilien ist auf der beigegebenen Karte ersichtlich.

Die Anzucht der Citronenbäume geschieht durch Aufpfropfen von Citronenreisern auf junge Bäume der bitteren Orange, die man aus Samen aufzieht. Im fünften Jahre beginnt der Baum zu tragen und bringt dann etwa 200 Früchte. Ist er 15 bis 20 Jahre alt, so kann man 1000 Stück ernten und ein ausgewachsener Baum bringt 1700 bis 2000 Citronen<sup>1)</sup>, nach andern Schätzungen sogar 3000 bis 5000<sup>2)</sup>.

Man unterscheidet vier Erntezeiten. Die Haupternte fällt in den Winter, sie dauert von November bis Anfang April; nur die Winterfrüchte, die „*Limoni*“, kommen in der Regel für die Ölgewinnung in Betracht. Durch künstliche Maßnahmen kann man die normalerweise im April und Mai stattfindende Blüte verschieben, indem man den Bäumen zunächst das Wasser entzieht und zu geeigneter Zeit eine ergiebige Bewässerung eintreten läßt. Man kann so drei Sommerernten erzielen, deren Früchte meist höhere Preise holen und nur in seltenen Fällen auf Öl verarbeitet werden. Die im April und Mai reifenden Citronen heißen wegen ihrer hellen Farbe „*Bianchetti*“; ihr Öl hat einen niedrigen Citralgehalt und ein schwaches Drehungsvermögen. Die „*Verdelli*“ sind grünliche Citronen, die im Juni und Juli geerntet werden, während die Reifezeit der „*Bastardoni*“ in den August oder Anfang September fällt.

**Gewinnung.** Das wichtigste Gebiet für die Gewinnung des Citronenöls auf Sizilien ist der Etna-Bezirk, von Catania im Süden bis Giardini im Norden, von letzterem Ort bis Messina

<sup>1)</sup> A. S. Cheney, Lemon industry in Sicily. *Americ. Perfumer* 3 (1908), 160.

<sup>2)</sup> H. E. Burgess and J. F. Child, The lemon oil industry. *Journ. Soc. chem. Industry* 20 (1901), 1176.

folgt der an zweiter Stelle stehende Bezirk Messina<sup>1)</sup>. Hierauf kommt der Palermo-Bezirk, dessen Zentrum die Stadt gleichen Namens ist und der sich von Ficarazzi im Osten bis Partinico im Westen erstreckt. Es folgt der im Südosten gelegene Siracusa-Bezirk von Avola im Süden bis Augusta im Norden, und schließlich der zwischen Messina und Palermo gelegene fünfte Bezirk, dessen Hauptzentrum die Stadt Barcellona ist.

Ein kleiner, auf dem Festland in Kalabrien, gelegener Bezirk hat nur insofern Interesse, als das Öl dort mit der Maschine gepreßt wird. Die Hauptidezeugungsorte sind folgende:

1. Etna-Bezirk. Catania, Acireale, Giarre (nicht weit davon das Dorf Carrubba mit der größten Citronenölfabrik Siziliens, in der täglich mehrere hundert Pfund Öl gewonnen werden), Mascali, Fiumefreddo, Giardini.

2. Messina-Bezirk. Santa Teresa, Roccalumera, Scaletta Zanglea, Galati, Tremestieri, Mili, Contesse, Messina und eventuell noch Bauso und Rometta.

3. Palermo-Bezirk. Palermo, Monreale, Ficarazzi, Partinico, Carini und Cinisi.

4. Siracusa-Bezirk. Avola, Siracusa, Florida, Priolo, Augusta und Melilli.

5. Barcellona-Bezirk. Barcellona, Patti und Santa Agata di Miletello.

Die Fabrikation dauert gewöhnlich von Dezember bis Ende März, ganz vereinzelt bis in den Mai hinein, nur im Bezirk von Palermo, wo man später anfängt, wird oft bis zum Juni gepreßt. Bei Siracusa setzt die Campagne schon früher ein und währt hier etwa vom 15. Oktober bis 15. April. Es werden alle Citronen auf Öl verarbeitet, die zum Versand nicht geeignet sind. Die Ölgewinnung geschieht nach drei verschiedenen Verfahren, der

<sup>1)</sup> Die folgenden Ausführungen sind zum Teil mehreren sehr ausführlichen, mit Abbildungen versehenen Abhandlungen über diesen Gegenstand entnommen. Es sind dies: U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington. Bulletin Nr. 160, 6. Oktober 1909. Italian lemons and their by-products. G. H. Powell, The Italian lemon industry. E. M. Chace, The by-products of the lemon in Italy. — E. M. Chace, The manufacture of flavoring extracts. Sonderabdruck aus Yearbook of Department of Agriculture for 1908, 337. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 25.

Halbierungsmethode, der Drittelungsmethode und der Maschinenmethode.

Nach der Halbierungs- oder *Scorzetta*-Methode (Fig. 6 auf S. 15) arbeitet man im Etna-, Messina- und Siracusa-Bezirk sowie in Patti und St. Agata di Miletello. Die Frucht wird hierbei mit einem besonderen Messer (Fig. 2) entweder längs oder quer

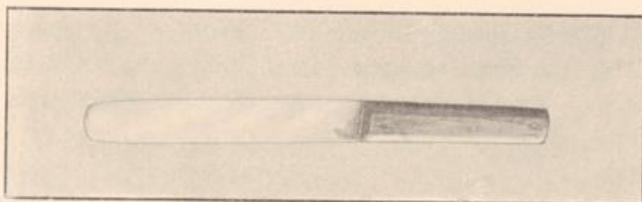


Fig. 2.

in die beiden Hälften zerschnitten, ersteres dann, wenn die Schale noch weitere Verwendung finden soll. Das Fruchtfleisch entfernt man mit einer Art Löffel (Fig. 3) und läßt nun die ausgehöhlten Schalenhälften vor der weiteren Verarbeitung auf Öl mit Wasser befeuchtet 4 bis 5 Stunden oder auch über Nacht

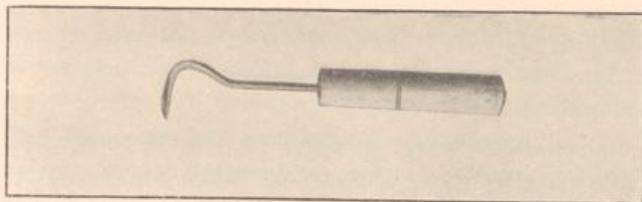


Fig. 3.

stehen, was das Auspressen des Öls erleichtern und die Ausbeute erhöhen soll. (Fig. 7 auf S. 19).

Während diese Arbeiten meist von Frauen und Kindern ausgeführt werden, wird das Auspressen des Öls von Männern besorgt. (Fig. 8 auf S. 21 und Fig. 9 auf S. 23). Die Arbeitszeit dauert von 2 Uhr Nachts bis Mittags. Die Männer sitzen dabei auf niedrigen Schemeln und haben vor sich einen irdenen Topf (Fig. 4) von etwa 20 bis 25 cm Höhe und ebensolchem Durchmesser. Er hat an der einen Seite einen Ausguß und unmittelbar darunter eine kleine Vertiefung, die dazu dient, beim Ab-

gießen des Öls das Wasser und die Rückstände zurückzuhalten. Quer über der Mitte des Topfes liegt ein etwa 2 bis 3 cm starkes Stück Bambusrohr und hierüber drei Schwämme, zunächst ein flacher, dann ein etwas dickerer und schließlich ein becherförmiger, in den die Citronenschale mit der rechten Hand hineingedrückt wird, während die linke den Schwamm preßt. Die Schale wird dann ein wenig gedreht, von neuem gepreßt und das drei- bis viermal wiederholt. Dieser Vorgang spielt sich so

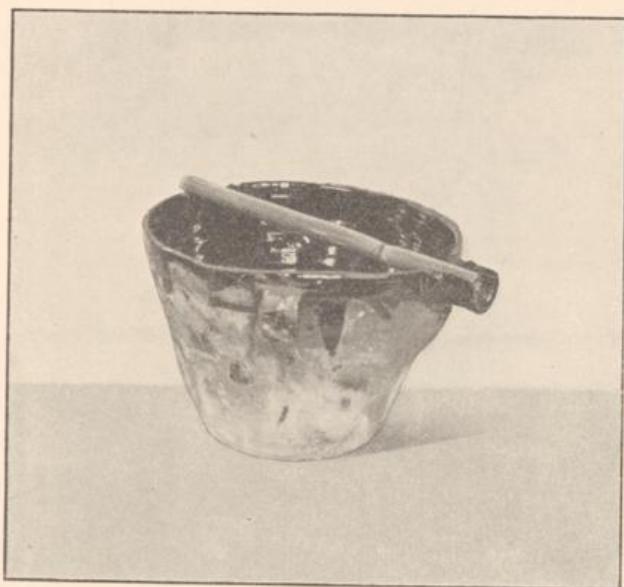


Fig. 4.

schnell ab, daß die ausgepreßten Schalen fast ununterbrochen in den dazu bestimmten Korb fliegen. Bei längsgeschnittenen Citronenschalen wird an Stelle des becherförmigen ein großer runder Schwamm benutzt. Nachdem ein solcher Schwamm ungefähr 10 Tage gedient hat, verliert er seine Brauchbarkeit, er ist nun spröde und außer Stande, noch länger Öl aufzusaugen.

Das Öl wird vorsichtig von dem Wasser und den Rückständen abgegossen, letztere beiden werden durch ein Tuchfilter voneinander getrennt und aus den im Verlauf mehrerer Tage gesammelten Rückständen die letzten Ölanteile mit einer Handpresse abgepreßt. Dieses „Fece“ genannte Öl ist von geringer

Qualität und weniger angenehmem Geruch; es wird nicht für sich verkauft, sondern mit dem übrigen Öl vermischt. Diese Gewinnungsart, nach der die Früchte, wie beschrieben, halbiert werden, hat den Vorteil, daß die bearbeiteten Schalen nicht zerbrechen, sondern das ursprüngliche Ansehen behalten und als sogenannter „Salato“ eingesalzen exportiert werden können. Außerdem bleibt der ganze innere Teil der Frucht unversehrt und kann besser auf Citronensaft verarbeitet werden, als dies bei den nach der *Spugna*-Methode behandelten Fruchtschnitten möglich ist. Diese sind nach erfolgter doppelter Pressung auf Öl und Saft nur noch als Viehfutter verwendbar.

Die Drittelungsmethode (*Processo alla spugna*) ist neben der Halbierungsmethode in Palermo und Barcellona gebräuchlich. Sie unterscheidet sich von der eben beschriebenen fast nur durch die Vorbereitung der Citronen. Die Schale wird in drei Längsstreifen von der Frucht heruntergeschnitten, wobei einerseits ziemlich viel Fruchtfleisch mitgenommen wird, während andererseits an den Enden der geschälten Frucht etwas Schale zurückbleibt. Man erzielt auf diese Weise also eine weniger vollkommene Trennung von Schale und Fruchtfleisch als bei dem erstgenannten Verfahren. Beim Pressen wird hier kein becherförmiger, sondern ausschließlich ein großer runder Schwamm benutzt, der über den beiden andern liegt, und gegen den die Schale flach angedrückt wird. Da den Schalen, wie gesagt, noch etwas Fruchtfleisch anhaftet, so sammelt sich hierbei naturgemäß eine größere Menge von Citronensaft und Preßrückstand an als bei den andern Arbeitsarten; das auf diese Weise gewonnene Öl hat aber den Vorzug, daß es sich besser filtrieren läßt und länger klar bleibt, was darauf zurückgeführt wird, daß eine Menge in dem Öl gelöster Stoffe, die sich sonst später abscheiden, sogleich durch die Citronensäure koaguliert und aus dem Öl entfernt wird.

Das noch in den Rückständen enthaltene Öl wird in Palermo und Barcellona nicht durch Abpressen, sondern durch eine primitive Wasserdestillation gewonnen. Man erhält so ein ganz minderwertiges, unangenehm riechendes, farbloses Öl, das dem gepreßten Öl zugemischt wird.

1000 Citronen geben beim Pressen 320 bis 640 g Öl, oder zu 1 kg Öl sind 3100 bis 1550 Citronen notwendig. Grüne Früchte sollen mehr Öl geben als reife.

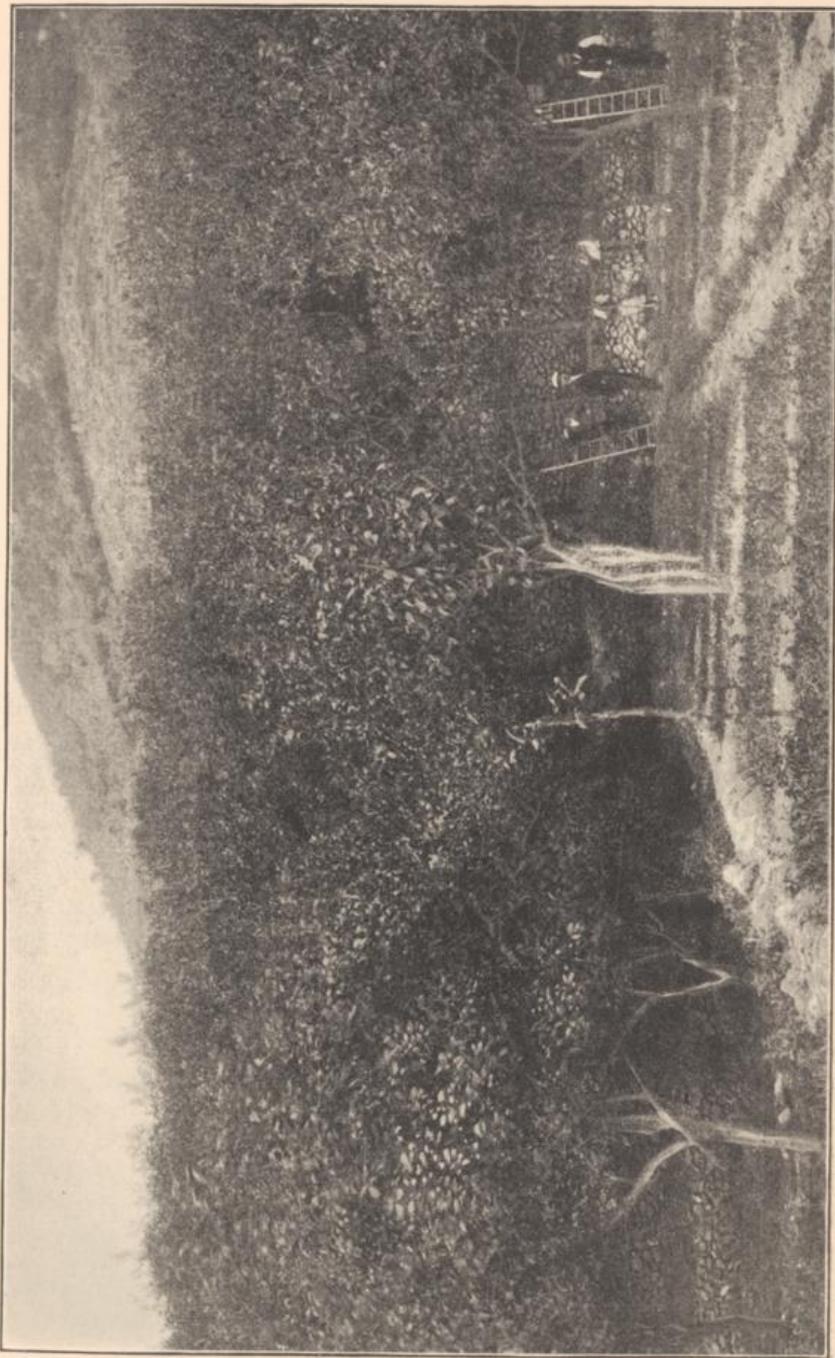


Fig. 5. Citronengarten im Messinaer Bezirk.

Die Anwendung einer bei Bergamottöl auf S. 62 beschriebenen Maschine beschränkt sich auf Kalabrien, die so gewonnene Ölmenge beträgt noch nicht 5 % der Gesamtproduktion. Das Öl ist stärker gefärbt als das nach den beiden andern Verfahren hergestellte Öl und soll größtenteils zur Verfälschung von Bergamottöl benutzt werden oder auch um helle Öle dunkler zu färben.

Die Extraktionsmethode. Da es bei den hohen Arbeitslöhnen in den Vereinigten Staaten unmöglich ist, gepreßte Agrumenöle herzustellen, so hat man vor etwa 10 Jahren in Kalifornien damit angefangen, die Öle durch Extrahieren der Schalen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu gewinnen; sie werden als „Oleoresins“ bezeichnet und unterscheiden sich von den gepreßten Ölen durch dunklere Farbe und einen größeren Gehalt an nicht flüchtigen Extraktivstoffen. Inwieweit sie geeignet sind, die gepreßten Öle zu ersetzen, muß die Zukunft lehren. Die Konstanten dieser Produkte sind unter „Eigenschaften“ angeführt.

Gewinnung durch Destillation im Vakuum mit Wasserdampf. Wenn auch das Verfahren der Herstellung der Agrumenöle durch Pressung den großen Vorzug hat, daß die Öle dabei keiner höheren Temperatur ausgesetzt und daß demnach alle Bestandteile in dem Zustand erhalten werden, wie sie in der Pflanze vorhanden sind, so hat diese Gewinnungsweise doch zwei nicht zu unterschätzende Nachteile; erstens ist sehr viel teure Menschenarbeit dazu nötig, und zweitens bleibt in den Schalen eine große Menge Öl zurück, das verloren geht. Da der gewöhnliche Weg, den man sonst zur Herstellung der ätherischen Öle benutzt, nämlich die Destillation mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck, bei den Agrumenfrüchten nicht anwendbar ist, weil schlecht riechende und wenig haltbare Produkte erhalten werden, so lag es nahe, die Destillation im Vakuum zu versuchen.

Nach einem neuen, den Professoren Peratoner und Scarlata geschützten Verfahren werden die Citronen kleingeschnitten, gepreßt und so fest ausgedrückt, daß der Saft auch das durch Zerreißen der Schalenzellen frei gewordene Öl mit sich führt. Die saure Flüssigkeit wird einer Destillation unter Minderdruck unterworfen, und zwar bei einer Destillationstemperatur von höchstens 60°. Den vom Öl befreiten Destillationsrückstand verarbeitet man auf Citronensäure.



Fig. 6. Halbieren der Citronen (Palermo).

Patanè und Garelli<sup>1)</sup> haben nach diesem Verfahren Versuche im chem.-pharm. Institut der Universität Palermo angestellt und die Resultate mit denen verglichen, die sie nach der alten Methode durch Handpressung erhalten haben. Sie erhielten bei Parallelversuchen durch Destillation 0,12 und 0,136 ‰, durch Handpressen 0,115 und 0,16 ‰. Beide Gewinnungsarten sind hiernach, was die Ausbeute anbelangt, nicht wesentlich voneinander verschieden.

Schimmel & Co.<sup>2)</sup> haben das Verfahren nachgeprüft und sind dabei zu wesentlich höheren Ausbeuten gekommen, indem sie folgendermaßen verfahren. Nachdem von den Citronen die gelbe, das ätherische Öl enthaltende Schicht abgeschält war, wurden die so erhaltenen dünnen Schalen in einer Maschine so fein wie irgend möglich zerrissen und zermalmt. Der ölreiche Brei wurde reichlich mit Wasser versetzt und die dünnflüssige Masse ohne vorheriges Auspressen unter einem Druck von 50 bis 60 mm destilliert, bis das Destillat nicht ein einziges Öltröpfchen mehr enthielt. Bei der Destillation war jede indirekte Heizung mit Manteldampf vermieden und nur direkt in die Flüssigkeit einströmender Wasserdampf verwendet worden. Das erhaltene Destillationswasser wurde nicht kohobiert, sondern fand zur Verdünnung des Schalenbreies bei der nächsten Destillation Verwendung.

Auf diese Weise erhielten Schimmel & Co. 0,3 ‰ Öl vom Gewicht der Citronen. Das Öl hatte reinen Geruch und folgende Eigenschaften:

$d_{15^{\circ}}$  0,8551,  $\alpha_D + 55^{\circ} 30'$ ,  $\alpha_D$  der ersten 10 ‰ des Destillats  $+ 48^{\circ}$ , Citral 3,4 ‰,  
 $d_{15^{\circ}}$  0,8547,  $\alpha_D + 56^{\circ} 22'$ ,  $\alpha_D$  " " 10 ‰ " "  $+ 50^{\circ} 4'$ , " 4,5 ‰.

Je höher die Destillationstemperatur gehalten wird, um so günstiger verläuft die Destillation, um so leichter ist eine Steigerung der Ausbeute zu erreichen, aber um so mehr leidet auch der Geruch des Öls. Andererseits gewährleistet eine niedrige Temperatur zwar reinen Ölgeruch, erschwert aber die Verdampfung, sodaß weniger Öl, besonders weniger von dem schwerer flüchtigen Citral überdestilliert.

<sup>1)</sup> Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio. Anno IX, Serie C, fascicolo 9, S. 21.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 60.

Darstellung des konzentrierten oder terpenfreien Citronenöls. Die Gewinnung eines konzentrierten, d. h. von den wenig riechenden Terpenen befreiten Citronenöls kann auf verschiedene Weise geschehen; die Fabriken arbeiten dabei nach besonderen, geheim gehaltenen Verfahren, die teils auf fraktionierter Destillation mit oder ohne Vakuum, teils auf der größeren Löslichkeit der Nichtterpene in Alkohol geringerer Stärke beruhen, oder in einer Verbindung beider Methoden bestehen. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß die Produkte auch verschieden ausfallen. Ein bedeutender Unterschied in der Drehung macht sich bemerkbar, wenn man entweder nur die Terpene oder aber auch die Sesquiterpene entfernt. Im ersten Fall ist das konzentrierte Öl links-, im zweiten rechtsdrehend.

**Eigenschaften.** Citronenöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der frischen Citronen und von aromatischem, mildem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Es ist sehr schwer, allgemein gültige Grenzwerte für die Konstanten des Citronenöls aufzustellen, weil schon, wie aus der beigegebenen Karte ersichtlich ist, häufig die Öle einzelner, räumlich voneinander nur wenig entfernter Distrikte beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen. Auch haben Jahreszeit und Reifezustand der Früchte einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der Öle. Es weisen z. B. die Produkte der im Anfang der Kampagne, also im November geernteten Früchte das höchste Drehungsvermögen auf, das sich im Lauf des Winters mit zunehmender Fruchtreife stetig vermindert; gleichzeitig steigen spezifisches Gewicht und Citralgehalt. Nun kommt es manchmal vor, daß, wenn bei knapper Ernte Ölmangel eintritt, Citronen verarbeitet werden, die in normalen Jahren zu andern Zwecken Verwendung finden. So ist beispielsweise im Jahre 1913, als der Preis des Citronenöls die enorme Höhe von  $\text{M} 43.-$  für 1 kg erreichte, im April und Mai sehr viel Öl aus den sogenannten Bianchetti-Citronen (s. S. 8) gepreßt worden, das sich durch niedrigen Citralgehalt und ein bis herunter zu  $+54^\circ$  gehendes Drehungsvermögen auszeichnete. Zu berücksichtigen ist außerdem, daß die Witterungsverhältnisse, z. B. anhaltende Trockenheit oder kaltes Wetter, die Eigenschaften der Öle beeinflussen können.

Das spez. Gewicht liegt im allgemeinen zwischen 0,856 und 0,861, es ist jedoch schon bei reinen Ölen als untere Grenze 0,854 beobachtet worden.

Das optische Drehungsvermögen<sup>1)</sup> schwankt in der Regel von + 57 bis + 61°. Wie aber aus der Karte ersichtlich ist, liefern einige Gegenden, besonders die im westlichen Teil der Insel, Öle, die nur + 56° drehen. Chace<sup>2)</sup> beobachtete einmal sogar nur 54,16°. In gewissen Bezirken steigt die Drehung bis auf + 67°.

Der Abdampfdruckstand, dessen Bestimmung bei Bergamottöl besprochen ist, schwankt zwischen 2,1 und 4 ‰, er ist bei den mit der Maschine gepressten Ölen höher und beträgt dann bis zu 5<sup>3)</sup> bis 6,6 ‰<sup>4)</sup>. S. Z. des Abdampfdruckstandes 19 bis 39, E. Z. 100 bis 214, und zwar liegt die E. Z. beim Verdampfen kleiner Mengen (5 bis 10 g) nicht unter 150; beim Verdampfen größerer Mengen ist bis herunter zu 100 beobachtet worden, offenbar weil hier während der langen Abdampfzeit ein Teil des Öls verharzt.

Der Brechungsindex  $n_{D20}$  liegt zwischen 1,474 und 1,476.

Löslichkeit. Die das Citraptin (s. unter Zusammensetzung S. 29) begleitenden schleimigen und pflanzenwachsartigen Bestandteile bewirken, daß das Öl meist nicht vollständig löslich in (6 bis 8 Vol.) 90 ‰igem Alkohol ist. Es löst sich jedoch klar in 0,5 bis 1 Vol. 95 ‰igen Alkohols und in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Benzin sind wegen des Wassergehalts des Öls meist etwas trübe<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist erforderlich, auch bei Citronenöl aus dem bei Pomeranzenöl (Anmerkung 4 auf Seite 56) angeführten Grunde, die Rotationsbestimmungen bei 20° auszuführen oder auf 20° umzurechnen. Wird die Drehung bei einer unter 20° liegenden Temperatur bestimmt, so sind für jeden Temperaturgrad unter 20° von dem gefundenen Wert 9 Minuten abzuziehen. Bei Ausführung der Untersuchung bei einer über 20° liegenden Temperatur sind jedoch 8,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

<sup>2)</sup> The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Dept. of Agricult. Bur. of Chemistry Circular No. 46, p. 17.

<sup>3)</sup> E. Bertè u. G. Romeo, Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42.

<sup>4)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>5)</sup> Vgl. Bd. I, S. 585.

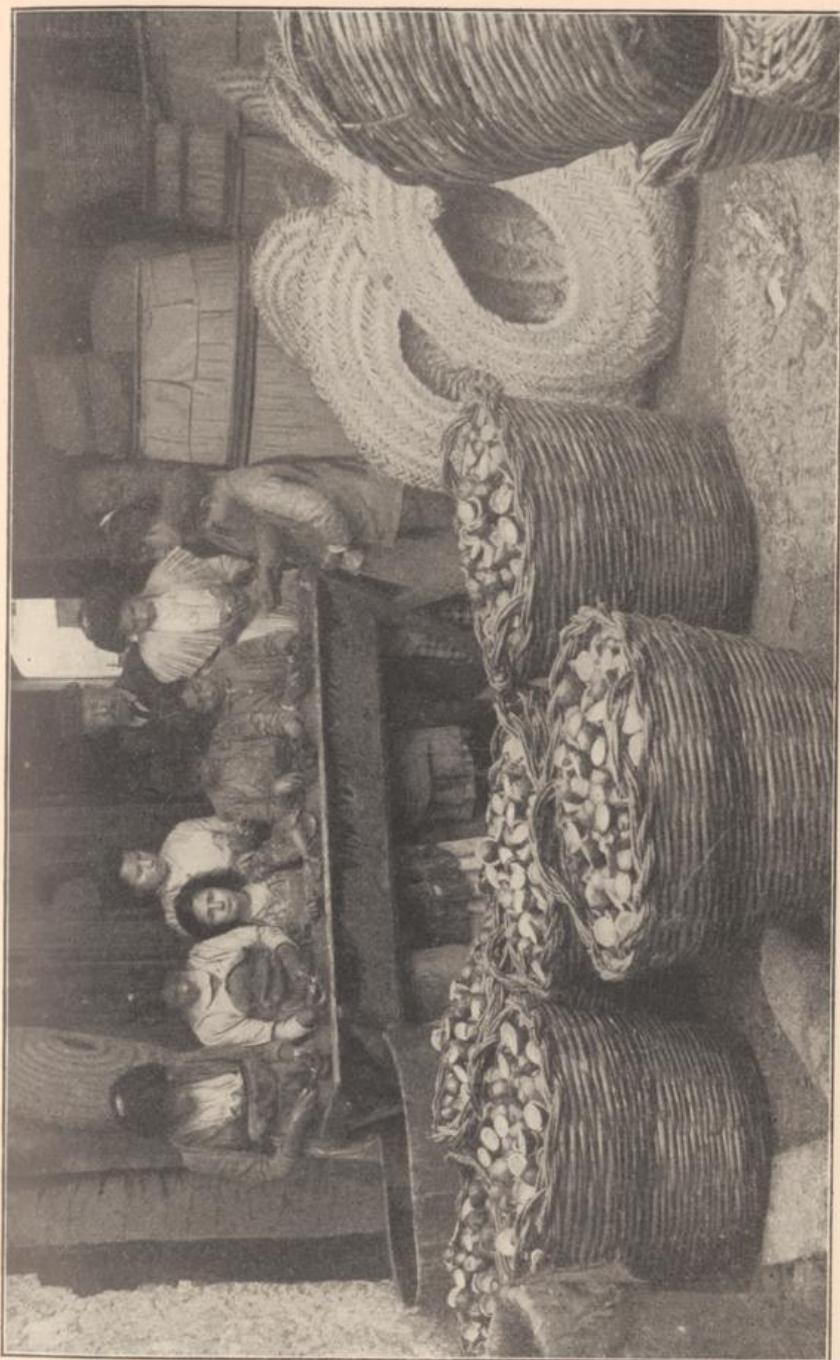


Fig. 7. Entfernen des Fruchtfleisches der Citronen (Messina).

Der Citralgehalt des Citronenöls beträgt etwa 3,5 bis 4 bis 5%, wenn er nach der Kleberschen Methode (Näheres siehe unter Prüfung, S. 44) bestimmt wird.

Über die Drehung der beim Fraktionieren zuerst übergehenden 10% siehe S. 46.

#### Eigenschaften des terpenfreien Citronenöls.

Da, wie bereits auf S. 17 ausgeführt wurde, die Verfahren der einzelnen Fabrikanten zur Darstellung des terpenfreien Citronenöls<sup>1)</sup> sehr verschieden sind, so fallen auch die Produkte so verschieden aus, daß es unmöglich ist, allgemein gültige Grenzwerte aufzustellen. Außerdem unterscheidet man zwischen solchen Ölen, die nur von Terpenen und solchen, die gleichzeitig von Sesquiterpenen befreit sind. E. J. Parry<sup>2)</sup> hat an einer Reihe von solchen konzentrierten Citronenölen folgende Grenzwerte beobachtet:

	Terpenfrei	Terpen- und sesquiterpenfrei
$d_{15}$ . . . . .	0,8935 bis 0,899	0,898 bis 0,902
$\alpha_D$ . . . . .	$-5^\circ$ bis $-8^\circ 30'$	$+1^\circ$ bis $-3^\circ 45'$
$n_D$ . . . . .	um 1,4810	—
Citral . . . . .	42 bis 48 %	im Durchschnitt 65 % oder auch etwas höher.

E. Böcker<sup>1)</sup> fand bei 2 terpen- und sesquiterpenfreien Ölen eigener Darstellung:  $d_{15}$  0,8985 und 0,8993,  $\alpha_D$   $-2^\circ 35'$  und  $-2^\circ 10'$ , klar lösl. in 6 und mehr Vol. 60%igen Alkohols.

Für 2 terpenfreie Citronenöle, ebenfalls eigener Darstellung, gibt er an:  $d_{15}$  0,8951 und 0,8971,  $\alpha_D$   $-7^\circ 10'$  und  $-5^\circ 40'$ , klar löslich in 1,4 in dem einen, und in 0,9 Vol. und mehr 80%igen Alkohols in dem andern Fall.

Über die Bestimmung des Kohlenwasserstoff- und Citralgehalts konzentrierter Citronenöle s. S. 51.

#### Eigenschaften von Ölen besonderer Herkunft.

Ein authentisches Muster eines mit der Maschine gepreßten Öls hatte folgende Eigenschaften: Farbe grün,  $d_{15}$  0,8630,

<sup>1)</sup> Vgl. E. Böcker, Über terpen- und sesquiterpenfreie Öle. Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 201. — Journ. f. prakt. Chem. II. 81 (1910), 266; 90 (1914), 393.

<sup>2)</sup> Chemist and Druggist 83 (1913), 378.



Fig. 8. Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Messina).

$\alpha_{D20^\circ} + 58^\circ 5'$ ,  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0/0</sup>  $+ 56^\circ 34'$ ,  $n_{D20^\circ} 1,47695$ , Abdampfdruckstand 6,6<sup>0/0</sup> mit S. Z. 25,5 und E. Z. 136,7, Citralgehalt 6<sup>0/0</sup><sup>1)</sup>.

Die Konstanten eines spanischen Citronenöls waren:  $d_{15^\circ} 0,862$ ,  $\alpha_{D20^\circ} + 63^\circ 32'$ ,  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0/0</sup>  $+ 67^\circ 10'$ .

Bei einem kalifornischen Öl<sup>2)</sup> wurden folgende Zahlen erhalten:  $d_{15^\circ} 0,8598$ ,  $\alpha_{D20^\circ} + 53^\circ 56'$ ,  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0/0</sup>  $+ 48^\circ 42'$ ,  $n_{D20^\circ} 1,47490$ , Abdampfdruckstand 3,6<sup>0/0</sup>.

Die Farbe des Oleoresin-Citronenöls (Vgl. S. 14) ist dunkeloliv;  $d_{15^\circ} 0,8730$  bis  $0,8836$ ;  $\alpha_{D20^\circ} + 57^\circ 30'$  bis  $+ 60^\circ 30'$ ;  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0/0</sup>  $+ 54^\circ 11'$  bis  $+ 69^\circ 40'$ ; Abdampfdruckstand 14,2 bis 15,4<sup>0/0</sup>; S. Z. des Abdampfdruckstandes 25,4; E. Z. 102,1; Citralgehalt 6<sup>0/0</sup>.

Eigenschaften von Citronenöl-Terpenen:  $d_{15^\circ} 0,852$  bis  $0,854$ ;  $\alpha_{D20^\circ} + 62$  bis  $+ 72^\circ$ ;  $n_{D20^\circ} 1,473$  bis  $1,475$ ; löslich in 6 bis 7 Vol. u. m. 90<sup>0/0</sup>igen und in 1,7 u. m. Vol. 95<sup>0/0</sup>igen Alkohols.

**Aufbewahrung.** Citronenöl setzt, wie alle durch Pressung gewonnenen ätherischen Öle, beim Stehen einen mehr oder weniger kristallinischen Bodensatz ab.

Durch die Einwirkung von Licht und Luft wird es schnell verändert, verliert seine Farbe und scheidet am Boden eine dicke, schmierige, braune Masse ab. Gleichzeitig erhöht sich das spez. Gewicht und die Löslichkeit in 90<sup>0/0</sup>igem Alkohol vergrößert sich. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die man auch an altem, schlecht aufbewahrtem Terpentingöl beobachten kann. Citronenöl ist deshalb in sorgfältig verschlossenen, bis an den Hals gefüllten Gefäßen im Dunkeln an einem kühlen Orte aufzubewahren.

**Zusammensetzung.** Trotzdem das Citronenöl schon seit geraumer Zeit bekannt und vielfach benutzt worden ist, hat es verhältnismäßig lange gedauert, bis man einen auch nur oberflächlichen Einblick in die Natur dieses aus so zahlreichen Bestandteilen zusammengesetzten Körpergemisches gewonnen hat. Hierbei ist indes zu berücksichtigen, daß die Untersuchung durch

<sup>1)</sup> Wenn nichts anders bemerkt ist, ist der Citralgehalt stets nach der Methode von Kleber (s. S. 44) bestimmt.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 24.



Fig 9. Auspressen des Citronenöls aus den Schalen (Palermo).

das Vorhandensein von nicht flüchtigen Anteilen sehr erschwert wurde, deren Abtrennung selbst durch Wasserdampfdestillation nicht ohne teilweise Zersetzung der flüchtigen Komponenten möglich ist.

Die kritische Durchsicht der ziemlich umfangreichen Literatur<sup>1)</sup>, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann, ergibt, daß ein Teil der in früherer Zeit untersuchten Öle mit Terpentinöl verfälscht war, was nicht zu verwundern ist, da man erst durch den neuerdings erbrachten Nachweis, daß Citronenöl höchstens Spuren von Pinen enthält, im Stande ist, terpentinöhlhaltiges Citronenöl von reinem zu unterscheiden.

Schon durch die ersten Analysen des Öls war sein geringer Sauerstoffgehalt erkannt worden. Einzelne Chemiker gingen jedoch so weit, es für sauerstofffrei und nur aus Kohlenwasserstoffen bestehend zu erklären. Dieser Irrtum ist dadurch entstanden, daß zur Untersuchung meist rektifizierte Öle verwendet wurden, bei denen die hoch siedenden sauerstoffhaltigen Anteile im Kolbenrückstand geblieben waren.

Die bisher festgestellten Bestandteile sind, ihren Siedepunkten nach geordnet, folgende:

1. Octylen (?). Gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigsten Anteile großer Mengen von Citronenöl haben H. E. Burgess und T. H. Page<sup>2)</sup>, einen Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften isoliert:  $d_{4,275}$ ,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D,15} = 1,4066$ , Sdp. 123 bis 124° (768 mm); Molekularrefraktion 38,54. Eine Molekulargewichtsbestimmung sowie eine Verbrennung gaben Werte, die auf die Formeln  $C_8H_{18}$  oder  $C_8H_{16}$  stimmten. Aus dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei Buttersäure erhalten wurde, schließen Burgess und Page,

<sup>1)</sup> T. de Saussure, Ann. de Chim. et Phys. II. 13 (1820), 262; Liebigs Annalen 3 (1832), 165. — Dumas, Ann. de Chim. et Phys. II. 52 (1833), 45; Liebigs Annalen 6 (1833), 255 und 9 (1834), 61. — Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen 6 (1833), 280. — E. Soubeiran u. H. Capitaine, Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 1; Liebigs Annalen 34 (1840), 317. — Gerhardt, Compt. rend. 17 (1843), 314. — Berthelot, Ann. de Chim. et Phys. III. 37 (1853), 233, 38 (1853), 44 und 40 (1854), 36. — Liebigs Annalen 88 (1853), 346. — A. Oppenheim, Berl. Berichte 5 (1872), 628. — J. Lafont, Bull. Soc. chim. II. 48 (1887), 777 und 49 (1888), 17; Chem. Zentralbl. 1888, I. 107.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1328.

daß ein Octylen vorliegt, und glauben, daß dieser Kohlenwasserstoff ein normaler Bestandteil des Citronenöls ist.

2.  $\alpha$ -Pinen. Dies Terpen scheint manchmal ganz zu fehlen oder ist in nur so kleiner Menge vorhanden, daß sein Nachweis mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wegen der Wichtigkeit der Frage, ob Pinen ein natürlicher Bestandteil des Citronenöls ist, hatten Schimmel & Co.<sup>1)</sup> im Jahre 1897 versucht, den Kohlenwasserstoff durch sorgfältiges Fraktionieren von 50 kg Citronenöl im Vakuum zu isolieren, sie hatten aber schließlich nur 0,016 % unter 170° siedende Anteile erhalten. Da diese die Eigenschaften des Pinens nicht besaßen, und da ein zweiter Versuch dasselbe Resultat gab, hatten die Chemiker dieser Firma seine Anwesenheit bestritten. H. E. Burgess und J. F. Child<sup>2)</sup> hatten später aus einer linksdrehenden, entsprechend siedenden Fraktion ein bei 124° schmelzendes Chlorwasserstoff-Additionsprodukt bekommen, weshalb sie auf l-Pinen schlossen. Bei einer weiteren Untersuchung gelang es Schimmel & Co.<sup>3)</sup>, eine ganz unbedeutende Menge Pinen durch das Nitrobenzylamin nachzuweisen. Später wurde der Pinennachweis von Schimmel & Co.<sup>4)</sup> bei 36, aus ganz zuverlässiger Quelle stammenden Citronenölmustern ausgeführt und in ihnen ausnahmslos Spuren dieses Terpens gefunden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Pinen oft in geringen Mengen im normalen Citronenöl vorkommt, manchmal aber auch ganz fehlt. Unter welchen Umständen der Citronenbaum Pinen hervorbringt und unter welchen Bedingungen er pinenfreie Öle erzeugt, ist noch nicht ermittelt worden.

Ein von E. M. Chace ausgearbeitetes Verfahren zum Nachweis kleinster Mengen Pinen im Citronenöl ist auf S. 47 ausführlich beschrieben.

3. Camphen. Schimmel & Co.<sup>5)</sup> hatten die Vermutung ausgesprochen, daß Camphen im Citronenöl enthalten sei, was dann später von Burgess und Child<sup>6)</sup> durch Darstellung von Isoborneol aus einer entsprechenden Fraktion bestätigt wurde.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 19; Oktober 1897, 22.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 1176.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 24; Oktober 1902, 33.

<sup>4)</sup> *Ibidem* Oktober 1908, 52.

<sup>5)</sup> *Ibidem* Oktober 1902, 34.

<sup>6)</sup> Chemist and Druggist 62 (1903), 476.

4.  $\beta$ -Pinen. Aus einer von 165 bis 168° siedenden Fraktion stellten E. Gildemeister und W. Müller<sup>1)</sup> durch Oxydation Nopinsäure (Smp. 126°) und Nopinon (Semicarbazon, Smp. 188°) her und bewiesen somit das Vorkommen von  $\beta$ -Pinen in dem Öl.

5.  $\beta$ -Phellandren. Es ist zuerst von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> aufgefunden und durch sein bei 102° schmelzendes Nitrit erkannt worden. Gildemeister und Müller<sup>3)</sup> bestätigten diesen Befund; sie erhielten bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung ein flüssiges Glykol, das durch Kochen mit verdünnter Säure in einen hydrierten Cuminaldehyd überging, dessen Semicarbazon bei 203 bis 204° schmolz (vgl. Bd. I, S. 342).

6. Methylheptenon. Fraktioniert man das mit Hilfe von Bisulfit aus dem Öl abgeschiedene Aldehyd-Keton-Gemisch, so läßt sich in dem von 174 bis 179° siedenden Vorlauf Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 136 bis 137°, Elementaranalyse) nachweisen<sup>4)</sup>.

7.  $\gamma$ -Terpinen. Als Gildemeister und Müller<sup>5)</sup> die höher als 173° siedenden Kohlenwasserstoffe oxydierten, erhielten sie den Erythrit des  $\gamma$ -Terpinens (Smp. 237°), wodurch dieses Terpen zum erstenmal in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist.

8. d-Limonen. Der Bestandteil, aus dem sich die Hauptmenge des Öls zusammensetzt, ist d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°)<sup>6)</sup>.

W. A. Tilden<sup>7)</sup> hatte darauf hingewiesen, daß dieses Terpen aus Citronenöl in viel weniger reinem Zustand als aus Pomeranzenöl erhalten wird. Bei der Oxydation der von ihm als „Citren“ bezeichneten Limonenfraktion hatte er Paratoluyl- und Terephthalsäure bekommen, zwei Säuren, die beim Oxydieren der entsprechenden Fraktion aus Pomeranzenöl nicht entstehen. Ebenfalls abweichend vom Limonen verhält sich das Citren beim

<sup>1)</sup> Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 441. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 49.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 22.

<sup>3)</sup> *Loc. cit.* S. 441.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 35.

<sup>5)</sup> *Loc. cit.* S. 443.

<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 290.

<sup>7)</sup> Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 190 und 9 (1879), 654.

Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt zwar, wie bei jenem, unter Bildung von polymeren Produkten Verharzung ein, außerdem aber ist in den mit Wasserdampf leicht flüchtigen Anteilen Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , nachweisbar. Natürlich kann aber die Gegenwart von Cymol nach Anwendung eines so tiefgreifenden Reaktionsmittels wie konzentrierter Schwefelsäure nicht als Beweis für das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs im ursprünglichen Öl angesehen werden. Eher dürfte das Cymol aus Phellandren oder dem viel später entdeckten  $\gamma$ -Terpinen entstanden sein. Denn tatsächlich konnte Cymol bisher ebenso wenig wie Pseudocumol<sup>1)</sup> in einem nicht mit Schwefelsäure bearbeiteten Citronenöl aufgefunden werden<sup>2)</sup>.

9. Octyl- und Nonylaldehyd. Nach H. E. Burgess<sup>3)</sup> findet sich im Citronenöl ein bei 80 bis 85° (15 mm) siedender kokosartig riechender Aldehyd. Wie H. von Soden und W. Rojahn<sup>4)</sup> feststellten, handelt es sich hier um zwei Aldehyde. Sie sind auf Grund der erhaltenen Semicarbazone der Ansicht, daß ein Gemenge von viel Nonyl- mit wenig Octylaldehyd vorliegt.

10. Citronellal ist von O. Doebner<sup>5)</sup> im Citronenöl aufgefunden worden. Der Aldehyd gibt beim Kondensieren mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin Citronellal- $\beta$ -naphthochinoninsäure vom Smp. 225°, eine Verbindung, durch die seine Gegenwart im Citronenöl nachgewiesen wurde. Später bestätigten von Soden und Rojahn<sup>6)</sup> diesen Befund; sie erhielten aus der bei etwa 200° siedenden Aldehydfraction des Öls das Semicarbazon des Citronellals (Smp. 83 bis 84°).

Augenscheinlich beziehen sich auch frühere Angaben R. S. Ladells<sup>7)</sup>, der sogenanntes terpenfreies Citronenöl unter-

<sup>1)</sup> G. Bouchardat u. J. Lafont (Journ. de Pharm. et Chim. V. 27 [1893], 49) fanden nach dem Behandeln des Citrens mit Schwefelsäure im Reaktionsprodukt neben Cymol auch Pseudocumol. Sie scheinen diese beiden Körper als im Citronenöl präexistierend anzunehmen.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 23. — Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 451.

<sup>3)</sup> Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 171.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 2809.

<sup>5)</sup> Arch. der Pharm. 232 (1894), 688. — Berl. Berichte 27 (1894), 352.

<sup>6)</sup> Loc. cit.

<sup>7)</sup> Pharmaceutical Journ. III. 24 (1894), 586.

suchte, auf Citronellal. Er isolierte durch Fraktionieren einen bei  $206^{\circ}$  siedenden, rechtsdrehenden Körper  $C_{10}H_{18}O$ .

Tilden<sup>1)</sup> beschreibt als Bestandteil des Citronenöls ebenfalls eine rechtsdrehende, etwas über  $200^{\circ}$  siedende, nach der Formel  $C_{10}H_{18}O$  zusammengesetzte Substanz, die mit Ausnahme des Drehungsvermögens in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften mit „Terpinol“ übereinstimmte. Tilden hatte wohl, wie Ladell, ein Gemenge von Terpeneol mit Citronellal in Händen. P. Barbier und L. Bouveault<sup>2)</sup>, ebenso wie Burgess und Child<sup>3)</sup>, bestreiten indessen das Vorkommen von Citronellal im Citronenöl.

11.  $\alpha$ -Terpeneol ist in den höher siedenden, durch Behandeln mit Bisulfit von den Aldehyden befreiten Anteilen aufgefunden und durch sein bei  $110^{\circ}$  schmelzendes Phenylurethan nachgewiesen worden<sup>4)</sup>.

12. Citral. Der für den Geruch wichtigste Bestandteil ist das Citral,  $C_{10}H_{16}O$ , ein Aldehyd, der im Jahre 1888 von J. Bertram im Laboratorium von Schimmel & Co. im Citronenöl aufgefunden wurde<sup>5)</sup>. Die Menge des Citrals beträgt etwa 3,5 bis 5 % (Klebersche Methode). Über die quantitative Bestimmung s. S. 31 bis 44.

13 und 14. Linalyl- und Geranylacetat. Nach J. C. Umney und R. S. Swinton<sup>6)</sup> enthalten die Citronenöle von Messina und Palermo Geranylacetat. Sie entfernten aus sogenanntem konzentriertem Citronenöl, d. h. aus den hochsiedenden sauerstoffreichen Anteilen, die Aldehyde mit heißer Bisulfitlösung und verseiften die Nichtaldehyde. Aus der Lauge wurde Essigsäure abgeschieden, und aus dem Öl eine Fraktion erhalten, die mit Chlorcalcium eine feste Verbindung einging und bei der Oxydation Citral lieferte, also aus Geraniol bestand, das ursprünglich im Öl als Essigester vorhanden sein muß. Aus dem Palermo-Citronenöl wurde neben Geraniol eine Fraktion von den Eigenschaften des l-Linalools isoliert. Umney und Swinton sind der Ansicht, daß die Geruchsunterschiede, die zwischen den

<sup>1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>2)</sup> *Compt. rend.* 122 (1896), 85.

<sup>3)</sup> *Chemist and Druggist* 60 (1902), 812.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 34.

<sup>5)</sup> *Ibidem* Oktober 1888, 17.

<sup>6)</sup> *Pharmaceutical Journ.* 61 (1898), 196 und 370.

Citronenölen von Palermo und Messina bestehen, sowohl auf ein verschiedenes Verhältnis von Citral und Citronellal, als auch auf das Vorhandensein von Linalylacetat im Palermoöl zurückzuführen sind.

15. Bisabolen. Auf das Vorkommen eines Sesquiterpens im Citronenöl hat zuerst V. Oliveri<sup>1)</sup> hingewiesen. Schimmel & Co.<sup>2)</sup> bestimmten die Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs und machten auf sein auffallend niedriges spezifisches Gewicht aufmerksam. H. E. Burgess und T. H. Page<sup>3)</sup> erhielten aus ihm ein bei 79 bis 80° schmelzendes Chlorhydrat und stellten seine Übereinstimmung mit dem vorher von ihnen im Limettöl gefundenen Limen fest. Wie Gildemeister und Müller<sup>4)</sup> nachgewiesen haben, sind diese beiden Sesquiterpene identisch mit dem schon früher bekannten Bisabolen aus dem Bisabomyrrhenöl<sup>5)</sup>.

16. Cadinen (?). Das Bisabolen wird von einem höher siedenden Sesquiterpen begleitet, das ebenfalls ein Chlorhydrat bildet, dessen Schmelzpunkt wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge durch Umkristallisieren zwar nicht über 110 bis 113° gebracht werden konnte, dessen ganzes Verhalten aber auf Cadinen hindeutete<sup>6)</sup>.

17. Säuren. Nach von Soden und Rojahn<sup>6)</sup> lassen sich beim Schütteln von Citronenöl mit Natriumbicarbonatlösung, Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther geringe Mengen von Säuren isolieren, die teils mit Wasserdampf flüchtig, teils nicht flüchtig sind; letztere fluorescieren schwach blau und sollen sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Farbe lösen.

E. J. Parry<sup>7)</sup> glaubt, daß im Öl spurenweise der Methyl-ester der Anthranilsäure vorkommt.

18. Citropten, Citrapten oder Citronencampher. Beim längeren Stehen scheiden sich aus dem gepreßten Citronenöl

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 21, I (1891), 318; Berl. Berichte 24 (1891), 624, Referate.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 26.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 85 (1904), 416.

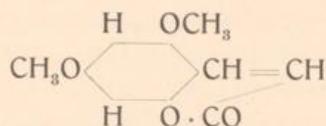
<sup>4)</sup> Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 50.

<sup>5)</sup> Vgl. W. Tuscholka, Arch. der Pharm. 235 (1897), 292.

<sup>6)</sup> Loc. cit.

<sup>7)</sup> Chemist and Druggist 56 (1900), 993.

wachsartige, weiche, mehr oder weniger schleimige Bestandteile ab, die auch als gelbbraune Masse im Rückstand bleiben, wenn das Öl rektifiziert oder abgedampft wird. Über seine Zusammensetzung besteht eine umfangreiche Literatur<sup>1)</sup>. Erst E. Schmidt<sup>2)</sup> ist es gelungen, die Konstitution des Citroptens, das mit Limettin identisch ist, aufzuklären. Das aus den Destillationsrückständen des Citronenöls durch Behandlung mit Äther gewonnene Citropten ist eine körnig kristallinische, in Äther unlösliche Masse, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton und Methylalkohol sowie aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Form glänzender, farbloser Nadeln vom Smp. 146 bis 147° erhalten wird. Die Lösungen zeigen schön blauviolette Fluorescenz. Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}O_4$  und aus der Methoxylbestimmung der Gehalt von zwei Methoxylgruppen. Beim Schmelzen mit Kali wird Phloroglucin und Essigsäure gebildet. Mit Brom in Chloroformlösung vereinigt sich Citropten zu einem bei 250 bis 260° schmelzenden Bibromid  $C_{10}H_{10}Br_2O_4$ . Die Vermutung, daß das Citropten ein methyliertes Dioxycumarin sei, wurde durch die Synthese bestätigt. Ausgehend vom Phloroglucin erhielt Schmidt durch dessen Überführung in Phloroglucinaldehyd und Kondensation dieses nach der Cumarinsynthese ein Dioxycumarin, das bei der Methylierung eine Verbindung gab, die in ihren Eigenschaften mit Citropten übereinstimmte. Smp. 146 bis 147°. Dem Citropten kommt hiernach die Formel zu:



Außer dem Citropten ist in den Citronenöl-Rückständen, wie Schmidt fand, neben andern Verbindungen ein bei 89° schmelzendes Phenol enthalten, das sich in Schwefelsäure mit tief roter Farbe löst, aber nicht mit Eisenchlorid reagiert.

<sup>1)</sup> G. J. Mulder, *Liebigs Annalen* **31** (1839), 69. — W. Tilden u. C. Beck, *Journ. chem. Soc.* **57** (1890), 328; *Berl. Berichte* **23** (1890), 500, Referate. — L. Crismer, *Bull. Soc. chim.* **III. 6** (1891), 30; *Berl. Berichte* **24** (1891), 661, Referate. — E. Theulier, *Rev. gén. de Chim.* **3** (1900), 421. — H. E. Burgess, *Proceed. chem. Soc.* **17** (1901), 171.

<sup>2)</sup> *Apotheker Ztg.* **16** (1901), 619. — *Arch. der Pharm.* **242** (1904), 288.

**Prüfung.** Die Untersuchung des Citronenöls auf Reinheit gehört zu den schwierigsten Aufgaben des analytischen Chemikers. Wie bereits gezeigt wurde, wechseln die Eigenschaften der Öle schon stark mit den Produktionsgebieten, und die zu verschiedenen Zeiten geernteten Früchte geben wiederum Öle, die beträchtliche Abweichungen voneinander zeigen. Hinzu kommt, daß man einen Verschnitt mit den bei der Fabrikation der terpenfreien Öle abfallenden Terpenen bisher noch nicht mit Sicherheit zu erkennen im Stande ist, wenn sich der Zusatz in gewissen Grenzen hält. Erschwerend bei der Untersuchung des Citronenöls wirkt auch sein Gehalt an nicht flüchtigen Substanzen, die das Herausarbeiten und die Bestimmung gewisser charakteristischer Bestandteile, wie beispielsweise des Citrals, stören. Die Citralbestimmung im Citronenöl ist überhaupt eins der heikelsten Probleme, da sie bei dem niedrigen Gehalt an diesem Aldehyd außerordentlich genau sein muß, wenn sie ihren Zweck, nämlich Verfälschungen mit andern nicht aldehydischen Körpern nachzuweisen, erfüllen soll. Zu bedenken ist auch, daß der Fälscher leicht durch Zusatz von Citral oder einem citralhaltigen Öl das fehlende ergänzen kann.

Grobe Verfälschungen lassen sich zunächst durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts und der optischen Drehung feststellen. Wichtige Schlüsse lassen sich oft auch aus der Menge des Abdampfrückstandes ziehen. Verfälschungen mit Terpentingöl werden in den meisten Fällen durch Vergleichung der optischen Drehung der bei der Fraktionierung zuerst übergegangenen 10 % mit der Drehung des ursprünglichen Öls (Destillationsprobe) gefunden. Über die Löslichkeitsbestimmung nach G. Patanè (vgl. S. 48) liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor, aus denen sich ihr Wert beurteilen ließe. Ebenso wenig hat die Viskositätsbestimmung (s. S. 50) bisher Eingang in die Praxis gefunden.

#### CITRALBESTIMMUNGSMETHODEN.

1. Den ersten Versuch, das Citral im Citronenöl quantitativ zu bestimmen, machte H. Garnett<sup>1)</sup>, der die Aldehyde durch Reduktion mit Natrium in Alkohole überführen und diese durch

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 48 (1896), 599.

Acetylieren bestimmen wollte. Leider verläuft, wie ausführliche Versuche ergeben haben, die Reaktion nicht quantitativ und die Resultate sind infolgedessen unbrauchbar<sup>1)</sup>.

2. Methode von J. Walther. Walther<sup>2)</sup> hat das Citraloxim zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Er erhitzt eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat von bekanntem Gehalt mit einer bestimmten Menge Citronenöl (etwa 10 g) und etwas Natriumbicarbonat  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade in einem langhalsigen Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, zum Sieden. Nach dem Erkalten wird in dem Reaktionsprodukt das unverbrauchte Hydroxylaminchlorhydrat durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Natronlauge bestimmt. Die Differenz, die sich zwischen dem angewandten und dem so gefundenen Hydroxylaminchlorhydrat ergibt, ist diejenige Menge, die mit dem Citral in Reaktion getreten ist, woraus sich durch Rechnung dessen Prozentgehalt ermitteln läßt. Das Verfahren hat sich wegen der ungenauen Ergebnisse nicht bewährt<sup>3)</sup>. Aus diesem Grunde ist es von A. H. Bennett<sup>4)</sup> abgeändert worden, der zur Vermeidung der Kohlensäureentwicklung und der damit unter Umständen verbundenen Verluste an Hydroxylamin statt Natriumbicarbonat Kalilauge verwendet, und zwar so viel, daß eine im Verhältnis zu dem vorhandenen Citral überschüssige Menge Hydroxylamin aus seinem salzsauren Salz frei wird, daß aber noch ein Rest von unverändertem Chlorhydrat vorhanden ist. Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80%iger Alkohol) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien, starken Alkohols versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man z. T. zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titrimetrisch bestimmt,

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 32.

<sup>2)</sup> Pharm. Zentralh. 40 (1899), 621; 41 (1900), 585.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 19 und Oktober 1901, 21.

<sup>4)</sup> Analyst 34 (1909), 14; Chem. Zentralbl. 1909, I. 593.

daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals. Bennett hat die Brauchbarkeit der Methode an reinem Citral erprobt; bei Citronenölen schwankte der so bestimmte Citralgehalt zwischen 4,3 und 5,2 %.

Schimmel & Co.<sup>1)</sup> stellten fest, daß bei Mischungen mit reinem Citral die Resultate um durchschnittlich 10 % zu niedrig ausfallen.

3. Methode nach A. Soldaini und E. Bertè<sup>2)</sup>. Man mißt bei einer bestimmten Temperatur in einer zylindrischen, in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Pipette 5 ccm Citronenöl ab und läßt es in ein etwa 100 ccm haltendes Fraktionskölbchen fließen, dessen Hals sich derartig verengt, daß man ihn durch einen Gummischlauch mit der umgedrehten Pipette verbinden kann. Das seitliche Rohr des Kolbens ist in die Höhe gebogen und kann durch ein Stückchen Schlauch und einen Quetschhahn verschlossen werden. Zu der in dem Kolben befindlichen Essenz bringt man 25 ccm einer gesättigten und etwas überschüssige schweflige Säure enthaltenden Lösung von Kaliumbisulfit und schüttelt kräftig um. Dann digeriert man das Gefäß 10 Minuten lang auf einem kochenden Wasserbade, indem man in kurzen Intervallen stark schüttelt und dafür sorgt, daß der Kolben sich nur so stark erwärmt, daß man seinen Boden noch mit der Hand anfassen kann. Hierauf läßt man unter fortwährendem Schütteln erkalten, erwärmt nochmals 5 Minuten lang, ohne mit dem Schütteln aufzuhören und läßt die Flüssigkeit nun vollständig kalt werden. Jetzt verbindet man das Seitenrohr mit einem Trichter, durch den man nach Belieben Wasser in den Kolben eintreten lassen kann, setzt die gereinigte und getrocknete Pipette mit Hilfe eines Gummischlauches umgekehrt auf die obere Kolben-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 153.

<sup>2)</sup> Metodi generali per l'analisi delle essenze ed in particolare per le essenze esperidee. Boll. chim. farm. 38 (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 22.

öffnung, läßt durch den seitlichen Ansatz kleine Mengen Wasser eintreten und veranlaßt unter Klopfen und Stoßen das aufschwimmende Öl, in die Pipette emporzusteigen. Um etwa an der Wand hartnäckig anhaftende Öltröpfchen loszulösen, läßt man durch das Seitenrohr einzelne Luftblasen eintreten, die beim Aufsteigen die öligen Partikel mit sich fortreißen. Ist alles Öl in dem graduierten Teil der Pipette vereinigt, so läßt man die Ölschicht ganz klar werden und liest an der Skala ihr Volumen ab, aus dem man leicht den Gehalt an Volumprozenten berechnen kann. Um diese auf Gewichtsprozente zu reduzieren, legt man als mittleres spezifisches Gewicht des Citronenöls 0,850<sup>1)</sup> zu Grunde.

Dies Verfahren versagt, weil sich an der Grenze der wäßrigen und öligen Zone eine größere oder kleinere Schicht von schleimigen und salzartigen Ausscheidungen bildet, die ein genaues Ablesen unmöglich machen.

4. Methode nach E. J. Parry. Parry<sup>2)</sup> hat vorgeschlagen, das Citral im Citronenöl mit Hilfe der von Tiemann entdeckten Citrylidencyanessigsäure zu bestimmen. Von 200 ccm Citronenöl werden bei etwa 15 mm Druck ungefähr 175 ccm abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird unter Berücksichtigung der Temperatur gemessen und davon 10 ccm zusammen mit einer Lösung von 5 g Cyanessigsäure in 30 g 15 %iger Natronlauge im Cassiakölbchen bei niedriger Temperatur kräftig durchgeschüttelt. Die Aldehydanteile des Öls lösen sich in der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit auf, während sich die leichteren, nicht aldehydischen Anteile obendrauf ansammeln; ihr Volumen wird am graduierten Halse des Cassiakölbchens abgelesen, und zwar bei derselben Temperatur, wie vorher das Volumen des gesamten Destillationsrückstandes. Die ermittelte Anzahl ccm ist sodann zunächst von 10 zu subtrahieren; diese Differenz, bezogen auf die Menge des angewandten (200 ccm) und schließlich auf 100 Teile Citronenöl, gibt dessen Prozentgehalt an Aldehyden an.

Obwohl bei Versuchen mit Citralgemischen von bekanntem Gehalt die gefundenen Zahlen mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmen (meist wurden etwas zu hohe Werte gefunden),

<sup>1)</sup> Ist anscheinend ein Druckfehler, es soll wohl 0,859 heißen.

<sup>2)</sup> Chemist and Druggist 56 (1900), 376.

so ist die Methode für Citronenöl deshalb nicht anwendbar, weil eine scharfe Ablesung, wegen der Ansammlung schleimiger Bestandteile an der Trennungsschicht ähnlich wie bei der Bisulfitmethode, nicht möglich ist<sup>1)</sup>.

5. Methode nach S. S. Sadtler<sup>2)</sup>. Ihr liegt die von Tiemann gemachte Beobachtung zugrunde, daß beim Schütteln von Citral mit einer neutralen Natriumsulfitlösung Citraldihydrodisulfonsäure entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd:  

$$C_9H_{15}CHO + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2CHO + 2NaOH.$$
 Durch Titration mit Halbnormal-Salzsäure wird die Menge des freigewordenen Natriumhydroxyds festgestellt und hieraus der Citralgehalt berechnet. Die Ausführung ist die folgende:

5 bis 10 g Citronenöl werden in einem Erlenmeyerkölbchen, nach der Neutralisation der freien Säure mit Halbnormal-Kalilauge, mit der fünffachen Menge einer 20 % igen Natriumsulfitlösung versetzt, die vorher unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator bei Wasserbadtemperatur mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert worden ist. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt und das bei der Reaktion entstehende Natriumhydroxyd von Zeit zu Zeit mit Halbnormal-Salzsäure neutralisiert. Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung neutral bleibt, was nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall ist. Aus der verbrauchten Salzsäuremenge ergibt sich die freigewordene Menge Natriumhydroxyd und hieraus der Citralgehalt. Bezeichnet a die verbrauchten ccm Halbnormalsäure und s die angewandte Ölmenge in Grammen, so findet man den Prozentgehalt an Citral nach der Formel

$$\frac{3,8 \cdot a}{s}$$

Die Endreaktion ist so wenig scharf, daß man zu übereinstimmenden Ergebnissen nicht kommt. Beim Neutralisieren der abgespaltenen Natronlauge mit Halbnormalsäure geht die durch Rosolsäure bedingte anfängliche Rotfärbung sehr allmählich in ein immer helleres Rosa über, und es ist schwer zu entscheiden, welchen Farbenton man als für das Ende der Reaktion maßgebend betrachten soll. Bis zum völligen Farbumschlag der

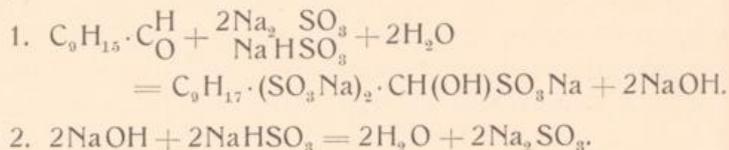
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 22.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. Pharm. 76 (1904), 84.

Lösung darf aber nicht titriert werden, da man dann Resultate erhält, die um mehrere Prozente zu hoch ausfallen<sup>1)</sup>.

6. Methode nach G. Romeo<sup>2)</sup>. Dies Verfahren ist dem Sadtlerschen sehr ähnlich, leidet aber an demselben Mangel, daß eine genaue Titration nicht ausführbar ist. Bei der Nachprüfung war es noch nicht einmal möglich, nach der gegebenen Vorschrift die Lösung scharf einzustellen<sup>3)</sup>.

Die Methode gründet sich darauf, daß Citral mit einer Lösung von neutralem und saurem Natriumsulfit unter Bildung von citraltrihydrotrisulfonsaurem Natrium nach folgenden Gleichungen reagiert:



Demnach entsprechen drei Säureäquivalente einem Molekül Citral. Zur Ausführung des Versuches wird eine Lösung von 400 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1 Liter Wasser + 160 ccm einer gesättigten Kaliumbisulfitlösung gegen Halbnormal-Kalilauge eingestellt, darauf z. B. 25 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Citronenöl erwärmt, der Säureverbrauch durch Titration (als Indikator wird Rosolsäure empfohlen) ermittelt und der Citralgehalt daraus rechnerisch gefunden. Es wurden Versuche an reinem Citral, Gemischen von Citral und Xylol von bekanntem Citralgehalt und citralhaltigen ätherischen Ölen (gewöhnlichem und terpenfreiem Citronenöl) angestellt. Die vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmen unter sich gut überein. Vier verschiedene Citronenöle wiesen einen Gehalt von 3,64 bis 4,48 % Citral auf.

R. O. Brooks<sup>4)</sup> verwendet an Stelle von Natriumsulfit eine neutralisierte Kaliumbisulfitlösung, aber auch diese Abänderung kann nach Schimmel & Co.<sup>5)</sup> die der Methode anhaftenden Mängel nicht beseitigen.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 43.

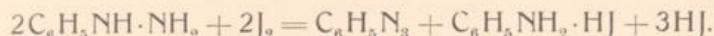
<sup>2)</sup> Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 26.

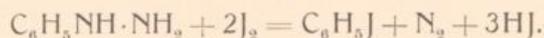
<sup>4)</sup> Americ. Perfumer 3 (1908), 24.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 162.

7. Methode nach P. B. Rother<sup>1)</sup>. Das Verfahren, das zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen dient, beruht darauf, daß man diese durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion bringt und darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Nach E. Fischer wirkt Jod auf Phenylhydrazin nach der Gleichung:



Bei Gegenwart überschüssigen Jods verläuft die Reaktion jedoch nach E. von Meyer in folgender Weise:



Man wägt reichlich 5 g Phenylhydrazin ab, löst in ca. 250 ccm angewärmtem Wasser, filtriert zur Entfernung verharzter Produkte in einen Halbliterkolben und füllt nach dem Abkühlen mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die nur wenig haltbare Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Titer der Phenylhydrazinlösung wird folgendermaßen bestimmt: In einen Literkolben gibt man etwa 300 ccm Wasser und genau 40 ccm Zehntelnormal-Jodlösung. Alsdann läßt man 10 ccm der Phenylhydrazinlösung aus einer Bürette in ein mit ca. 50 ccm Wasser beschicktes Kölbchen fließen und gibt den Inhalt allmählich unter kräftigem Umschwenken in den Literkolben. Nach ca. 1 Minute wird mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert; 0,1 g reines Phenylhydrazin entspricht 37 ccm Zehntelnormal-Jodlösung.

Von dem zu prüfenden Citronenöl werden ca. 10 g in einem Wägegläschen abgewogen und zur Vermeidung von Oxydation sofort einige Kubikzentimeter Alkohol hinzugegeben. Man spült sodann den Inhalt des Wägegläschens mit etwa 30 ccm Alkohol in ein Viertelliterkölbchen und läßt nun so viel von der eingestellten Phenylhydrazinlösung hinzufließen, daß auf 1 Mol. Aldehyd oder Keton 1 Mol. Phenylhydrazin kommt. Die Mischung wird dann mehrmals kräftig durchgeschüttelt und unter wiederholtem Durch-

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öle. Inaug. Dissert. Dresden 1907.

schütteln etwa 20 Stunden vor Licht geschützt stehen gelassen. Jetzt trennt man das nicht angegriffene Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es mehrmals mit Wasser aus, das man mit der zu titrierenden Flüssigkeit vereinigt. Darauf verdünnt man mit Wasser und filtriert durch ein Faltenfilter (bei unklaren Flüssigkeiten unter Zusatz von etwas Gips) in einen Literkolben, der ca. 500 ccm Wasser und 10 bis 20 ccm Zehntelnormal-Jodlösung enthält, je nach der Menge des angewendeten Phenylhydrazins. Während des Filtrierens ist öfter umzuschwenken. Das Filter wird gut mit Wasser nachgewaschen, sodann wird nach Zusatz von Stärkelösung mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Der Prozentgehalt  $x$  an Aldehyd berechnet sich nach der Formel:  $x = \frac{d \cdot M}{100 \cdot 4 \cdot s}$ , worin  $d$  die Differenz zwischen den dem angewandten Phenylhydrazin entsprechenden und den beim Versuche verbrauchten Kubikzentimetern Zehntelnormal-Jodlösung bedeutet und  $M$  das Molekulargewicht,  $s$  die Menge der angewandten Substanz in Grammen ausdrückt.

Bei der Nachprüfung<sup>1)</sup> dieser Methode stellte sich heraus, daß sie im allgemeinen wohl brauchbare Resultate liefert, aber in bezug auf Genauigkeit die volumetrische Bisulfitmethode und die Sulfitmethode nicht bedeutend übertrifft; für die praktische Anwendung in der Technik hat sie den beiden erwähnten Verfahren gegenüber keine Vorzüge, da sie wegen der geringen Haltbarkeit der erforderlichen Lösungen viel zu umständlich ist und es zu lange dauert, bis man das Resultat der Untersuchung erfährt. Sie ist auch nicht so zuverlässig, daß man aus dem Citralgehalt direkt auf die Qualität des Öls Schlüsse ziehen könnte; die Differenzen, die gefunden wurden, sind so groß, daß man auf Grund der Citralbestimmung allein erheblich verfälschte Öle noch für gut befinden könnte.

8. Methode von P. Bruylants. Bereits seit langer Zeit benutzt man zum Nachweis bestimmter Körper (z. B. Sauerstoff, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff) das Blutspektrum, indem man die durch sie hervorgerufenen Veränderungen der Spektren beobachtet. Neuerdings hat nun Bruylants<sup>2)</sup> das spektroskopische Ver-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 123.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) 1907, 217, 955. — Annal. de Pharm. 13 (1907), 321.

halten des Blutes zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden herangezogen und ist dabei von folgenden Erwägungen ausgegangen. Setzt man gelbes Schwefelammonium und eine kleine Menge Aldehyd zu defibriniertem Blut, so verlieren die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins an Intensität, bis allmählich zwischen ihnen ein drittes Band erscheint, das an Deutlichkeit zunimmt und schließlich die gleiche Intensität erreicht wie die beiden Streifen des Oxyhämoglobins, die sich darauf weiter verändern. Bruylants weist darauf hin, daß nach seiner Methode bei Citralbestimmungen im Citronenöl allerdings alle aldehydischen Bestandteile des Öls bestimmt werden, was aber für die Brauchbarkeit des Verfahrens ohne Belang ist, da die andern Aldehyde neben Citral in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Instrumente und Reagenzien nötig: 1. Ein Spektrophotometer nach d'Arsonval, dessen Gesichtsfeld zu vergleichenden Beobachtungen in zwei übereinanderliegende gleiche Teile geteilt ist, nebst den zugehörigen Gefäßen zur Aufnahme der Lösungen, Büretten und Reagensröhren. 2. Eine aus frischem, defibriniertem Schweineblut hergestellte 3 %ige Blutlösung, die im Spektroskop die beiden charakteristischen Streifen des Oxyhämoglobins zeigt. 3. Eine Schwefelammoniumlösung, auf deren Herstellung zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung besondere Sorgfalt zu verwenden ist (ein bestimmtes Volumen Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, mit einem etwas größeren Volumen Ammoniak versetzt und das so erhaltene ammoniakalische Sulfid einige Tage dem Licht ausgesetzt). 4. Vergleichscitrallösungen mit 3, mit 4 und 5 % Citral in citralfreiem Öl. 5. Durch Kochen über Kali und m-Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreiter 94 %iger Alkohol.

Der Ausführung der Bestimmung haben Vorversuche voranzugehen, durch die der Aldehydgehalt annähernd festgestellt wird. Je 9 ccm der Blutlösung werden unter ganz gleichen Versuchsbedingungen (am besten von zwei Personen) mit je 1 ccm Schwefelammoniumlösung versetzt, dann, ohne umzuschütteln, zu gleicher Zeit langsam mit der Lösung des zu untersuchenden Öls resp. der 5 %igen Vergleichscitrallösung überschichtet. Beide Lösungen sind so hergestellt, daß auf 1 ccm

des aldehydhaltigen Öls 5 ccm Alkohol kommen. Zunächst werden 0,15 ccm jeder Lösung zugefügt. Dann werden die Gefäße etwa eine halbe Minute geschüttelt. Nach Abscheidung der unlöslichen Anteile wird die untere Schicht herauspipettiert und in die Spektroskopgefäße gefüllt. Bei genügend schnellem Arbeiten kann man zunächst die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins in beiden Teilen des Gesichtsfeldes feststellen, dann erscheint der Streifen in der Mitte als erste Phase der Reaktion, und zwar in beiden Teilen zu gleicher Zeit, wenn die Aldehydmengen in beiden Lösungen völlig gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so wird nach und nach die Menge der alkoholischen Lösung des Öls um hundertstel Kubikzentimeter vermehrt oder vermindert, während die Menge der Versuchslösung unverändert bleibt. Nach 5 bis 6 Versuchen kann so der Aldehydgehalt angenähert bestimmt werden. Bei der nunmehr folgenden genauen Bestimmung arbeitet man mit einer Vergleichslösung, deren Aldehydgehalt sich möglichst dem des zu untersuchenden Öls nähert. Wenn das Öl weniger als 5 % Aldehyde enthält, geht man von einer Vergleichslösung mit 3 oder 4 % Citral aus, bei mehr als 5 % Aldehydgehalt verwendet man die 5 % ige Lösung und stellt genau wie vorher auf gleichzeitiges Erscheinen des mittleren Absorptionsstreifens ein. Nach einiger Übung läßt sich eine vollständige Bestimmung leicht in einer halben Stunde ausführen. Die Resultate sind ziemlich genau. In einem zusammengestellten künstlichen Öle mit 5,06 % Aldehydgehalt wurden 4,9 % festgestellt.

Der von Bruylants an verschiedenen Citronenölen ermittelte Citralgehalt betrug in Volumprozenten:

Messinaer Öl, Ernte 1906: 4,58 und 4,65 %; Ernte Januar 1905: 5,42 und 5,52 %; Ernte November 1904: 6,47 %.

Öl aus Reggio, Ernte 1906: 5,10 und 5,14 %.

Einige Handelsöle gaben Werte von 3,5 und 3,7 %, ein andres enthielt nur 2,86 %.

So interessant dies Verfahren auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus sein mag, so ist es für den Gebrauch im analytischen Laboratorium viel zu kompliziert, um zur Beurteilung ätherischer Öle verwendet zu werden. Aus diesem Grunde scheint es in der Praxis bisher überhaupt noch nicht benutzt worden zu sein.

9. Methode nach E. M. Chace<sup>1)</sup>. Sie beruht auf der Eigenschaft der fuchsinschwefligen Säure, sich bei Gegenwart von Aldehyden zu röten, und zwar je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds mehr oder weniger stark. Durch vergleichende Versuche mit Lösungen von bekanntem Aldehydgehalt wird die Menge des letzteren in dem zu untersuchenden Öl ermittelt.

Zur Ausführung der Bestimmung gehören: 1. Fuchsinschweflige Säure: 0,5 g Fuchsin werden in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von schwefliger Säure hinzugesetzt, die 16 g  $\text{SO}_2$  enthält. Man läßt bis zur Entfärbung stehen und füllt dann zum Liter auf. Die Lösung muß alle 2 bis 3 Tage erneuert werden, da sie sehr bald verdirbt. 2. Vollkommen aldehydfreier Alkohol von 95 Volumprozent. Um den Aldehyd bis auf minimale Spuren aus dem Alkohol zu entfernen, läßt man letzteren mehrere Tage über Alkali stehen, destilliert dann ab und kocht das Destillat noch mehrere Stunden am Rückflußkühler mit m-Phenylendiaminhydrochlorid, und zwar mit 25 g pro Liter; der Alkohol wird hierauf wieder abdestilliert und ist dann gebrauchsfertig. 3. Eine Normalcitralösung („standard solution“) d. h. eine 0,1%ige Lösung von Citral in 50%igem, aldehydfreiem Alkohol. Sämtliche, auch die folgenden Lösungen werden genau bei 15° eingestellt, und bei dieser Temperatur auch alle Bestimmungen ausgeführt, indem man die Gefäße vor dem Vergleich 10 Minuten lang in ein Wasserbad von 15° bringt. Ganz besonders hat man eine höhere Temperatur zu vermeiden.

Man verfährt nun folgendermaßen: Je 2 g der zu untersuchenden Citronenöle werden mit aldehydfreiem Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Von diesen Lösungen bringt man je 4 ccm in völlig gleich große Gläser, fügt 20 ccm aldehydfreien Alkohols und hierauf 20 ccm fuchsinschwefliger Säure hinzu und füllt schließlich mit Alkohol auf 50 ccm auf; das Ganze wird gut durchgemischt. Mit der oben angegebenen Normallösung werden in derselben Weise Vergleichsproben von bekanntem Citralgehalt hergestellt. Alle Lösungen läßt man 10 Minuten lang im Wasserbade und vergleicht sodann die Farbtöne, entweder direkt oder mit Hilfe eines Kolorimeters.

<sup>1)</sup> A method for the determination of citral in lemon oils and extracts. Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1472.

Wie Chace durch Versuche mit Gemischen von bekanntem Citralgehalt feststellte, liefert die Methode bei Mischungen von Citral und Limonen recht befriedigende Resultate; die gefundenen Werte differierten durchschnittlich um nicht mehr als 0,2 % von dem wirklichen Gehalt an Citral. Bei Citronenölen waren die Ergebnisse weniger günstig, nichtsdestoweniger blieb auch hier die Fehlergrenze meist unter 0,5 %.

Bei der Nachprüfung des Verfahrens durch Schimmel & Co.<sup>1)</sup> bedienten sich diese nicht eines Kolorimeters, sondern stellten die Farbentöne durch direkten Vergleich fest. Sie verfahren derart, daß mit der Normallösung acht verschiedene Proben in der oben beschriebenen Weise mit fuchinschwefliger Säure und Alkohol hergestellt wurden, und zwar so, daß jede folgende Probe 1 ccm Lösung = 1 mg Citral mehr enthielt als die vorhergehende; das erste Glas enthielt 1 ccm Normallösung = 1 mg Citral, das achte also 8 ccm Lösung = 8 mg Citral. Dabei ergab sich nun, daß die einzelnen Lösungen bis zu einem Gehalt von 5 mg Citral noch deutliche Farbenunterschiede von Milligramm zu Milligramm zeigten, während die Färbung bei einem Gehalt von mehr als 5 mg Citral so intensiv wurde, daß keine Unterschiede mehr wahrnehmbar waren. Kleinere Differenzen im Gehalt der Lösungen als 1 mg waren durch bloßen Vergleich ohne Kolorimeter nur bei ganz schwachen Lösungen — etwa bis zu 2 mg Citralgehalt — zu erkennen.

Bei Citronenölen läßt sich nach Schimmel & Co. auf diese Weise der Citralgehalt überhaupt nicht sicher feststellen, weil hier die Lösung infolge der im Citronenöl enthaltenen wachsartigen Bestandteile leicht verschleiert ist, wodurch es unmöglich wird, den Ton der Rotfärbung mit voller Schärfe zu erkennen. Das bringt aber erhebliche Fehler mit sich. Die durch den Farbenvergleich gefundene Citralmenge ist mit 1250 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt des Öls an Citral auszudrücken. Ist man nun im Zweifel darüber, ob der Farbenton einen Citralgehalt von 3 mg oder von 4 mg (feinere Unterschiede lassen sich bei Citronenöl überhaupt nicht machen) anzeigt, so berechnen sich daraus für das Öl Prozentgehalte an Citral von  $0,003 \cdot 1250 = 3,75$  oder  $0,004 \cdot 1250 = 5,0$ , also Resultate, die um 1,25 % differieren.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 124.

Das dürfte bei dem geringen Citralgehalt der Citronenöle aber doch zu viel sein, um die Methode, die für die Citralbestimmung von Citronenextrakten gewiß ganz brauchbar ist, auch für Citronenöle empfehlen zu können, eine Ansicht, die übrigens auch Chace in seiner Arbeit ausgesprochen hat.

10. Methode von R. S. Hiltner<sup>1)</sup>. Zur Bestimmung von Citral in Citronenextrakten und Citronenölen empfiehlt Hiltner ebenfalls eine kolorimetrische Methode, die darauf beruht, daß eine verdünnte alkoholische Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur auf Zusatz von Citral eine gelbe Färbung annimmt, deren Intensität mit steigendem Citralgehalt zunimmt. Man benutzt hierzu eine am besten jedesmal frisch zu bereite 1%ige Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat in 50%igem Alkohol, die vollkommen farblos und klar sein muß, was man nötigenfalls durch Behandeln mit Tierkohle und Filtrieren erreicht. Durch vergleichende Versuche mit einer Lösung von bekanntem Citralgehalt (0,25 g Citral zu 250 ccm in 50%igem Alkohol gelöst) wird die Menge des Citrals in dem zu untersuchenden Extrakt oder Öl ermittelt.

Zur Bestimmung werden 1,5 bis 2 g Citronenöl mit 90 bis 95%igem Alkohol auf 50 ccm verdünnt; von dieser Lösung bringt man 2 ccm in das Kolorimetergefäß, setzt 10 ccm Phenylendiaminlösung hinzu und füllt sodann bis zu einem bestimmten Volumen auf. Mit der oben angegebenen Standardlösung stellt man gleichzeitig in ganz analoger Weise Vergleichsproben an, bis derselbe Farbenton erreicht ist, wie bei der zu prüfenden Lösung. Aus der Menge der hierzu erforderlichen Standardlösung läßt sich dann der Citralgehalt des Citronenöls berechnen.

Stellt man die Versuche, der Vorschrift entsprechend, bei Zimmertemperatur an, so wird die Reaktion weder durch den etwa im Alkohol vorhandenen Acetaldehyd, noch durch die übrigen Bestandteile des Citronenöls beeinflusst. Bei durch Oxydation veränderten Citronenölen ist das Verfahren aber unbrauchbar, da hier je nach dem Grade der Oxydation eine gelblichgrüne bis grünlichblaue Färbung auftritt.

<sup>1)</sup> Journ. ind. eng. Chemistry 1 (1909), 798; Chem. Zentralbl. 1910, I. 1899.

11. Methode von C. Kleber<sup>1)</sup>. Noch vor ihrer Veröffentlichung war diese Methode schon längere Zeit von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> benutzt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Hierbei hat sich herausgestellt, daß sie allen übrigen, bisher vorgeschlagenen Prüfungsweisen bedeutend überlegen ist, nicht nur weil sie die sichersten Resultate gibt, sondern auch weil sie verhältnismäßig leicht zu handhaben ist. Ihr liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenylhydrazin bei Benutzung von Äthylorange als Indikator mit Mineralsäuren scharf titrieren läßt und daß es mit Aldehyden und Ketonen Hydrazone bildet, die auf Äthylorange neutral reagieren. Da sich die Phenylhydrazinlösung sehr schnell zersetzt, so wird sie am besten stets frisch bereitet; jedenfalls sollte keine Lösung zur Verwendung kommen, die über einen Tag alt ist. Das Phenylhydrazin wird, wenn notwendig, vorher im Vakuum destilliert.

Nach der von Schimmel & Co. etwas abgeänderten Vorschrift werden etwa 2 g Öl mit 10 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche von ca. 50 ccm Inhalt der Ruhe überlassen. Sodann werden 20 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol wird kräftig durchgeschüttelt, die Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und die nach kurzer Zeit der Ruhe sich gut abscheidende, 30 ccm betragende saure Schicht durch ein kleines Filter filtriert.

20 ccm dieses Filtrats werden nach Zusatz von 10 Tropfen Äthylorange (1:2000) mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von a und im letzteren von b ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge (s Gramm) enthaltene Menge Citral äquivalent  $a - b$  ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge. Da nun 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-

<sup>1)</sup> Americ. Perfumer 6 (1912), 284.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 64.

Kalilauge 0,0152 g Citral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Citral aus folgender Formel:

$$\frac{(a-b) \cdot 1,52}{s}$$

Das Ausschütteln mit Benzol hat den Zweck, die auf Zusatz der Salzsäure trübe gewordene Lösung wieder zu klären. Es läßt sich dann beim Titrieren der Farbenschlag besser erkennen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die nach dieser Methode bei Mischungen von bekanntem Citralgehalt gefunden wurden, und die die Brauchbarkeit der Methode deutlich erkennen lassen:

	Gehalt der Lösung			
	2 ‰	4 ‰	6 ‰	7,3 ‰
Gefunden . . . .	2,4 ‰	4,1 ‰	6,2 ‰	6,9 ‰
	2,0 ‰	4,0 ‰	5,9 ‰	7,0 ‰
	—	3,9 ‰	6,0 ‰	7,1 ‰

Vergleicht man die nach den einzelnen Methoden für Citral gefundenen Werte, so findet man ziemlich große Abweichungen, sodaß es notwendig ist, bei Analysen jedesmal das angewandte Verfahren anzugeben. Es geben als Citralgehalt von reinen (oder für rein angesehenen) Citronenölen an: Soldaini und Bertè<sup>1)</sup>: 6,5 ccm in 100 ccm Öl; Parry<sup>2)</sup>: 5 bis 6 ‰; Parry<sup>3)</sup>: 3 ‰; Sadtler<sup>4)</sup>: 5,26 ‰; Bertè<sup>5)</sup>: 6,85 bis 7,4 ‰; Romeo<sup>6)</sup>: 3,64 bis 4,48 ‰; Rother<sup>7)</sup>: 5,25 bis 5,9 ‰; Bruylants<sup>8)</sup>: 2,86 bis 6,47 ‰; A. H. Bennett<sup>9)</sup>: 4,3 bis 5,2 ‰; Chace<sup>10)</sup>: 4,1 bis 7,0 ‰.

<sup>1)</sup> Boll. Chim. Farm. 38 (1899), 537; Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 22.

<sup>2)</sup> Chemist and Druggist 56 (1900), 376.

<sup>3)</sup> *Ibidem* 63 (1903), 820.

<sup>4)</sup> Americ. Journ. Pharm. 76 (1904), 84.

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 29 (1905), 805; Chemist and Druggist 66 (1905), 682.

<sup>6)</sup> Un nuovo metodo di determinazione quantitativa del citral. Messina 1905; Bericht Oktober 1905, 26.

<sup>7)</sup> Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Bewertung ätherischer Öle. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

<sup>8)</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), Nr. 3, 1907, 217. — Annal. de Pharm. 13 (1907), 321.

<sup>9)</sup> Analyst 34 (1909), 14; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 112.

<sup>10)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1472.

Der Citralgehalt reiner Citronenöle beträgt nach der Kleberschen Methode, die auch mehrere amerikanische Chemiker<sup>1)</sup> für die zuverlässigste halten, 3,5 bis 5 0/0, meist um 4 0/0 herum<sup>2)</sup>. Die in verschiedenen Citronenölen enthaltene Menge Citral schwankt demnach um mehr als 20 0/0. Man kann also aus dem Citralgehalt nur dann auf eine Verfälschung schließen, wenn diese recht beträchtlich ist. Denn ein Öl, das ursprünglich 5 0/0 Citral enthält, würde einen Zusatz mit 20 0/0 eines nicht aldehydischen Mittels vertragen, ohne daß es durch die Citralbestimmung entdeckt würde. Immerhin ist die Citralbestimmung zur Begutachtung eines Citronenöls unerlässlich.

**DIE DESTILLATIONSPROBE.** Sie dient hauptsächlich zum Nachweis von Terpentinöl. Es können Citronenöle ein normales Drehungsvermögen aufweisen und trotzdem mit Terpentinöl verfälscht sein, wenn nämlich zum Ausgleich der verminderten Drehung Pomeranzenöl zugesetzt wurde. Dies wird durch Prüfung einzelner Fraktionen des Öls im Polarisationsapparat entdeckt. Bei reinen Ölen ist nämlich der Drehungswinkel der bei der Destillation zuerst übergegangenen 10 0/0 um höchstens 5 bis 6° kleiner, als der des ursprünglichen Öls<sup>3)</sup>. Bei terpentinöhlhaltigen Ölen ist die Differenz viel größer. Zur Destillation verwendet man ein sogenanntes Ladenburgsches Fraktionskölbchen mit drei Kugeln (Abbildung Bd. I, S. 585) und destilliert von 50 ccm des zu untersuchenden Öls genau 5 ccm langsam ab. Anfangs gehen einige Wassertropfen über, die das Destillat trüben und durch Schütteln mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat entfernt werden. Nach dem Filtrieren wird das Destillat in einem 50 mm langen Rohr im Polarisationsapparat unter genauer Berücksichtigung der Temperatur untersucht. Das Resultat wird nach der in der Anmerkung 1 auf Seite 18 angegebenen Weise auf 20° umgerechnet und von der ebenfalls auf 20° bezogenen Drehung des ursprünglichen Öls abgezogen<sup>4)</sup>.

In manchen Fällen, besonders wenn man nur wenig Öl zur Verfügung hat, ist die Modifikation von Soldaini und

<sup>1)</sup> E. M. Chace U. S. Dep. of Agricult., Bureau of Chemistry, Bull. No. 137 (20. Juli 1911), S. 64.

<sup>2)</sup> Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 54.

<sup>3)</sup> Chace beobachtete einmal sogar bis 6,17°.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 30.

Bertè<sup>1)</sup> vorzuziehen. Diese besteht darin, daß man von 25 ccm Öl die Hälfte abdestilliert. Die Drehung der bei der Destillation von reinem Öl übergegangenem 50 % ist höher als die des ursprünglichen Öls und höher als die des Rückstandes. Bei Terpeninölverfälschung wird die erste Hälfte stets niedriger drehen.

Jedenfalls leistet das so abgeänderte Verfahren nicht mehr als die ursprüngliche Schimmelsche Probe, bei der man übrigens auch im Notfall mit 25 ccm Öl auskommen kann. Beim Nachweis des Zusatzes von Citronenölterpenen versagen beide<sup>2)</sup>. Auch der Vorschlag von H. E. Burgess<sup>3)</sup>, die Destillation bei vermindertem Druck vorzunehmen, bietet keine besonderen Vorteile.

PINENNACHWEIS NACH CHACE. Von der Erwägung ausgehend, daß im reinen Citronenöl höchstens Spuren Pinen enthalten sind, hat E. M. Chace<sup>4)</sup> ein Verfahren veröffentlicht, durch das selbst kleine Mengen zugesetzten Terpeninöls nachweisbar sein sollen. Es beruht auf der Beobachtung, daß die Nitrosochloride des Pinens und Limonens in verschiedenen, unter dem Mikroskop leicht zu unterscheidenden Kristallformen kristallisieren. Während sich das Pinenderivat in Blättchen ausscheidet, kristallisiert das Limonennitrosochlorid in nadelförmigen Kristallen. Chace verfährt folgendermaßen:

Er destilliert von 50 ccm Öl aus einem Ladenburgkölbchen 5 ccm ab und stellt hieraus unter Anwendung von Äthylnitrit nach der Wallachschen Vorschrift das Nitrosochlorid dar. Die Mischung bleibt zunächst 15 Minuten im Kältegemisch, die ausgeschiedenen Kristalle werden dann abgesogen, mit 50 ccm 95 %igen Alkohols ausgewaschen, die Mutterlauge nochmals 15 bis 20 Minuten in das Kältegemisch gestellt und die nun noch gebildeten Kristalle mit den zuerst erhaltenen vereinigt. Man wäscht gut mit Alkohol, löst nach dem Trocknen in möglichst wenig Chloroform und fügt dann soviel heißen Methyl-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 27, II. (1897), 25.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Bertè, Boll. Chim. Farm. Mai 1904, Heft 10; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 24. — Chemist and Druggist 66 (1905), 713.

<sup>3)</sup> Chemist and Druggist 75 (1909), 946.

<sup>4)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 1475; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 53. — The occurrence of pinene in lemon oil. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry, Circular No. 46. 30. Oktober 1909.

alkohol hinzu, daß beim Abkühlen Kristallisation eintritt. Schließlich setzt man noch etwas mehr Methylalkohol zu und filtriert die Kristalle dann ab. Zur Prüfung unter dem Mikroskop werden sie am besten in Olivenöl eingebettet. Auf diese Weise konnte Chace noch einen Zusatz von 2 % Terpentinöl entdecken, während sich bei Verwendung eines dreikugeligen Glinkyschen Fraktionieraufsatzes sogar noch 0,5 % Terpentinöl nachweisen ließen. Zusätze von 10 bis 15 % wurden schon erkannt, wenn die Darstellung des Nitrosochlorids mit dem ursprünglichen Öl vorgenommen wurde.

Gegen die Brauchbarkeit und die Berechtigung des Verfahrens haben sich J. C. Umney<sup>1)</sup>, sowie Parry<sup>2)</sup> gewandt. Wiley<sup>3)</sup> stellt zur Rechtfertigung dieser Untersuchungsmethode fest, daß seit ihrer Einführung beim Bureau of Chemistry of the U. S. Department of Agriculture kein einziges Öl mehr importiert worden sei, das man hätte beanstanden müssen.

Jedenfalls ist es notwendig, sich bei der Untersuchung streng an die gegebene Vorschrift zu halten. Bei Feststellung kleiner Mengen von Pinennitrosochlorid wird man das Öl passieren lassen müssen und es erst bei Gegenwart größerer Mengen beanstanden.

BESTIMMUNG DER MENGE DER IN VERDÜNNTEM ALKOHOL LÖSLICHEN BESTANDTEILE NACH PATANÈ. Das Citronenöl besteht bekanntlich zum größten Teil aus Terpenen und Sesquiterpenen, Körpern, die für den Geruch des Öls von geringer Bedeutung sind. Während nun diese Verbindungen so gut wie unlöslich in 80 % igem Alkohol sind, lösen sich die geruchlich wertvollen Bestandteile des Öls leicht darin. G. Patanè<sup>4)</sup> hält deswegen die Bestimmung der Löslichkeit für ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Wertes von Citronenölen und hat hierauf ein Untersuchungsverfahren gegründet. Er wendet zwei verschiedene Methoden an. Die eine besteht darin, daß man bei genau 20° gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke in

<sup>1)</sup> Brit. and Colon. Druggist 1909, 447; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 56.

<sup>2)</sup> Chemist and Druggist 75 (1909), 875. — Americ. Perfumer 4 (1910), 214.

<sup>3)</sup> Chemist and Druggist 75 (1909), 913. — Americ. Perfumer 4 (1910), 226.

<sup>4)</sup> Per un più razionale apprezzamento delle essenze di limone. Acireale 1912.

einem 10 ccm fassenden, in 0,1 ccm eingeteilten Zylinder durchschüttelt. Nachdem die Mischung vollständig zur Ruhe gekommen ist, liest man ab, um wieviel Teilstriche die Alkoholschicht zugenommen hat. Nach der andern Methode werden im Probierring gleiche Mengen Öl und Alkohol bestimmter Stärke gemischt und bis zur völligen Lösung erwärmt. Sodann läßt man die Mischung unter fortwährendem Rühren mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer erkalten, bis sich Trübung zeigt. In diesem Augenblick wird die Temperatur abgelesen. Temperaturunterschiede von  $\frac{1}{10}$  Grad verursachen schon Trübung. Alle Öle gleicher Trübungstemperatur zeigen bei der ersten Probe das gleiche Löslichkeitsverhältnis, sodaß sich eine vergleichende Skala zwischen Trübungstemperatur und Löslichkeit herstellen läßt. Meistens kann man sich darauf beschränken, nur die zweite Probe zu machen, die schnell ausführbar und trotzdem sehr genau sein soll.

Durch Zusatz von 10 % Terpenen erhöht sich die Trübungstemperatur um mehr als einen Grad, bei 20 % um ungefähr zwei Grade und so fort, aber mit dem Unterschied, daß die Temperaturintervalle mit steigendem Terpengehalt immer kleiner werden. Außerdem soll das Verhältnis zwischen dem Citralgehalt und der Löslichkeit weitere Schlüsse auf die Beschaffenheit des Öls zulassen.

Der dazu verwendete Alkohol muß sehr genau eingestellt sein, da sich die Trübungstemperatur schon bei einem Unterschied von einem Zehntel in der Gradstärke des angewandten Alkohols ändert. Für die zweite Probe wäre es nach Patané zweckmäßig, Methylalkohol statt Äthylalkohol zu verwenden, denn in jenem ist das Öl weniger löslich, sodaß die Trübungstemperatur über der atmosphärischen Zimmertemperatur liegt und es nicht nötig ist, künstlich zu kühlen, wie man es bei Äthylalkohol von 93 bis 94 % Stärke tun müßte.

Die gleichen Proben lassen sich vorteilhaft auch auf Pomeranzen- und Mandarinenöle anwenden, die weit weniger löslich sind als Citronenöl.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit muß man berücksichtigen, daß sich die Öle verschiedener Herkunft verschieden verhalten, da die Beschaffenheit des Bodens die Zusammensetzung der Öle beeinflusst.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Methode sind noch eingehende Versuche notwendig.

VISKOSITÄTSBESTIMMUNG. Nach Versuchen von E. Dowzard<sup>1)</sup> soll die Bestimmung des Viskositätsgrades ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit bez. Qualität ätherischer Öle darstellen, und da es wünschenswert ist, gerade beim Citronenöl die Anhaltspunkte zur Bestimmung seines Wertes zu vermehren, wurden im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> eine Reihe von Viskositätsbestimmungen ausgeführt, die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Der bei diesen Versuchen verwendete Apparat war derselbe, den Dowzard gebrauchte, nämlich das Viskosimeter von Reischauer; die zu Grunde gelegte Einheit ist die Ausflußzeit von 25 ccm Wasser bei 20°, welche gleich 100 gesetzt wird. Die Viskositätszahl der geprüften Citronenöle berechnet sich nach der Formel

$$V = \frac{O}{W} \times 100.$$

Hierbei ist O = Ausflußzeit für 25 ccm Öl bei 20° in Sekunden,  
 W = „ „ 25 „ Wasser bei 20° in Sekunden.

Die Versuche von Schimmel & Co. haben für Citronenöl, besonders was den Nachweis von Citrenzusatz anbelangt, zu keinem ermutigenden Ergebnis geführt, denn die Zahlen für Citren und Citronenöl liegen viel zu nahe beieinander, als daß man eine Verfälschung dieses mit jenem erkennen könnte. Erschwerend für die Aufstellung von Normalien wirkt noch der Umstand, daß die mit verschiedenen Reischauerschen Instrumenten erhaltenen Zahlen nicht mit einander übereinstimmen, also nicht vergleichbar sind. Während Dowzard für reines Citronenöl die Viskositätszahl 139,6 fand, lagen die von Schimmel & Co. hierfür ermittelten Zahlen zwischen 109,8 und 122,9. Für Citren stellte Dowzard 105,8 fest, Schimmel & Co. hingegen 103,2.

Der Grund für diese großen Differenzen liegt darin, daß die Ausflußöffnungen von Viskosimetern dieser Konstruktion verschieden sind, und es wäre möglich, daß man bessere Erfolge erzielte bei Verwendung genauerer Instrumente, bei denen dieser Fehler vermieden wird. E. Quercigh und D. Moreschini<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 57 (1900), 168.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26.

<sup>3)</sup> Rendiconti della Società chimica ital. fasc. XIII. (1913); Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 122.

halten das Viskosimeter von O. Scarpa zur Bestimmung der Viskosität von ätherischen Ölen für geeignet. Dies Instrument hat auch den Vorteil, daß man mit kleinen Flüssigkeitsmengen (1 bis 5 ccm) hinreichend genaue Ergebnisse erzielt.

Die Ergebnisse der Schimmelschen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft des Öls:	$d_{15}^{\circ}$	$\alpha_{D20}^{\circ}$	Viskosität bei 20° (Wasser = 100)
Messina I . . . . .	0,8576	+61° 10'	120,0
„ Handpressung . .	0,8572	+60° 18'	109,8
„ „ . . . . .	0,8594	+61° 57'	114,6
„ Maschinenpressung	0,8574	+61° 4'	122,9
„ Handpressung . .	0,8565	+61° 27'	111,3
„ „ . . . . .	0,8568	+61° 32'	112,0
„ „ . . . . .	0,8583	+62° 10'	111,3
Palermo I . . . . .	0,8592	+60° 20'	117,0
„ II . . . . .	0,8591	+59° 12'	121,0
Messina II . . . . .	0,8568	+61° 28'	113,6
Citren aus Citronenöl			
von Palermo . . . . .	0,8533	+65° 6'	103,2
„ Messina . . . . .	0,8514	+66° 35'	102,1
d-Limonen, roh . . . . .	0,8528	+101° 35'	100,9
Limonen, rein . . . . .	0,8470	+117° 40'	100,2
Citral, frisch . . . . .	0,8932	$\pm 0^{\circ}$	201,4
„ alt . . . . .	0,8967	$\pm 0^{\circ}$	207,8

BESTIMMUNG DES KOHLENWASSERSTOFFGEHALTS KONZENTRIERTER CITRONENÖLE NACH E. BÖCKER<sup>1)</sup>. Das Verfahren besteht darin, daß man dem Öl zunächst mittels Natriumsulfit das Citral entzieht und dann die übrigen Aromastoffe durch Auswaschen mit Alkohol herausnimmt, dessen Stärke so gewählt ist, daß die Kohlenwasserstoffe bei Einhaltung gewisser Kautelen fast gänzlich ungelöst bleiben. Böcker verfährt folgendermaßen:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 89 (1914), 199.

Nach der Sulfitmethode (s. Bd. I, S. 604) wird zunächst unter Anwendung von 10 ccm Öl der Citralgehalt ermittelt. Beträgt die Menge des nicht in Reaktion getretenen Öls weniger als 6 ccm, so wird die Bestimmung mit 5 oder auch 10 ccm Öl wiederholt. Das unangegriffene Öl beider Bestimmungen wird vereinigt und 5 ccm dieses citralfreien Öls in einen 600 bis 700 ccm fassenden Scheidetrichter gebracht, in den man unmittelbar vorher 500 ccm auf 0 bis  $-2^{\circ}$  abgekühlten Spiritus von genau 51 Volumprozenten eingefüllt hat. Der Scheidetrichter wird mit einem Korkstopfen verschlossen und der Inhalt mehrmals durchgeschüttelt, wobei die Aromastoffe des Öls von dem Alkohol aufgenommen werden, während die Kohlenwasserstoffe beinahe quantitativ zurückbleiben. Hierauf bringt man den Scheidetrichter mit dem Stopfen nach unten in ein Kältebad von  $0^{\circ}$  und läßt ihn darin etwa 8 bis 10 Stunden. Nach dieser Zeit wird er wieder aus dem Kältegemisch herausgenommen, vorsichtig in die richtige Lage gebracht und in ein Stativ gehängt. Wenn sich die alkoholische Lösung soweit geklärt hat, daß nur noch ein leichter Schleier bemerkbar ist, was unter Umständen bis zu 2 Tagen dauern kann, so läßt man sie bis auf etwa 10 ccm ab und spült dann die an der Trichterwand etwa noch haftenden Öltröpfchen mit eiskaltem 50 %igem (soll wohl heißen 51 %igem?) Alkohol herunter, um auf diese Weise alles ungelöst gebliebene Öl beisammen zu haben. Man wartet wieder völlige Klärung ab, bringt dann das von den letzten Anteilen der alkoholischen Lösung nach Möglichkeit befreite Öl in einen mit Zehntelkubikzentimeter-Einteilung versehenen Meßzylinder und spült mit etwas eiskaltem 51 %igem Alkohol nach. Zweckmäßig ist es, für die Bestimmung einen Scheidetrichter zu benutzen, dessen unterer Teil in ein enges graduiertes Rohr übergeht. Sobald sich das Öl vollkommen geklärt hat (bei hartnäckigem Schaum werden einige Tropfen verdünnte Essigsäure zugesetzt), wird das Volumen abgelesen, das man dann auf das ursprüngliche Öl umrechnet und in Prozenten zum Ausdruck bringt.

Stehen größere Materialmengen zur Verfügung, so kann man das Verfahren dadurch vervollständigen, daß man außer der Menge auch Art und Eigenschaften der abgesonderten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Böcker gibt hierfür folgende Vorschrift: 100 bis 200 ccm Öl werden im Vakuum der fraktionierten

Destillation unterworfen. Man destilliert nur so lange, als die einzelnen, etwa je 10 ccm betragenden Fraktionen noch Rechtsdrehung aufweisen und vereinigt sie als „terpenhaltigen Anteil“ des Öls, während der Rest den „sesquiterpenhaltigen Anteil“ bildet. Jeder dieser Anteile wird nun mit Natriumsulfit von Citral befreit und in beiden Fällen das Zurückbleibende mit der 100fachen Menge eiskalten 51%igen Alkohols in der oben beschriebenen Weise behandelt, wobei an die Stelle des Scheidetrichters eine größere Glasflasche treten kann. Die Trennung der alkoholischen Lösung von dem ungelöst Gebliebenen geschieht dann mittels Hebers. Die abgeschiedenen Öle werden der Menge nach bestimmt und daraus einerseits der Gehalt des ursprünglichen Öls an Terpenen, andererseits der an Sesquiterpenen berechnet. Zur weiteren Identifizierung bestimmt man die Drehung und stellt die charakteristischen Derivate dar. Die Terpene, deren Hauptbestandteil d-Limonen ist, sind durch starke Rechtsdrehung ausgezeichnet und liefern in guter Ausbeute Limonentetrabromid, während die im wesentlichen aus Bisabolen bestehenden Sesquiterpene links drehen und durch das Bisabolentrichlorhydrat näher charakterisiert werden können.

Böcker hat das Verfahren an einer ganzen Reihe von Versuchsmischungen mit gutem Erfolg erprobt. Bei einem terpenfreien Citronenöl eigener Fabrikation ermittelte er 51,5% Citral und 21% Kohlenwasserstoffe, bei einem ebensolchen terpen- und sesquiterpenfreien Präparat 62% Citral und nicht meßbare Spuren von Kohlenwasserstoffen. Beim terpenfreien Citronenöl hält er einen Kohlenwasserstoffgehalt von 25 bis 30% für normal.

Durch Gegenüberstellung des Citral- und des Kohlenwasserstoffgehalts soll man Aufschluß darüber bekommen, ob ein konzentriertes Citronenöl rein oder mit Lemongrasölcitral verfälscht ist. Versuche an zwei mit je 20% Citral versetzten Ölen zeigten zwar, daß man auf diese Weise die Verfälschung nicht in ihrem tatsächlichen Umfang, sondern nur etwa zur Hälfte erkennt, jedenfalls aber findet man so das Mindestmaß der Verfälschung.

Für die Beurteilung geht Böcker<sup>1)</sup> von der Beobachtung aus, daß ein völlig von Kohlenwasserstoffen befreites Citronenöl

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 90 (1914), 393.

allerhöchstens 66 % Citral enthält. Dadurch kommt er zur Aufstellung folgender Tabelle:

Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.	Kohlenwasserstoffgehalt.	Zulässiger Citralhöchstgehalt.
0 % . . .	66 %	30 % . . .	46,2 %
5 „ . . .	62,7 „	35 „ . . .	42,9 „
10 „ . . .	59,4 „	40 „ . . .	39,6 „
15 „ . . .	56,1 „	45 „ . . .	36,3 „
20 „ . . .	52,8 „	50 „ . . .	33 „
25 „ . . .	49,5 „		

Diese Tabelle läßt sich noch beliebig vervollständigen, es kommt auf je 1 % Kohlenwasserstoffmehrgewicht 0,66 % Citralmindergehalt. Handelt es sich nun um die Begutachtung eines konzentrierten Zitronenöls, so sieht man in der obigen Tabelle nach, ob der ermittelte Kohlenwasserstoffgehalt mit dem Citralgehalt im Einklang steht. Enthält das Öl mehr Citral als nach der Tabelle zulässig ist, so soll das ein Beweis sein für eine Verfälschung mit Fremdcitral. Die von letzterem mindestens zugesetzte Menge erfährt man dadurch, daß man unter Zugrundelegung des der gefundenen Kohlenwasserstoffmenge entsprechenden Höchstcitralgehalts (Tabelle) berechnet, wieviel Zitronenölcitral in dem betreffenden Öl höchstens vorhanden sein kann, welche Zahl dann von dem nach der Sulfitmethode ermittelten Citralgehalt abgezogen wird. Die Differenz gibt das Mindestmaß der Fälschung an.

An der Hand eines der von Böcker angeführten Beispiele läßt sich die Art der Berechnung etwas besser erklären. Hat man bei einem Öl 15 % Kohlenwasserstoffe und 61 % Citral festgestellt, so ergibt sich aus der Tabelle, daß diese Werte nicht miteinander korrespondieren, denn bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 15 % darf die Citralmenge nach Böcker 56 % nicht übersteigen. Das Öl muß demnach einen Zusatz von Fremdcitral erfahren haben. Da das Normalöl mit 56 % Citral  $100 - 56 = 44$  % Nichtcitral enthalten würde, das untersuchte Öl aber nur  $100 - 61 = 39$  % Nichtcitral enthält, so ergibt sich die letzterem normalerweise entsprechende Citralmenge aus folgender Gleichung:  $44 : 56 = 39 : x$ ;  $x = 49,63$ . Diese Zahl gibt den bei einer Nichtcitralmenge von 39 % allerhöchstens möglichen

Prozentgehalt an wirklichem Citronenölcitral an. Da 61 % gefunden worden sind, so liegt eine Verfälschung mit wenigstens  $61 - 49,63 = 11,37$  % Fremdcitral vor.

Ob dieser Art der Bewertung eine allgemeine Gültigkeit für die nach den verschiedenen Fabrikationsmethoden hergestellten konzentrierten Öle zukommt, das müßte wohl erst durch besondere Versuche festgestellt werden. Es ist zu berücksichtigen, daß dem Ausgangsöl je nach dem Verfahren auch andere Bestandteile als nur die Kohlenwasserstoffe entzogen sein können und daß hierdurch das Citral angereichert wird. Ein hoher Citralgehalt braucht daher nicht unbedingt die Folge einer Verfälschung zu sein.

VERFÄLSCHUNGSMITTEL. Als man vor 25 Jahren die Konstanten des reinen Citronenöls noch nicht kannte und der Polarisationsapparat bei dessen Beurteilung noch keine Rolle spielte, war, wie aus den Laboratoriumsbüchern von Schimmel & Co. hervorgeht, französisches oder amerikanisches Terpentinöl<sup>1)</sup> das allgemein übliche Verfälschungsmittel. Als dann durch das Vorgehen derselben Firma der Terpentinölzusatz durch das Polariometer leicht zu erkennen war, nahmen die Fälscher ihre Zuflucht zu richtig drehenden Gemischen von Terpentinöl mit Carven, Pomeranzenölterpenen oder destilliertem Citronenöl. Als später die Fabrikation des terpenfreien Citronenöls allgemein aufkam, bildete das dabei abfallende Citren das beliebteste und gefährlichste Zusatzmittel, dessen Nachweis, ebenso wie der des Citrals aus Lemongrasöl, die allergrößten Schwierigkeiten bereitet. Von leicht nachweisbaren Verfälschungen sind beobachtet worden: Cedernholzöl, Stearin<sup>2)</sup>, Mineralöl<sup>3)</sup>, Spiritus<sup>3)</sup>, Ricinusöl<sup>4)</sup> und endlich Gemische von Spiritus mit Glycerinacetat<sup>5)</sup>.

#### 418. Citronen-Petitgrainöl.

Unter der Bezeichnung „Petitgrain citronnier“ wird ein Öl verstanden, das hin und wieder aus den Zweigen, Blättern und

<sup>1)</sup> In neuerer Zeit wird das stark rechtsdrehende griechische Öl für diesen Zweck bevorzugt. E. J. Parry, *Perfum. Record* 2 (1911), 209.

<sup>2)</sup> G. Boswigi, *Chemist and Druggist* 55 (1899), 710.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 41.

<sup>4)</sup> Parry, *Chemist and Druggist* 74 (1909), 121.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 54.

unreifen Früchten des Citronenbaumes gewonnen wird<sup>1)</sup>. Sein Geruch ist dem des Petitgrainöls ähnlich, doch läßt der citronenartige Nebengeruch den Ursprung des Öls erraten.  $d_{15^{\circ}}$  0,868 bis 0,894;  $\alpha_D$  +14 bis +35°; V. Z. 14 bis 46; Aldehydgehalt 20 bis 30 ‰. Bestandteile des Öls sind: Camphen (?<sup>2)</sup>), Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°<sup>3)</sup>), Linalool (?<sup>2)</sup>), Citral (Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure, Smp. 197°<sup>3)</sup>) und Geraniol (Oxydation zu Citral<sup>2)</sup>). Die Alkohole sind sowohl frei, wie auch als Ester zugegen.

#### 419. Süßes Pomeranzenschalenöl. — Süßes Orangeschalenöl. — Apfelsinenschalenöl.

Oleum Aurantii dulcis. — Essence d'Orange Portugal. — Oil of Sweet Orange.

**Herkunft und Gewinnung.** Die Stammpflanze des süßen Orangen- oder Apfelsinenbaums ist *Citrus Aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso), subspec. *sinensis* (Gall.) (*C. Aurantium* var. *dulce* L. zum Teil *C. Aurantium* Risso). Die Ölgewinnung geschieht wie bei der Citrone durch Pressung, und zwar hauptsächlich in Sizilien und Kalabrien. In neuerer Zeit sind auch von Westindien gelegentlich Muster von gepreßten Ölen nach Europa gekommen. Wie bei den Citronen hat man auch bei den Apfelsinen begonnen, in Kalifornien das Öl durch Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel herzustellen und als „Oleoresin“ (vgl. unter Citronenöl, S. 14). in den Handel zu bringen.

**Eigenschaften.** Pomeranzenschalenöl ist eine gelbe bis gelbbraune Flüssigkeit von charakteristischem Apfelsinengeruch und mildem, aromatischem, nicht bitterem Geschmack.  $d_{15^{\circ}}$  0,848 bis 0,853;  $\alpha_{D20^{\circ}}$  +95°30' bis +98°;  $\alpha_{D20^{\circ}}$  der ersten 10 ‰ des

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 59; April 1902, 81. — A. Hesse, Chem. Zeitschr. 2 (1903), 465. — J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 861. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1904, 39. — E. J. Parry, Perfum. Record 4 (1913), 280.

<sup>2)</sup> G. Litterer, Bull. Soc. chim. 33 (1905), 1081.

<sup>3)</sup> Schimmel & Co., *loc. cit.*

<sup>4)</sup> Da sich der Drehungswinkel des Pomeranzenschalenöls, ebenso wie der des Citronenöls, bei Temperaturschwankungen sehr stark ändert und mit steigender Wärme abnimmt, so ist es, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei der Bestimmung genau den Temperaturgrad festzustellen und

beim Fraktionieren erhaltenen Destillats (vgl. unter Citronenöl S. 46). nicht oder nur wenig niedriger als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öls;  $n_{D20}$  1,473 bis 1,475. Decylaldehydgehalt, durch zweistündige Einwirkung von Phenylhydrazin<sup>1)</sup> ermittelt, 1,3 bis 2,7 %. Wegen seines Gehalts an wachsartigen, nicht flüchtigen Substanzen unbekannter Zusammensetzung, die sich bei längerem Stehen teilweise ausscheiden, ist das Öl in 90 %igem Alkohol meist nicht klar (in 7 bis 8 Vol.) löslich. Es beginnt bei 175° zu sieden; bis 180° destillieren  $\frac{9}{10}$  über.

Der Abdampfrückstand (siehe unter Bergamottöl, S. 72) beträgt 1,5 bis 4,2 %. S. Z. dieses Rückstandes 11 bis 28, E. Z. 118 bis 157.

Rektifiziertes Öl ist farblos; sein spezifisches Gewicht ist etwas niedriger, die Drehung um ein Geringes höher als bei dem ursprünglichen Öl. Das rektifizierte Pomeranzenöl ist sehr wenig haltbar, es verdirbt schnell und nimmt dabei einen faden und kratzigen Geruch an.

Mehrere Öle von Jamaica<sup>2)</sup> zeigten folgende Konstanten:  $d_{15}$  0,8481 bis 0,8491,  $\alpha_{D20}$  + 97° 43' bis + 98° 2',  $\alpha_D$  der ersten 10 % + 96° 32' bis + 97° 30',  $n_{D20}$  1,46984 (1 Bestimmung), Decylaldehyd 2,3 bis 3,8 %, Abdampfrückstand 1,4 bis 2,0 %.

Ein von Dominica<sup>2)</sup> stammendes Öl hatte:  $d_{15}$  0,8486,  $\alpha_{D20}$  + 98° 21',  $\alpha_D$  der ersten 10 % + 97° 40', Abdampfrückstand 1,6 %, mit V. Z. 171,5.

Bei drei Mustern von Oleoresin Orange wurde gefunden:  $d_{15}$  0,8535 bis 0,8723,  $\alpha_{D20}$  etwa + 75 bis + 89° (wegen der dunkelbraunen Farbe des Präparats nur ungefähr bestimmbar),  $\alpha_D$  der ersten 10 % + 90° 54' bis + 96° 26', Abdampfrückstand 11 bis 14,7 %, S. Z. des Rückstandes 13,5, E. Z. 107,0 bis 112,0.

das Resultat auf 20° umzurechnen. Da die Differenz im Drehungswinkel für einen Grad Temperaturunterschied zwischen + 10 und + 20° 14,5 Minuten, zwischen + 20 und + 30° 13,2 Minuten beträgt, so muß man zur Umrechnung auf 20°, wenn bei einer unter 20° liegenden Temperatur polarisiert wurde, für jeden Temperaturgrad 14,5 Minuten von dem gefundenen Werte abziehen. Wurde die Bestimmung bei einer über 20° liegenden Temperatur ausgeführt, so sind der gefundenen Zahl 13,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 60.

<sup>2)</sup> Untersucht im Laboratorium von Schimmel & Co.

Eigenschaften von Pomeranzenölterpenen.  $d_{15}^{\circ}$  0,847 bis 0,854;  $\alpha_D + 95^{\circ} 50'$  bis  $+ 100^{\circ} 18'$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  um 1,473; löslich in 8 bis 9,5 Vol. 90 %igen Alkohols, zum Teil mit Trübung.

**Zusammensetzung.** Pomeranzenöl besteht, wie Wallach<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, zu mindestens 90 % aus d-Limonen (Dichlorhydrat, Smp.  $50^{\circ}$ <sup>2)</sup>; Tetrabromid, Smp. 104 bis  $105^{\circ}$ <sup>1)</sup>), weshalb es sich, besonders da andre Kohlenwasserstoffe vollständig fehlen, zur Reindarstellung dieses Terpens gut eignet. Die Abwesenheit von Pinen ist für den Nachweis von Verfälschungen mit Terpentinöl von Wichtigkeit.

Unsre Kenntnis der sauerstoffhaltigen Bestandteile verdanken wir hauptsächlich einer Untersuchung von K. Stephan<sup>3)</sup>, dem hierzu 42 kg Öl zur Verfügung standen, woraus er durch Fraktionieren 530 g terpenfreie Anteile gewann. Mit Hilfe von Bisulfit isolierte er aus diesen ein Öl, das bei  $93$  bis  $94^{\circ}$  (12 mm) vollkommen einheitlich siedete, und das durch Elementaranalyse, Oxydation zu n-Caprinsäure sowie die bei  $237^{\circ}$  schmelzende Naphthocinchoninsäure als n-Decylaldehyd erkannt wurde. Andre Aldehyde waren nicht zugegen. Zwar hat F. W. Semmler<sup>4)</sup> i. J. 1891 Citral im Pomeranzenöl nachgewiesen, das von ihm untersuchte Öl ist aber sicher mit Citronenöl verfälscht gewesen, eine Annahme, die wohl berechtigt ist, da die Untersuchung aus einer Zeit stammt, in der man noch nicht imstande war, Pomeranzenöl auf seine Reinheit zu prüfen. Ebenso wenig dürfte Citronellal ein Bestandteil des unverfälschten Öls sein, das H. Flatau und J. Labbé<sup>5)</sup> in dem Öl gefunden haben wollen, aber ohne analytische Belege für ihre Ansicht beizubringen.

Von Alkoholen fand Stephan in dem vom Aldehyd befreiten Öl: d-Linalool, (Oxydation zu Citral, Umlagerung durch Ameisensäure zu l-Terpineol vom Smp. 35 bis  $36^{\circ}$ ), n-Nonylalkohol

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 227 (1884), 289. Vgl. auch Völckel, *ibidem* 39 (1841), 120 und C. R. A. Wright u. H. Piesse, Chem. News 24 (1871), 147; Chem. Zentralbl. 1871, 740.

<sup>2)</sup> E. Soubeiran u. H. Capitaine, Liebigs Annalen 34 (1840), 319.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 523. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 26.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 24 (1891), 202.

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 361.

(Nonylaldehyd; Nonylsäure, Smp. 15°) und d-Terpineol (Smp. 38 bis 40°; Terpeneolnitrolpiperidin, Smp. 154 bis 155°; Terpinylphenylurethan, Smp. 111 bis 112°).

Das Vorkommen von Linalool (Sdp. 199 bis 200°; Oxydation zu Citral) war schon vorher von E. J. Parry<sup>1)</sup> bewiesen worden. Das früher von Wright<sup>2)</sup> gefundene, von 212 bis 218° siedende Myristicol (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) dürfte in der Hauptsache aus Terpeneol bestanden haben.

Ein Teil der Alkohole ist im Öl verestert enthalten, und zwar als Ester der n-Caprylsäure (Smp. + 15°; Sdp. 236 bis 237°; Analyse des Silbersalzes<sup>3)</sup>).

Die deutliche Fluorescenz, die besonders das von den Terpenen befreite Öl zeigt, ist von Parry<sup>1)</sup> auf Anthranilsäuremethylester zurückgeführt worden. Schimmel & Co.<sup>4)</sup> ist es geglückt, die Gegenwart dieses Esters nachzuweisen.

Die Natur des nicht flüchtigen Rückstands des Pomeranzensöls ist noch nicht genügend aufgeklärt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Kocht man ihn nach Stephan mit Alkohol aus, um ihn von fremden Bestandteilen zu befreien, so schmilzt er bei 67 bis 68° und zeigt eine V. Z. von 65. Aus der Verseifungslauge konnte eine feste, gesättigte Säure vom Smp. 77 bis 78° erhalten werden, deren Bariumsalz bei der Analyse Werte gab, die annähernd auf Cerotinsäure, C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, stimmten. Ein aus der Verseifungslauge mit Äther ausgezogenes Öl wurde fest und zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. 138°. Die Elementaranalyse dieses Körpers stimmte leidlich auf C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>; er zeigte, in Chloroform gelöst, die Liebermannsche Cholesterinreaktion<sup>5)</sup>.

**Prüfung.** Die physikalischen Konstanten des Pomeranzensöls schwanken nur innerhalb sehr enger Grenzen. Durch sein niedriges spezifisches Gewicht und sein außerordentlich starkes Drehungsvermögen sind fremde Zusätze aller Art leicht und

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 56 (1900), 462 u. 722.

<sup>2)</sup> Chem. News 27 (1873), 82; Chem. Zentralbl. 1873, 260. — Berl. Berichte 6 (1873), 148.

<sup>3)</sup> Stephan, *loc. cit.*

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 18.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 18 (1885), 1804.

sicher zu entdecken, da es kein Fälschungsmittel gibt, durch das nicht wenigstens eine dieser beiden Eigenschaften verändert würde.

Zum Nachweis von Terpentinöl fraktioniert man die niedrigst siedenden Teile des Öls wiederholt unter Benutzung eines Dephlegmators, und kann dann durch den Siedepunkt sowie durch das Drehungsvermögen das Pinen als solches kennzeichnen. Sollte ein solcher Beweis als noch nicht genügend angesehen werden, so muß das Pinen in Pinennitroschlorid und in das charakteristische Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin übergeführt werden.

Der Gehalt an Decylaldehyd läßt sich bequem mit Hilfe von Phenylhydrazin bestimmen. Die Ausführung ist dieselbe wie bei der Citralbestimmung von Citronenöl (vgl. S. 44), nur muß man das Pomeranzenöl mit der Phenylhydrazinlösung 2 Stunden lang stehen lassen, da der Decylaldehyd etwas langsamer reagiert als das Citral und erst nach 2 Stunden eine vollständige Umsetzung gewährleistet ist. An Gemischen von bekanntem Decylaldehydgehalt haben Schimmel & Co. auf diese Weise sehr zufriedenstellende Resultate erhalten, dagegen werden die Werte bei längerer Einwirkungsdauer wieder schlechter. Nach den bisherigen wenigen Beobachtungen enthält das süße Pomeranzenöl zwischen 1,3 und 2,7 % Decylaldehyd.

#### 420. Bitteres Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari. — Essence d'Orange Bigarade. — Oil of Bitter Orange.

**Herkunft.** Das Öl der bitteren Orange, *Citrus Aurantium* L. subspec. *amara* L. (*C. Bigaradia* Risso) spielt im Handel, im Vergleich mit dem süßen Pomeranzenschalenöl, nur eine sehr untergeordnete Rolle. Es kommt, wie dieses, aus Sizilien und dem südlichen Kalabrien und wird auf dieselbe Weise gewonnen.

**Eigenschaften.** Das bittere Orangenschalenöl unterscheidet sich vom süßen hauptsächlich durch seinen bitteren Geschmack und sein geringeres Drehungsvermögen.  $d_{15}^{\circ}$  0,852 bis 0,857, gewöhnlich 0,854 bis 0,856;  $\alpha_{D20}^{\circ}$  + 89 bis + 94° (selten + 88°);  $\alpha_D$  der ersten 10 %, höher als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öls;  $n_{D20}^{\circ}$  1,473 bis 1,475. Decylaldehyd (?) etwa 1 % (zweistündige Einwirkung von Phenylhydrazin). Löslich in 7 bis 8 Vol. 90 %igen

Alkohols mit Trübung. Der Abdampfrückstand beträgt 3 bis 5 0/0; über seine S. Z. und E. Z. liegen zur Aufstellung von Grenzzahlen noch nicht genügend Beobachtungen vor, doch scheinen sie nicht von den für das süße Öl festgestellten abzuweichen.

## Konstanten von Ölen besondrer Herkunft.

## a) gepreßte Öle.

Herkunftsland	$d_{15^{\circ}}$	$^{\circ}D_{20^{\circ}}$	$^{\circ}D$ der ersten 10%	Abdampf- rückstand
Spanien <sup>1)</sup>	0,855	+ 95° 55'	—	—
Südamerika <sup>1)</sup>	0,8542	+ 95° 56'	+ 96° 44'	4,0 0/0
Jamaica <sup>2)</sup>	0,8517	+ 96° 20'	+ 96° 40'	2,6 0/0
„ <sup>2)</sup>	0,8521	+ 96° 58'	+ 95° 53'	3,2 0/0
„ <sup>1)</sup>	0,8537	+ 92° 57'	+ 92° 20'	3 0/0
„ <sup>1)</sup>	0,8527	+ 96° 2'	+ 95° 50'	3 0/0

## b) destillierte Öle.

Amani <sup>1) 3)</sup>	0,8481	+ 97° 38'	—	—
Westindien <sup>4)</sup>				
aus reifen Orangen	0,8482	+ 91° 24'	—	—
„ unreifen „	0,8485	+ 94° 30'	—	—
„ „ „	0,8490	+ 90° 22'	—	—
„ ganzen „	0,8481	+ 97° 30'	—	—
„ Orangenschalen	0,8500	+ 89° 4'	—	—
Seychellen <sup>5)</sup>				
aus unreifen Früchten	0,856	+ 85° 33'	—	—
„ reifen „	0,862	+ 84° 32'	—	—

**Zusammensetzung.** Über die Zusammensetzung des bitteren Pomeranzensöls sind Arbeiten bisher nicht veröffentlicht worden. Bei der großen Ähnlichkeit mit dem süßen kann man eine gleiche oder nur wenig abweichende Zusammensetzung annehmen. Der den bitteren Geschmack bedingende Stoff dürfte im Verdampfungsrückstand des Öls zu suchen sein.

<sup>1)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 51.

<sup>3)</sup> Ausbeute 1,4 0/0 der Schalen. Vgl. Der Pflanze 2 (1906), 176; Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 41.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 59.

<sup>5)</sup> *Ibidem* Oktober 1908, 55.

## 421. Bergamottöl.

Oleum Bergamottae. — Essence de Bergamote. — Oil of Bergamot.

**Herkunft und Gewinnung.** Der Bergamottbaum, *Citrus Aurantium* L. (*C. vulgaris* Risso) subsp. *Bergamia* (Risso et Poiteau) Wight et Arn. (*C. Bergamia* Risso), wird wegen seiner Früchte, die allein der Ölgewinnung dienen, ausschließlich in Kalabrien kultiviert. Auf Sizilien gedeiht der Baum nicht. Seine Verbreitung ist auf der beigefügten Karte (S. 6) ersichtlich.

Die kugelförmige, regelmäßige Form der Bergamottfrucht läßt ihre maschinelle Bearbeitung zur Herstellung des ätherischen Öls besonders geeignet erscheinen. Es hat daher nicht an Vorschlägen für Apparate, die diesem Zweck dienen sollen, gefehlt<sup>1)</sup>. Seit längerer Zeit im Gebrauch ist eine als „*Macchina*“ (Fig. 10) bezeichnete, primitive, von Hand betätigte Vorrichtung.

Der Holzrahmen A trägt ein um seine Horizontalachse drehbares Holzrad 6, an dessen innerer Flachseite 36 hölzerne Zapfen eingelassen sind. Diese greifen in ein auf einer Vertikalachse 3 befestigtes Triebwerk 7 ein, das beim Antrieb des Rades 6 (mittels der Handkurbel) sich mit der dreifachen Umdrehungszahl in Drehung versetzen läßt. Die Achse 3 ist in ihren Führungen oben und unten vertikal verschiebbar. In dem unteren Teil trägt das Triebwerk auf einem Zylinder aus Zinkblech montiert eine Preßbacke 4, der gegenüber, in dem kastenartigen Unterteil B der *Macchina* eingebaut, eine ähnliche Preßbacke 5 angebracht ist. Letztere ist durchbrochen, um das abfließende Öl in ein darunter befindliches Gefäß gelangen zu lassen.

Die Arbeitsweise der *Macchina* ist folgende. Zunächst wird der um die Drehpunkte 9 und 10 bewegliche zweiarmige Hebel mittels der Sperre 2 nach unten gehalten, wodurch die beiden Preßbacken 4 und 5 voneinander entfernt werden. In den Zwischenraum gibt man die zu pressenden Früchte, gibt den Hebel 1 durch Lösen der Sperre 2 frei, sodaß die obere Preßbacke mit dem ganzen Gewicht des Triebwerks, der Achse 3 und ihrem Eigengewicht auf den Früchten lastet; die untere Backe

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. A. D. Allport and T. J. W. C. Davenport, Roseau, Dominica, B. W. I. U. S. Pat. 1002020, Aug. 29. 1911. Journ. Soc. chem Ind. 30 (1911), 1138.

ist fest. Dreht man nun das Rad 6, so geraten die zwischen den Preßstellern befindlichen Früchte unter Druck in eine wälzende

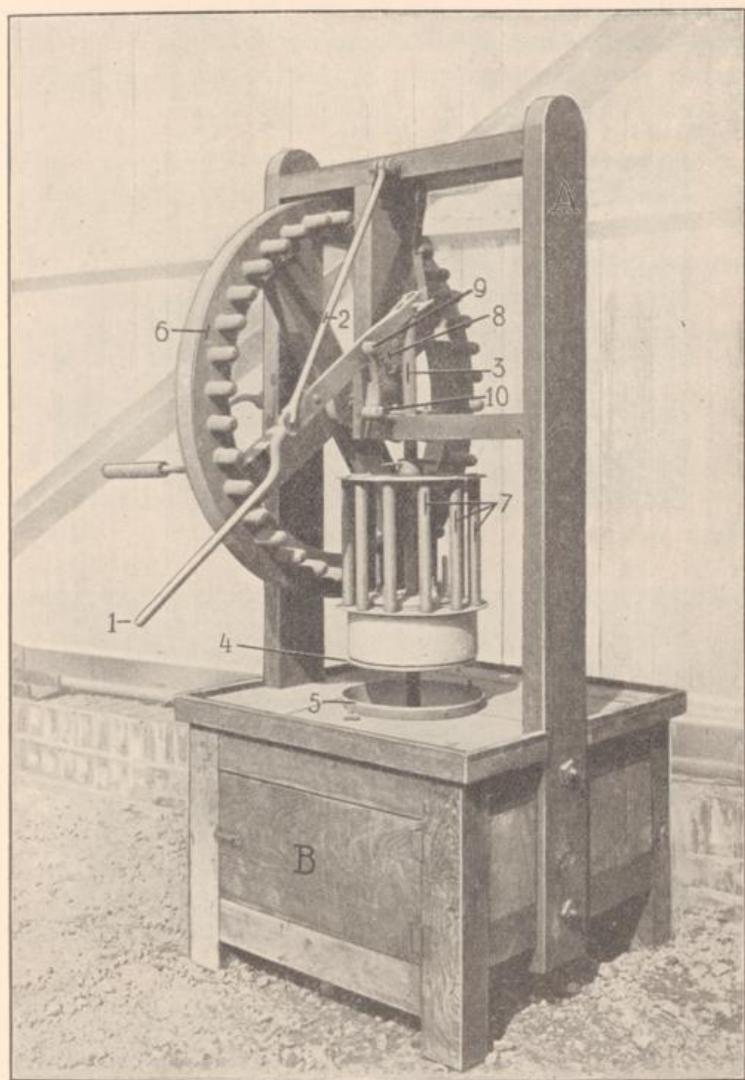


Fig. 10. „Macchina“ zur Gewinnung von Bergamottöl.

Bewegung; die entweder mit Spitzen oder mit Schneiden (siehe später) ausgerüsteten Flächen reißen die Schale der Früchte an und sprengen die Ölbehälter, deren Inhalt durch die Öffnungen

der unteren Preßbacke in die darunter befindliche Schale abfließt. Man setzt das Drehen des Rades 6 so lange fort, bis eine durch Doppelzahn- und -Triebwerk 8 von der Achse aus betätigte Klingel ertönt, wobei das Übersetzungsverhältnis derart ist, daß zwischen zwei Glockenzeichen 36 Umdrehungen von Rad 6 oder 108 Umdrehungen der oberen Preßbacke liegen.

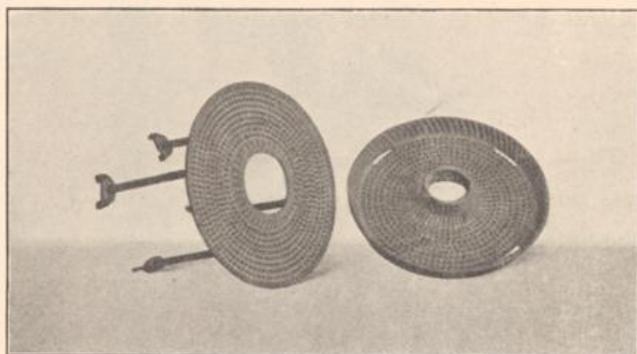


Fig. 11.

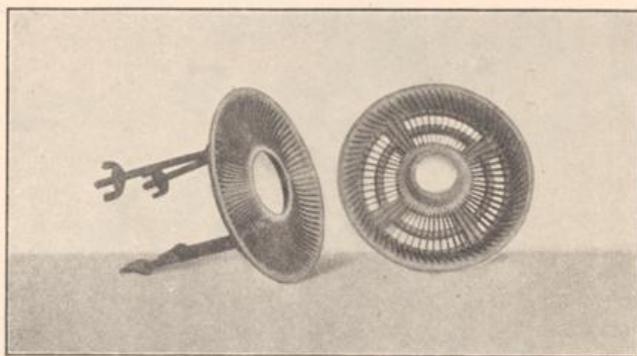


Fig. 12.

Als Preßteller verwendet man zwei Konstruktionen; entweder sind es flache, aus Zink gegossene, mit vierseitigen Spitzen bestandene Teller, deren unterer am Rande vier schmale Öffnungen für das abgepreßte Öl besitzt (Fig. 11), oder es sind gewölbte Teller aus Zinkguß, in deren Innenflächen unter einem bestimmten Winkel scharfe Messingschneiden eingelassen sind; der untere Teller ist mehrfach durchbrochen (Fig. 12).

Mit Hilfe dieser Maschine werden in Kalabrien auch Citronen gepreßt. Das erhaltene Öl ist aber grün gefärbt (Eigenschaften siehe auf S. 20) und ist als Citronenöl nicht verkäuflich. Es soll ausschließlich zum Fälschen von Bergamottöl benutzt werden.

**Eigenschaften.** Bergamottöl ist eine braungelbe oder honigfarbene, häufig durch einen Gehalt an Kupfer<sup>1)</sup> grün gefärbte Flüssigkeit von bitterlichem Geschmack und sehr angenehmem Geruch.  $d_{15}$  0,881 bis 0,886, in ganz vereinzelt Fällen bis 0,888;  $\alpha_D + 8$  bis  $+ 22^\circ$ ; an einzelnen Ölen sind Drehungen bis herab zu  $+ 5^\circ 24'$  und hinauf bis zu  $+ 24^\circ$  beobachtet worden<sup>2)</sup>;  $n_{D20}$  1,464 bis 1,468; S. Z. 1 bis 3,5<sup>3)</sup>.

Der Gehalt an Linalylacetat, der für den Wert des Öls bestimmend ist, beträgt in der Regel 34 bis 40 %; selten bis 45 %; bisweilen, besonders beim Beginn der Ernte, wenn noch nicht ganz reife Früchte verarbeitet werden, kommen Öle mit niedrigerem (bis 30 %) Estergehalt vor; mit zunehmender Reife steigt der Estergehalt<sup>4)</sup>.

Von 90 %igem Alkohol ist zur Lösung bis 1 Vol. erforderlich; bei weiterem Alkoholzusatz bleibt die Lösung in den meisten Fällen klar und nur selten zeigt sich eine geringfügige Trübung. Manche Öle lösen sich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols, die Lösung trübt sich aber gewöhnlich bei weiterem Alkoholzusatz<sup>5)</sup>.

Der Abdampfrückstand (die Bestimmung siehe unter Prüfung S. 72) beträgt in der Regel 4,5 bis 6 %, er sinkt indessen manchmal bis 4 %. S. Z. des Abdampfrückstandes 19 bis 30; E. Z. (nach erstmaliger Entfärbung! vgl. hierzu unter Prüfung S. 78) 117 bis 173.

Von Interesse dürfte sein, daß zwei Bergamottöle, die von Ischia und aus der Umgebung von Palermo stammten, also aus Gegenden, in denen diese Öle sonst noch niemals gewonnen

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 16.

<sup>2)</sup> *Ibidem* April 1910, 51.

<sup>3)</sup> *Ibidem* April 1908, 35.

<sup>4)</sup> Da nach A. Bornträger (Zeitschr. f. anal. Chem. 35 [1896], 35; Chem. Zentralbl. 1896, I. 514) der Verdampfungsrückstand bei der Verseifung Zahlen ergibt, die einem Gehalt bis 2 % Linalylacetat entsprechen, so müßte man, genau genommen, diese Zahl von dem gefundenen Resultat abziehen. Man sieht jedoch davon ab, weil sonst die Methode nur unnötig verwickelt würde.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42, Anm. 2.

worden sind, keine Abweichungen von den normalen Eigenschaften aufwiesen.

Das Öl von der Insel Ischia<sup>1)</sup> war von bräunlichgrüner Farbe, besaß einen kräftigen, vollen Geruch und hatte folgende Konstanten:  $d_{15^{\circ}}$  0,8828,  $\alpha_D + 13^{\circ}$ , S. Z. 1,8, E. Z. 96,4, entsprechend 33,7% Linalylacetat, Abdampfrückstand 5,2%, löslich in 0,3 u. m. Vol. 90%igen Alkohols.

Bei der Analyse des Öls aus Palermo wurden folgende Zahlen erhalten<sup>2)</sup>:  $d_{15^{\circ}}$  0,8829,  $\alpha + 15^{\circ} 20'$ , S. Z. 1,5, E. Z. 100,7, entsprechend 35,2% Linalylacetat, Verdampfungsrückstand 5,8%, löslich in 0,5 u. m. Vol. 90%igen Alkohols, mit 80%igem Alkohol ließ sich eine klare Lösung nicht erzielen.

Rektifiziertes Bergamottöl ist farblos und hat ein niedrigeres spez. Gewicht (0,865 bis 0,875) sowie ein etwas höheres Drehungsvermögen als das ursprüngliche Öl. Das rektifizierte Öl ist in der Regel minderwertig, weil bei der Wasserdampfdestillation stets ein Teil des Esters zersetzt wird.

Dem Bergamottöl werden manchmal Öle beigemischt, die aus unreifen von den Bäumen gefallenen, oder durch Sturm abgeschlagenen Früchten gepreßt worden sind. Derartige Öle sind von G. H. Ogston und Moore<sup>3)</sup> untersucht. Ihr spez. Gewicht betrug 0,8789 bis 0,8833;  $\alpha_D + 7$  bis  $+ 18,6^{\circ}$  und der Estergehalt 26,7 bis 33,5%.

Als „*Nero di bergamotto*“, „*Essence of black bergamot*“ wird ein Öl bezeichnet, das nach Ogston und Moore<sup>3)</sup> aus den Fruchtschalen einer nicht reifenden Bastardfurcht, nach Bertè und Romeo<sup>4)</sup> aus unreifen Abfallfrüchten (*Bergamottella*) gepreßt wird und gelegentlich als Verfälschungsmittel des Bergamottöls Verwendung findet. Es ist dunkelfarbig und besitzt ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht (0,890 bis 0,898) und niedrigen Estergehalt, der von 20 bis 35% schwankt.

Aus dem Bodensatz, „*Feccie di bergamotto*“<sup>4)</sup>, den Filterrückständen oder den bereits ausgepreßten Schalen gewinnt man

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 35.

<sup>2)</sup> *Ibidem* April 1910, 49.

<sup>3)</sup> *Chemist and Druggist* 60 (1902), 154.

<sup>4)</sup> E. Bertè u. G. Romeo, *Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina*. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42.

hin und wieder noch etwas Öl durch Destillation, das ebenfalls dem Bergamottöl zugesetzt wird. Es ist farblos bis gelblich;  $d_{15}^{\circ}$  um 0,865;  $\alpha_D$  (bei einem Muster bestimmt)  $+ 24^{\circ} 39'$ ; Estergehalt 3 bis 6  $\frac{0}{0}$ .

**Zusammensetzung.** Auf das Vorkommen verschiedener Terpene im Bergamottöl wurde schon im Jahre 1840 von E. Soubeiran und H. Capitaine<sup>1)</sup> hingewiesen. O. Wallach<sup>2)</sup> zeigte 1884, daß in der von 175 bis 180° siedenden Fraktion Limonen (d-Limonen) enthalten ist. Als er den von 180 bis 190° siedenden Teil des Öls, der zwar Brom absorbierte, ein festes Bromid aber nicht lieferte, auf höhere Temperatur erhitze, entstanden hochsiedende Kondensationsprodukte, und nach abermaligem Fraktionieren gab der bis 190° übergehende Anteil das bei 124 bis 125° schmelzende Dipententetrabromid. Es geht hieraus nicht hervor, ob das auf diese Weise nachgewiesene Dipenten als ein ursprünglicher Bestandteil des Öls anzusehen ist, oder ob es erst beim Erhitzen der zweifellos linaloolhaltigen Fraktion 180 bis 190° entstanden ist. Auch die von F. W. Semmler und F. Tiemann<sup>3)</sup> gemachte Beobachtung, nach der das um 17° höher als die Limonenfraktion siedende Öl Dipententetrabromid lieferte, kann nicht als Beweis für den Dipentengehalt des Bergamottöls gelten.

Die Kenntnis der für den Geruch wichtigen Bestandteile des Bergamottöls verdanken wir zwei fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchungen von Semmler und Tiemann<sup>3)</sup> sowie von J. Bertram und H. Walbaum<sup>4)</sup>. Durch diese Arbeiten wurde dargetan, daß der Hauptträger des Bergamottgeruchs der Essigester (Analyse des Ag-salzes)<sup>4)</sup> des l-Linalools (Oxydation zu Citral)<sup>4)</sup> oder das l-Linalylacetat ist.

Daneben spielt das ebenfalls im Öl enthaltene freie l-Linalool eine gewisse Rolle bei der Geruchsentwicklung, an der vielleicht auch geringe Mengen bisher noch nicht isolierter Körper mitbeteiligt sind.

Drei weitere Alkohole sind nach F. Elze<sup>5)</sup> im Bergamottöl enthalten. Er untersuchte eine Fraktion, die bei der fabrikmäßigen

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 35 (1840), 313.

<sup>2)</sup> *Ibidem* 227 (1884), 290.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 25 (1892), 1182.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 602.

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 34 (1910), 538.

Darstellung von terpenfreiem Bergamottöl in einer Ausbeute von 25 % erhalten war und nach der Verseifung, Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung ein Öl von folgenden Eigenschaften darstellte:  $d_{15^{\circ}}$  0,890,  $\alpha - 10^{\circ}$  (im 100 mm-Rohr). Das Öl wurde mit Phthalsäureanhydrid behandelt, und es gelang auf diese Weise, eine kleine Menge eines Alkohols zu gewinnen, der sich als Dihydrocuminalkohol (Smp. des Naphthylurethans 146 bis 147°) erwies und nach der Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung einen cuminartig riechenden Aldehyd vom Sdp. 235° lieferte, der, aus dem Semicarbazon (Smp. 198 bis 199°) regeneriert,  $d_{15^{\circ}}$  0,970 und  $\alpha_D - 39^{\circ}$  zeigte. Die Hauptmenge des Alkoholgemisches bestand aus Nerol ( $d_{15^{\circ}}$  0,880), das durch das Tetrabromid vom Smp. 118° und das Diphenylurethan vom Smp. 50° näher gekennzeichnet wurde.

In den mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierenden Anteilen wies Elze Terpeneol vom Smp. 35° (Smp. des Phenylurethans 110°) nach. Diese Beobachtung ist sehr wichtig, da man in letzter Zeit gefunden hat, daß das Bergamottöl gelegentlich mit Terpinylacetat verfälscht wird<sup>1)</sup>. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob das Terpeneol ein normaler Bestandteil des Öls ist.

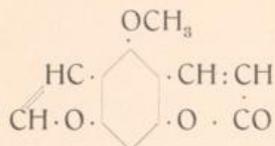
Ganz geruchlos ist das im Öl bis zu 5 % enthaltene Bergapten. Über diesen Körper sind eine ganze Reihe von Arbeiten<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Bergapten,  $C_{12}H_8O_4$ , stellt nach Pomeranz<sup>3)</sup> zarte, weiße, seidenglänzende, geschmacklose Nadeln dar, die bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos sind, beim Erhitzen jedoch aromatisch riechende Dämpfe entwickeln und bei 188° schmelzen. Bergapten ist der Monomethyläther eines vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins. Durch Behandeln mit Jodmethyl und alkoholischem Kali entsteht Methylbergaptenensäure und deren Methylester. Demnach ist

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 49.

<sup>2)</sup> G. J. Mulder, Liebigs Annalen 31 (1839), 70. — C. Ohme, *ibidem* 31 (1839), 320. — Franke, Dissertation. Erlangen 1880. — R. Godeffroy, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 19 (1881), 1; Chem. Zentralbl. 1881, 372. — W. A. Tilden u. C. R. Beck, Journ. chem. Soc. 57 (1890), 323; Chem. Zentralbl. 1890, I. 719. — L. Crismer, Bull. Soc. chim. III. 6 (1891), 30; Chem. Zentralbl. 1891, II. 379.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 12 (1891), 379 und 14 (1893), 28.

Bergapten das innere Anhydrid der Bergaptensäure. Es hat nach H. Thoms und E. Baetcke<sup>1)</sup> die Formel:



und ist isomer mit Xanthotoxin (vgl. Bd. II, S. 656).

Einige weitere Bestandteile sind von H. E. Burgess und T. H. Page<sup>2)</sup> in einem Bergamottöl aufgefunden worden. Obwohl die Autoren versichern, daß sie ein unverfälschtes Öl in Händen gehabt haben, so geht dessen Reinheit aus den angegebenen Konstanten ( $d_{15}^{\circ}$  0,885;  $[\alpha]_D^{20}$   $+8^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ}$  1,4648; Estergehalt nicht angegeben) durchaus nicht hervor. Es müßte deshalb die Untersuchung an einem ganz einwandfreien Material wiederholt werden, ehe die gefundenen Körper, Octylen, Pinen, Camphen und Bisabolen, endgültig als Bestandteile des Bergamottöls anzusehen sind. In den ersten Fraktionen wurde Essigsäure (Analyse des Ba-Salzes) nachgewiesen. Das Vorhandensein freier Essigsäure bedurfte eigentlich kaum noch besonderer Bestätigung, da es eine bekannte Tatsache ist, daß in den ätherischen Ölen die an Alkohole gebundenen Säuren auch in geringer Menge im freien Zustand vorkommen; außerdem aber haben Burgess und Page den Beweis für das Vorhandensein freier Essigsäure im Bergamottöl überhaupt nicht erbracht, da sie die Essigsäure durch Fraktionieren des Öls angereichert haben, wobei die Säure, wie sie selbst ganz richtig vermuten, lediglich durch Zersetzung des Linalylacetats entstanden ist.

Die niedrigst siedenden (150 bis 155°) Anteile des Öls hatten ein sehr niedriges spezifisches Gewicht und geringe Brechung, weshalb auf die Anwesenheit eines olefinischen Kohlenwasserstoffs — Octylen — geschlossen wurde. Die Gegenwart von Octylen haben Burgess und Page damit zu begründen versucht, daß der Geruch der betreffenden Fraktion an ein von denselben Autoren im Citronenöl aufgefundenenes Octylen erinnert und daß

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 45 (1912), 3705.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1327.

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Buttersäure (nur durch den Geruch nachgewiesen) erhalten wurde.

Linksdrehendes ( $[\alpha]_D - 8,3^\circ$ )  $\alpha$ -Pinen und linksdrehendes ( $[\alpha]_D - 22,8^\circ$ ) Camphen konnten in den zwischen  $157$  und  $158^\circ$  bzw.  $164$  und  $165^\circ$  siedenden Fraktionen nachgewiesen werden; ersteres wurde durch das Hydrochlorid (Smp.  $125^\circ$ ), letzteres durch Überführung in Isborneol (Smp.  $203^\circ$ ) identifiziert. Die höher siedenden Anteile des Bergamottöls enthielten Bisabolen (Limen),  $C_{15}H_{24}$  (Chlorhydrat, Smp.  $79^\circ$ ).

Über die Bildung und Umwandlung der einzelnen Bestandteile des Bergamottöls in der Pflanze sind von E. Charabot<sup>1)</sup> Versuche angestellt worden. Hierzu wurden die Öle aus Früchten herangezogen, die sich in verschiedenen Entwicklungsstufen befanden und zwar wurden zwei Öle untersucht, von denen das eine aus grünen, aber sonst vollständig entwickelten, das andre aus reifen Früchten derselben Bäume gewonnen war. Das Resultat war folgendes:

	Öl aus grünen Früchten	Öl aus reifen Früchten
$d_{14}^\circ$ . . . . .	0,882	0,883
$\alpha_D$ . . . . .	+ $14^\circ 38'$	+ $20^\circ 30'$
Freie Säuren . . . . .	0,289 %	0,283 %
(auf Essigsäure berechnet)		
Linalylacetat . . . . .	33,8 %	37,3 %
Freies Linalool <sup>2)</sup> . . . . .	13,9 %	5,9 %
Gesamt-Linalool . . . . .	40,5 %	35,5 %

Aus diesen Daten geht hervor, daß sich der Estergehalt des Öls während des Reifens der Früchte vermehrt hat, dagegen ist die Menge des freien Linalools und des Gesamt-Linalools zurückgegangen. Diese Beobachtung stimmt mit den Erfahrungen der Praxis überein, denn es war den Bergamottöl-Fabrikanten

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129 (1899), 728.

<sup>2)</sup> Daß man Linalool annähernd richtig in dem mit Xylol verdünnten Öl bestimmen kann, war damals noch nicht bekannt. Das freie Linalool wurde aus der Differenz zwischen dem Estergehalt des ursprünglichen und des acetylierten Öls bestimmt. Es wurde stets unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet, sodaß die Ergebnisse unter sich vergleichbar sind.

seit langem bekannt, daß das Öl aus reifen Früchten besser und esterreicher ist, als das zu Beginn der Ernte aus noch nicht völlig reifem Material erhaltene.

Um den Terpengehalt beider Öle zu ermitteln, wurden sie verseift und alsdann fraktioniert. Dabei wurden erhalten:

Aus 160 ccm des Öls der grünen Früchte:

93 ccm vom Sdp. 177 bis 183°;  $\alpha_D + 34^\circ 10'$ ; d 0,887  
 36 „ „ „ 183 „ 200°;  $\alpha_D + 2^\circ 14'$ ; d —

Aus 160 ccm des Öls der reifen Früchte:

105 ccm vom Sdp. 177 bis 183°;  $\alpha_D + 34^\circ$ ; d 0,885  
 30 „ „ „ 183 „ 200°;  $\alpha_D + 4^\circ$ ; d —

Der Terpengehalt des Bergamottöls hatte sich also beim Reifen der Früchte vermehrt, doch war das Mengenverhältnis zwischen Limonen und Dipenten<sup>1)</sup>, wie durch andre Versuche festgestellt wurde, unverändert geblieben. Aus diesen Ergebnissen zieht Charabot folgenden Schluß: Das Linalool entsteht in den Bergamottfrüchten vor seinem Ester. Durch die Einwirkung der vorhandenen freien Essigsäure wird während des Reifungsprozesses ein Teil des Linalools in Linalylacetat, ein anderer Teil, durch Wasserentziehung, in Terpene verwandelt.

Obwohl kein Grund vorliegt, an der Richtigkeit dieser Beweisführung zu zweifeln, so wäre es doch wünschenswert, durch Wiederholung des Versuchs festzustellen, daß die obengezogenen Schlußfolgerungen allgemeine Gültigkeit haben.

**Prüfung.** Die Feststellung der Reinheit des Bergamottöls war früher nicht schwierig, weil die damals gebräuchlichen Fälschungsmittel die physikalischen Konstanten stark veränderten. Da das spez. Gewicht reiner Öle sich innerhalb der verhältnismäßig engen Grenzen von 0,881 bis 0,886 bewegt, so hatten Zusätze von Terpentinöl<sup>2)</sup>, Citronenöl, Pomeranzenöl sowie von destilliertem Bergamottöl eine Verminderung der Dichte, solche

<sup>1)</sup> Wie bereits erwähnt, steht noch nicht einwandfrei fest, ob Dipenten im Bergamottöl vorkommt.

<sup>2)</sup> Es ist sehr wahrscheinlich, daß Pinen kein normaler Bestandteil des Bergamottöls ist (Siehe unter Zusammensetzung). Der Nachweis von Pinen ist deshalb zugleich als Beweis für anwesendes Terpentinöl anzusehen.

von fettem Öl, Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl deren Erhöhung zur Folge. Ein Teil dieser Fälschungsmittel veränderte auch den bei reinen Ölen zwischen  $+8$  und  $+20^\circ$  liegenden Drehungswinkel.

Trotz richtiger Drehung konnte ein Öl verfälscht sein, wenn durch geeignete Auswahl der Zusätze, beispielsweise von Terpentinöl mit Citronen- oder Pomeranzenöl, die normalen Grenzen innegehalten wurden. Um derartige Gemische nachzuweisen, lassen G. Romeo und G. Moricca<sup>1)</sup> von 30 ccm Bergamottöl je 5 ccm abdestillieren und die Drehungen der ersten beiden Fraktionen bestimmen. Bei reinen Ölen ist die Drehung der ersten Fraktion größer als die der zweiten, bei verfälschten ist das Umgekehrte der Fall.

Die Löslichkeitsbestimmung mit 90 %igem Alkohol gibt beim Bergamottöl nur geringe Garantien, da durch sie nur grobe Verfälschungen erkannt werden. In 80 %igem Alkohol ist, wie schon erwähnt, nur ein Teil der reinen Bergamottöle löslich. Löst sich ein Bergamottöl in diesem Lösungsmittel klar auf, so ist es frei von fettem Öl, Terpentinöl und Pomeranzenschalenöl. Löst es sich jedoch nicht, so kann dies entweder durch ein Verfälschungsmittel, z. B. fettes Öl, oder aber durch Vorhandensein reichlicher Mengen von Bergapten oder wachsartigen Bestandteilen verursacht werden.

**BESTIMMUNG DES ABDAMPFRÜCKSTANDES.** Der Nachweis von fettem Öl und von schwerflüchtigen Zusätzen geschieht durch Wägen des beim Verdunsten des Öls bei  $100^\circ$  verbleibenden Rückstandes, der bei normalem Öl 4,5 bis 6 % beträgt.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man ungefähr 5 g Öl (auf 1 cg genau gewogen) in einem Glas-, Porzellan- oder besser Metallschälchen ab und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Gewicht konstant geworden ist und bis das Zurückbleibende jeden Geruch nach Bergamottöl verloren hat, was nach etwa 4 bis 5 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wägt man das vorher tarierte Schälchen mit dem Rückstande. Beträgt dieser mehr als 6 % des angewandten Öls, so ist ein ungehöriger Zusatz vorhanden. Bei den mit Terpentinöl, Pomeranzenöl oder

<sup>1)</sup> Sull' analisi della essenza di bergamotto. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 22.

destilliertem Bergamottöl verfälschten Ölen wird der Rückstand unter Umständen erheblich weniger als 4,5 oder selbst 4 % (vgl. S. 65) ausmachen.

Die als Fälschungsmittel in Betracht kommenden Ester sind in zwei Gruppen zu scheiden:

Ester mit leicht flüchtigen Säuren (Terpinylacetat und Glycerinacetate) und Ester mit schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäureester, Oxalsäureester, Weinsäureester und Citronensäureester).

NACHWEIS VON TERPINYLACETAT. In einer Reihe von Versuchen ist durch Schimmel & Co.<sup>1)</sup> festgestellt worden, daß bei reinem Linalylacetat die Verseifung mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge schon nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad fast vollständig beendet ist, während reines Terpinylacetat in dieser Zeit nur teilweise verseift wird, sodaß die Esterzahl bei längerer Verseifungsdauer bedeutend zunimmt.

In folgender Tabelle sind diese Versuche zusammengestellt:

Dauer der Verseifung:	5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Std.	2 Std.
Linalylacetat Schimmel & Co. . . . . E. Z.	191,5	217,5	223,2	223,7	223,1	224,7
Terpinylacetat . . . . . "	108,2	166,8	209,7	233,4	245,8	262,7
Bergamottöl . . . . . "	80,3	94,5	97,3	97,5	97,8	98,5
" + 5% Terpinylacetat . . . . . "	82,5	94,8	101,2	102,1	104,7	107,2
" + 10% " . . . . . "	79,9	96,4	102,8	105,2	108,3	112,5
" + 25% " . . . . . "	78,8	100,6	108,1	116,4	119,0	126,8

Größer werden die Unterschiede noch, wenn man bei der kurzen Verseifungsdauer in verdünnter Lösung und bei der längeren Verseifungsdauer mit einem großen Überschuß von Alkali arbeitet. Nach zahlreichen Versuchen haben Schimmel & Co.<sup>2)</sup> für diese fraktionierte Verseifung nachstehende Vorschrift aufgestellt:

In vier getrennten Versuchen wird das in Verseifungskölbchen genau gewogene Öl (zweckentsprechend je 2 ccm) mit ca. 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1:100) vermischt und durch Titration mit Halbnormal-Kalilauge zunächst die Säurezahl bestimmt. Sodann wird der Inhalt zweier Kölbchen in bekannter Weise nach Zugabe von 10 ccm Halb-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 42.

<sup>2)</sup> *Ibidem* Oktober 1911, 115.

normal-Kalilauge je eine Stunde lang auf dem Wasserbad verseift. Der Inhalt des dritten Kölbchens wird mit 20 ccm Lauge zwei Stunden lang gekocht und der des vierten Kölbchens mit 25 ccm neutralen 96 %igen Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge eine Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen nimmt man 30 und 15 ccm Lauge, bei künstlichen Estern sogar 40 und 20 ccm. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell und gleichmäßig gekühlt und dann sofort titriert.

Bei reinen Bergamott- und Lavendelölen betrug die Differenz der Esterzahlen des zweistündigen und des verdünnten einständigen Versuches bis 3, höchstens 4, während die für die beiden normalen Verseifungen ermittelten Esterzahlen etwa in der Mitte lagen. Setzt man dem Öl Terpinylacetat zu, so wird die Differenz größer, und zwar erhöht sich entsprechend dem Gehalt an Terpinylacetat die Esterzahl der zweistündigen Verseifung, während die des mit Alkohol verdünnten Öls nur wenig ansteigt. Die Esterzahl der beiden normalen Verseifungen hält stets ungefähr die Mitte. In folgender Tabelle stellen wir die Werte zusammen, die wir für ein reines Bergamottöl und das gleiche Öl nach Zusatz der angegebenen Mengen Terpinylacetat ermittelt haben:

Halbnormal-Kalilauge:	10 ccm	20 ccm	10 ccm + 25 ccm Alk.	Differenz der Spalten 2 und 3.
Verseifungsdauer:	1 Stunde	2 Stunden	1 Stunde	
Bergamottöl, rein . . .	99,7	100,5	97,4	3,1
+ 2 % Terpinylacetat	102,1	104,5	98,1	6,4
+ 4 % „	103,3	108,1	98,1	10,0
+ 6 % „	105,7	112,2	98,6	13,6
+ 8 % „	107,0	114,4	98,4	16,0
+ 10 % „	108,6	118,1	99,1	19,0
+ 15 % „	113,4	126,7	101,0	25,7
+ 20 % „	118,0	135,6	101,3	34,3

Ein Zusatz von 10 % Terpinylacetat gibt somit eine Differenz der Esterzahlen von 19 (bei einfacher halb- und einständiger Verseifung 5,5; vgl. die Tabelle auf S. 73) und ein Zusatz von nur 2 % einen Unterschied von 6,4, sodaß auch derartig geringe Verfälschungen auf diese Weise noch nachweisbar sein dürften.

NACHWEIS VON GLYCERINACETAT. Der Nachweis von Glycerinacetaten, auf deren Verwendung als Fälschungsmittel zuerst P. Jeancard und C. Satie<sup>1)</sup> und später Heine & Co.<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht haben, beruht auf der verhältnismäßig leichten Löslichkeit dieser Ester in Wasser. Wird ein mit diesen Estern verfälschtes Bergamottöl in geeigneter Weise mit Wasser geschüttelt, so geht ein gewisser Prozentsatz des darin enthaltenen Glycerinacetats in Lösung. Durch nachfolgende Verseifung dieser wäßrigen Lösung mit Kalilauge kann dann aus dem Alkaliverbrauch die Menge des zugesetzten Esters annähernd berechnet werden.

Zur Ausführung der Bestimmung werden nach Schimmel & Co.<sup>3)</sup> in einem Scheidetrichter 10 ccm Bergamottöl mit 20 ccm 5%igen Alkohols kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Klärung der Schichten werden 10 ccm des möglichst klaren Filtrats nach der Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm Halbnormal-Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbade verseift. Bei reinem Bergamottöl wurden zur Verseifung dieser 10 ccm

0,08 ccm Halbnormal-Kalilauge . . . . .	= 2,2 mg KOH verbr.
Nach Zusatz von 1% Glycerintriacetat wurden 0,58 ccm =	16,2 " " "
" " " 2 1/2% " " 1,43 " =	40,0 " " "
" " " 5% " " 2,79 " =	78,0 " " "
1 g Glycerinmonoacetat =	1,46 g Linalylacetat
1 " " diacetat =	2,23 " "
1 " " triacetat =	2,70 " "

Ein Zusatz von 1% Glycerintriacetat erhöht demnach den Kali-Verbrauch um etwa 15 mg.

NACHWEIS VON ESTERN, DEREN SÄUREN MIT WASSERDAMPF SCHWER FLÜCHTIG SIND. Die hierfür von Schimmel & Co.<sup>4)</sup> ausgearbeitete Untersuchungsmethode beruht auf der nur ganz geringen Flüchtigkeit der in diesen Estern enthaltenen Säuren mit Wasserdämpfen. Untersuchungen an reinem Bergamottöl haben ergeben, daß fast die gesamte durch die Verseifung an das Kaliumhydroxyd gebundene Säure nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserdampf abdestilliert werden kann. Zur Bestimmung der Verseifungszahl

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 155.

<sup>2)</sup> Seifensieder Ztg. 37 (1910), 750.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 43 und April 1911, 151.

<sup>4)</sup> *Ibidem* Oktober 1910, 43.

wird demnach bei reinen Bergamottölen nur wenig mehr Kalilauge verbraucht als zur Neutralisation der abdestillierten Säuren erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,5 bis 2 g Öl die Säurezahl und Esterzahl in üblicher Weise bestimmt und sodann der Inhalt des Verseifungskölbchens nach Zusatz einiger Tropfen Halbnormal-Kalilauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und

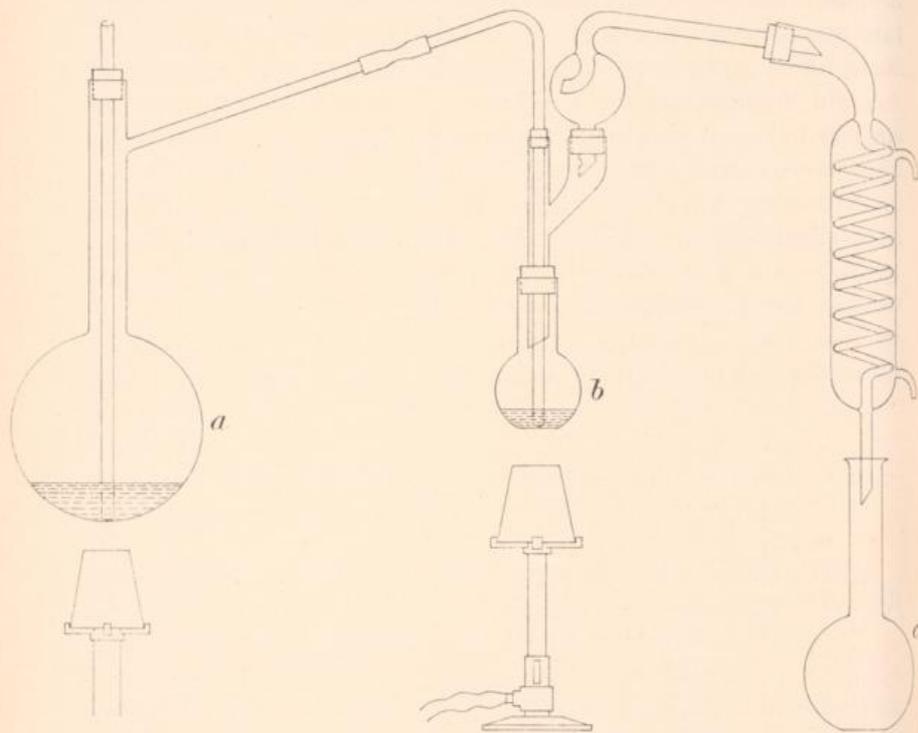


Fig. 13.

mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in dem mit Steigrohr versehenen Kolben *a* (Fig. 13) entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in den Meßkolben *c* 250 ccm innerhalb einer halben Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens *b* mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen

Phenolphthaleinlösung mit Halbnormal-Kalilauge oder der größeren Genauigkeit wegen besser mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure, da die folgenden 100 ccm stets nur 0,1 bis 0,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Lauge verbrauchen. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird „die Säurezahl II“ für die angewandte Gewichtsmenge Bergamottöl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl verschiedener untersuchter reiner Öle und der auf diese Weise bestimmten Säurezahl II schwankte laut nachstehender Zusammenstellung (Nr. 1 bis 8) von 5 bis 10<sup>1)</sup>, sodaß Öle mit einer größeren Differenz als verdächtig resp. verfälscht bezeichnet werden müssen.

Nr.		S. Z.	E. Z.	V. Z.	S. Z. II	Diff.
			des Öls		des Öls	
Nr. 1	Bergamottöl . . . . .	1,6	88,7	90,3	84,3	6,0
" 2	" . . . . .	1,6	90,2	91,8	86,6	5,2
" 3	" . . . . .	2,0	101,1	103,1	97,0	6,1
" 4	" . . . . .	2,3	112,3	114,6	107,7	6,9
" 5	" . . . . .	2,4	100,0	102,4	95,7	6,7
" 6	" . . . . .	2,3	96,1	98,4	91,8	6,6
" 7	" . . . . .	2,1	98,3	100,4	95,1	5,3
" 8	" . . . . .	2,0	98,2	100,2	90,8	9,4
" 9	Bernsteinsäurediäthylester . . . . .	—	—	638,4	7,3	631,1
" 10	Citronensäuretriäthylester . . . . .	0,8	602,6	603,4	7,0	596,4
" 11	Oxalsäurediäthylester . . . . .	—	—	753,0	7,2	745,8
Bergamottöl nach Zusatz von:						
" 12	1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Bernsteinsäurediäthylester	2,1	103,5	105,6	94,1	11,5
" 13	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	2,1	109,9	112,0	93,1	18,9
" 14	3 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	2,1	116,2	118,3	92,8	25,5
" 15	4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	2,1	121,7	123,8	91,8	32,0
" 16	5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	2,1	127,6	129,7	91,5	38,2
" 17	1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Citronensäuretriäthylester	2,1	103,4	105,5	94,1	11,4
" 18	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	2,1	109,1	111,2	92,8	18,4
" 19	1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Oxalsäurediäthylester . . . . .	—	—	106,6	94,7	11,9
" 20	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> "	—	—	113,3	92,5	20,8
" 21	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Glycerintriacetat . . . . .	2,1	111,2	113,3	108,7	4,6
" 22	4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Terpinylacetat . . . . .	2,4	103,2	105,6	100,0	5,6

Bei den reinen Estern (Nr. 9 bis 11) beträgt der Unterschied zwischen beiden Werten 596,4 bis 745,8. Ein Zusatz dieser Ester zu Bergamottöl muß demnach die Differenz beider Zahlen des verfälschten Öls entsprechend vergrößern (Nr. 12 bis 20 der Tabelle).

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 150.

Eine Fälschung mit Glycerintriacetat oder Terpinylacetat ist, wie Nr. 21 und 22 zeigen, durch Destillation der Säuren nicht nachweisbar, da bei diesen die Differenz innerhalb der für reine Öle bestimmten Grenzen liegt.

NACHWEIS VON CITRONENSÄUREESTER. Wird ein zu hoher Rückstand gefunden, so kommt außer fettem Öl neuerdings unter anderm auch Citronensäuretriäthylester (Triäthylcitrat)<sup>1)</sup> in Frage, ein Verfälschungsmittel, das deshalb besonders gefährlich ist, weil schon ein geringfügiger Zusatz den scheinbaren Estergehalt des Öls nicht unbedeutend erhöht.

Ist nun ein Öl wegen der Höhe seines Verdampfungsrückstandes verdächtig, so wird dieser mit Alkohol quantitativ in ein Verseifungskölbchen gespült und in der üblichen Weise mit Halbnormal-Kalilauge verseift. Das überschüssige Alkali wird nach dem Erkalten mit Halbnormal-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Auf eine etwaige, nach einiger Zeit wieder eintretende Rötung der Flüssigkeit, die die Folge nachträglicher Abgabe von Alkali aus dem zu Bergapten-säure aufgespaltenen Bergapten ist, wird beim Titrieren keine Rücksicht genommen, vielmehr ist lediglich die erstmalige Entfärbung maßgebend. Vermeiden kann man das Wiederauftreten der Rötung bis zu einem gewissen Grade dadurch, daß man die Flüssigkeit vor dem Zurücktitrieren nicht mit Wasser verdünnt.

Die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes reiner Bergamottöle liegt zwischen 136 und 200, ein Zusatz von 1% Triäthylcitrat erhöht die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes um 47,7. Vergewahrtigt man sich nun, daß 1 g Triäthylcitrat zur Verseifung dieselbe Menge Kali verbraucht wie 2,13 g Linalylacetat, so erhöhen beispielsweise 2% Citronensäureester den Gehalt der Bergamottöle an Linalylacetat scheinbar um 4,3%, d. h. eine Menge, die unter Umständen genügt, um ein esterarmes Öl scheinbar probehaltig zu machen.

Bemerkenswert ist übrigens auch das Verhalten der so verfälschten Öle bei der Verseifung. Während reine Bergamottöle mit der alkoholischen Kalilauge völlig klare Lösungen geben,

<sup>1)</sup> O. Wiegand und K. Rübke, Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäureester. Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910), 1018. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 39.

tritt bei den Citronensäureester enthaltenden infolge Abscheidung von in Alkohol schlecht löslichem citronensaurem Kali besonders zu Beginn der Verseifung eine deutlich wahrnehmbare Trübung ein.

Um die Citronensäure als solche nachzuweisen, kann man die Kalkprobe anwenden. Es werden etwa 2 g Öl oder der Abdampfrückstand von 5 g Öl mit alkoholischem Kali verseift, die Lösungen mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbad entfernt und die Lösungen dann ausgeäthert und filtriert. Man macht die Lösungen mit einer Spur Natronlauge schwach alkalisch, setzt dann einige Tropfen einer konz. Chlorcalciumlösung hinzu und erwärmt, wobei sich vorhandene Citronensäure durch einen — manchmal erst nach einiger Zeit entstehenden — Niederschlag zu erkennen gibt.

Schärfer ist die Prüfung nach G. Denigès<sup>1)</sup>, bei der die Citronensäure in Acetondicarbonsäure übergeführt wird, die ihrerseits eine schwer lösliche Quecksilberdoppelverbindung liefert. Man verwendet dazu 10 ccm der obigen Lösung, die man mit 1 bis 1,5 g Bleisuperoxyd stark durchschüttelt, gibt 2 ccm Mercurisulfatlösung<sup>2)</sup> hinzu und filtriert. 5 ccm des Filtrats werden zum Sieden erhitzt und dann unter Umschütteln tropfenweise so viel von einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis diese nicht mehr sofort entfärbt wird. Bei Anwesenheit von Citronensäure tritt schon nach dem ersten Tropfen ein flockiger, weißer oder hellgelber Niederschlag auf.

Diese Reaktion ist sehr viel empfindlicher als die Kalkprobe. Bei einiger Übung kann man sogar durch Gegenproben mit Ölen von bekanntem Citronensäureestergehalt dessen Menge in dem zu prüfenden Öle schätzungsweise feststellen. Man sei aber mit dem Zusatz von Kaliumpermanganatlösung äußerst vorsichtig, da sonst leicht Mangansuperoxyd abgeschieden wird, was zu Verwechslungen mit dem obigen Niederschlag (Quecksilberdoppelverbindung der Acetondicarbonsäure) führen kann.

Bei der Prüfung von 6 verbürgt reinen Bergamottölen wiesen Schimmel & Co.<sup>3)</sup> nach der Denigèsschen Methode in 2 von

<sup>1)</sup> Bull. Soc. ph. de Bordeaux 1898, 33. — Compt. rend. 128 (1899), 680; Pharm. Zentralh. 39 (1898), 396.

<sup>2)</sup> Zu bereiten aus 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 41.

diesen Ölen ebenfalls Spuren von Citronensäure nach, die beim Pressen der Öle aus dem citronensäurereichen Fruchtfleisch aufgenommen sein können, sie waren aber so gering, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kommen. Setzt man solchen Ölen auch nur 1% Triäthylcitrat zu, so erhält man bei der Denigèsschen Probe einen etwa zehnmal so starken Niederschlag. Außerdem zeigte der Abdampfdruckstand dieser authentischen Öle niedrigere Verseifungszahlen; betragen diese über 200, so ist das betreffende Öl mindestens verdächtig.

PRÜFUNGSANGANG ZUM NACHWEIS SÄMTLICHER ESTER. Damit bei der Prüfung keiner der erwähnten Ester übersehen wird, verfährt man zweckentsprechend folgendermaßen: Für die Verseifung werden in der oben (Seite 73) angegebenen Weise vier Versuche angesetzt. Beträgt die Differenz der bei der fraktionierten Verseifung erhaltenen Esterzahlen nicht mehr als 4, so hat eine Verfälschung mit Terpinylacetat nicht stattgefunden. Bei größeren Unterschieden läßt sich der Zusatz von Terpinylacetat aus der auf Seite 74 befindlichen Aufstellung annähernd entnehmen. Weiterhin ist aus einer der beiden einstündigen Verseifungen die Säurezahl II durch Destillation mit Wasserdampf zu bestimmen und mit der Verseifungszahl (S. Z. + E. Z.) zu vergleichen. Ist die Differenz größer als 10, so liegt eine Verfälschung mit Estern schwerflüchtiger Säuren vor. Die betreffende Säure dürfte, falls genügend Material zur Verfügung steht, unschwer zu ermitteln sein. Die Prüfung auf Glycerinester wird in der auf Seite 75 beschriebenen Weise ausgeführt.

Das hier angegebene Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Prüfung auf Verfälschungen mit den in Betracht kommenden Estern, so z. B. auch bei Lavendelöl und Petitgrainöl, welche gleichfalls nach ihrem Estergehalt bewertet werden.

#### 422. Bergamottblätteröl.

Die Destillation des Öls aus Bergamottblättern wird nach S. Gulli<sup>1)</sup> nur in beschränktem Umfange betrieben und zwar erfolgt sie in der Zeit vom Februar bis zum April, wenn die Bäume ausgeputzt und beschnitten werden; die Ausbeute ist

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 60 (1902), 995.

auch nur gering (100 kg Blätter geben nur 150 g Öl) und die ganze Jahresproduktion soll sich auf nicht mehr als 20 bis 25 kg belaufen. Das reine Öl hat ein spezifisches Gewicht von etwa 0,870 bis 0,873, ein optisches Drehungsvermögen von  $+25$  bis  $+26^\circ$  und ist im gleichen Volumen 90 %igen Alkohols löslich; es enthält ungefähr 32 bis 34 % Ester, berechnet als Linalylacetat, daneben aber auch noch Anthranilsäuremethylester.

Man trifft das Öl selten rein an; häufig werden die Bergamottblätter nach Zusatz von Terpentinöl destilliert und noch öfter werden in die Blase Blätter und junge Pflanzen der bitteren Orange getan, auch sollen ausgiebig Schalenöle zur Verfälschung herangezogen werden. Das Öl wird aber nicht nur selbst verfälscht, sondern es wird auch zur Verfälschung von Petitgrain-, bitterm und süßem Orangenblütenöl benutzt.

#### 423. Cedro- oder Cedratöl.

Essence de Cédrat. — Citron Oil. — Essenza di Cedro. Essenza di Cedrino.

**Herkunft.** In Kalabrien und Sizilien werden nach S. Gullì<sup>1)</sup> folgende Citronatcitronen kultiviert:

1. *Citrus medica* var. *vulgaris* Risso, in Kalabrien und auf Sizilien als „Cedro“ bekannt; 2. *Citrus medica* var. *gibocarpa* oder *citrea* Risso, als „Cedrino“ bezeichnet, und 3. *Citrus medica* var. *rhegina* Pasquale, bekannt unter dem Namen „Cedrone“.

Diese drei Cedratarten werden gewöhnlich im Handel nicht voneinander unterschieden. Die Früchte dienen meist nicht zur Darstellung des ätherischen Öls, sondern sie werden, in Salzwasser gelegt, exportiert; am meisten gesucht ist die als „Cedrone“ bezeichnete Frucht. Cedroöl wird gewöhnlich nur auf besonderes Verlangen zur Zeit der Fruchternte auf Sizilien oder in Reggio-Kalabrien von den ersten beiden Arten durch Pressung hergestellt; man trifft es selten rein im Handel an, da die Fabrikanten es mit mehr oder minder großen Mengen Citronen- oder Pomeranzenöl oder dem Öl der „süßen Limone“<sup>2)</sup> mischen.

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 60 (1902), 19.

<sup>2)</sup> Für ein Öl aus der „süßen Limone“ stellten Schimmel & Co. (Bericht April 1903, 28) folgende Konstanten fest:  $d_{15^\circ} 0,8579$ ,  $\alpha_{D21^\circ} +64^\circ 15'$ ,  $n_{D20^\circ} 1,47568$ . Es riecht nach Citral. Nach E. Bonavia, The cultivated oranges and lemons

Gildemeister, Die ätherischen Öle. III.

Das Öl der unter 3. genannten „Cedrone“ scheint nicht bekannt zu sein.

**Eigenschaften.** Obwohl im Handel das Öl der „Cedri“ und das der „Cedri“ nicht getrennt gehalten werden, so bestehen doch deutliche Unterschiede zwischen beiden.

1. CEDRO- ODER CEDRATÖL.  $d_{15^{\circ}}$  0,8706<sup>1)</sup> und 0,871<sup>2)</sup>;  $\alpha_D + 67^{\circ}1'$  und  $+ 67^{\circ}8'2''$ .

2. CEDRINOÖL.  $d_{15^{\circ}}$  0,850 bis 0,854;  $\alpha_D + 77$  bis  $+ 81^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  (1 Bestimmung) 1,47519<sup>3)</sup>.

**Zusammensetzung.** Ein Cedro- oder Cedratöl ist von Schimmel & Co.<sup>4)</sup> untersucht worden. Bei der Destillation ging die Hauptmenge von 177 bis 220° über. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure wurde Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure in gelben, bei 197 bis 200° schmelzenden Kristallblättchen erhalten, wodurch die Anwesenheit von Citral im Cedroöl nachgewiesen ist.

H. E. Burgess<sup>5)</sup> hatte zur Untersuchung ein Öl in Händen, das er für Cedroöl hielt, von dem aber Gullì<sup>3)</sup> nachwies, daß es Cedrinoöl gewesen ist. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Terpenen, nach Burgess Limonen mit wenig Dipenten (Derivate sind nicht angegeben). Der unter 10 mm Druck zwischen 64 und 85° übergehende Anteil ist citralhaltig, denn er lieferte mit Cyanessigsäure die bei 120 bis 121° schmelzende Citralidencyanessigsäure; der Citralgehalt des ursprünglichen Öls wurde nach der Bisulfitmethode im Mittel zu 6 0/0, nach der Hydroxylaminmethode zu 5,7 0/0 gefunden.

In dem untersuchten Öl hatte sich ein Bodensatz gebildet, aus dem sich durch Lösen in Chloroform eine kristallinische Verbindung  $C_{18}H_{18}O_6$  vom Smp. 145° abscheiden ließ, die wahrscheinlich identisch mit Citrapten ist.

of India and Ceylon. London 1888, p. 67, ist die Stammpflanze der süßen Limone *Citrus Lumia* Risso.

<sup>1)</sup> S. Gullì, Chemist and Druggist 60 (1902), 19.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 18.

<sup>3)</sup> S. Gullì, Chemist and Druggist 62 (1903), 22. — Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 27 bis 29.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 18.

<sup>5)</sup> Analyst 26 (1901), 260; Chem Zentralbl. 1901, II. 1226.

## 424. Westindisches Limettöl.

Oleum Limettae. — Essence de Limette. — Oil of Limes. Oil of Limette (und zwar Hand pressed Oil of Limette oder Lime Oil, Ecuelled Essence of Limes und Distilled Oil of Limes oder Limette, Distilled Lime Oil).

**Herkunft und Gewinnung.** Das im Handel unter der Bezeichnung Limettöl bekannte Öl gewinnt man in Westindien aus den Früchten von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis. Der Limettbaum wird auf den westindischen Inseln, vornehmlich auf Montserrat<sup>1)</sup>, Dominica<sup>2)3)</sup>, Jamaica, Trinidad<sup>4)</sup>, Antigua<sup>5)</sup>, Martinique, St. Lucia<sup>6)</sup> und Barbados kultiviert. Die gewöhnliche *C. medica* var. *acida* Brandis hat sehr stachelige Äste. Seit einigen Jahren ist durch H. Green eine unbewehrte Limettenart eingeführt worden, die kleinere aber saftreichere Früchte geben soll<sup>7)</sup>. Darüber, ob die Öle der beiden Varietäten verschieden sind, scheinen noch keine Beobachtungen vorzuliegen.

Die Limetten werden zum Teil als solche exportiert; Öl wird aus ihnen hauptsächlich auf Montserrat und Dominica hergestellt. Auf Montserrat soll zur Gewinnung des gepreßten Öls die sogenannte „Ecuelle à piquer“ dienen, ein Instrument, das früher in Nizza zur Darstellung von Agrumenölen benutzt wurde; es besteht aus einer mit aufrecht stehenden messingenen Nadeln versehenen Schüssel, die im Grunde in eine Röhre ausläuft. Die durch die Nadeln angerissenen Früchte lassen das Öl auslaufen, das sich in der Röhre ansammelt und von Zeit zu Zeit in einen Behälter entleert wird. Auf Dominica hat sich eine Maschine bewährt<sup>8)</sup>, die von W. A. D. Allport und T. I. W. C. Davenport

<sup>1)</sup> Pharmaceutical Journ. 82 (1909), 19.

<sup>2)</sup> H. A. Tempany u. N. Greenhalgh, West Indian Bull. 12 (1912), 498; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 68.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 54.

<sup>4)</sup> E. M. Holmes, Essence of Limes from Trinidad. Pharmaceutical Journ. III. 14 (1884), 1005.

<sup>5)</sup> H. A. Tempany u. T. Jackson, West Indian Bull. 12 (1912), 504.

<sup>6)</sup> Chemist and Druggist 83 (1913), 261. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 66 (*Eucalyptus paniculata* zum Schutz der Anpflanzungen).

<sup>7)</sup> Journ. d'Agriculture tropicale 8 (1908), 283. — G. A. Jones, West Indian Bull. 12 (1912), 507.

<sup>8)</sup> Daily Consular and Trade Reports, Washington; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 69.

erfunden<sup>1)</sup>, und deren Konstruktion im Journ. Soc. chem. Ind. 30 (1911), 1138 angedeutet ist. Das weiter unten beschriebene, minderwertige destillierte Limettöl wird durch Destillation der Fruchtschalen, aber auch als Nebenprodukt beim Eindampfen des zur Gewinnung von Citronensäure dienenden Saftes (Lime juice) erhalten.

Statistische Angaben waren nur für Dominica<sup>2)</sup> zugänglich, wo etwa 2000 ha mit Limettbäumen bepflanzt sind. In den letzten 30 Jahren hat sich die Limettindustrie auf der Insel schnell entwickelt; die ersten Anpflanzungen stammen aus dem Jahre 1850. 1910 wurden 5761 Gall. destilliertes und 1018 Gall. gepreßtes Limettöl ausgeführt im Werte von 16823 und 11767  $\text{\$}$ . Für das Jahr 1911 betrug die Ausfuhr 5472 Gall. destilliertes und 892 Gall. gepreßtes Öl im Werte von 15989 und 10317  $\text{\$}$ .

#### GEPRESSTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

**Eigenschaften.** Es ist von goldgelber Farbe und ist von einem guten Citronenöl durch den Geruch, wenn man von der viel größeren Intensität des Limettöls absieht, kaum zu unterscheiden.  $d_{15}$ , 0,878 bis 0,901, gewöhnlich zwischen 0,880 und 0,884;  $\alpha_D$ , +32 bis +38°; soweit die bisherigen wenigen Beobachtungen einen Schluß zulassen, drehen die ersten 10% des Destillats (vgl. unter Citronenöl, S. 46) etwas höher, oder um höchsten 4° niedriger als das ursprüngliche Öl;  $n_{D20}$ , 1,482 bis 1,486; Abdampfdruckstand 10 bis 18%; V. Z. des Rückstandes 160 bis 181. Das Öl ist trübe löslich mit geringer blauer Fluorescenz in 4 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols unter Abscheidung wachsartiger Bestandteile. Citralgehalt mit Phenylhydrazin bestimmt, 6,5 bis 9%. Tempany und Greenhalgh<sup>3)</sup> fanden nur 2,2 bis 6,6%, bestimmt nach Burgess (s. Bd. I, S. 604).

**Zusammensetzung.** Der wichtigste Bestandteil des gepreßten Limettöls ist das Citral. Untersuchungen der Terpene scheinen noch nicht ausgeführt zu sein. In den hochsiedenden Anteilen ist vielleicht Anthranilsäuremethylester<sup>4)</sup> enthalten. Ferner ist

<sup>1)</sup> U. S. Pat. 1002020.

<sup>2)</sup> Daily Consular and Trade Reports, Washington; Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 69.

<sup>3)</sup> *Loc. cit.*

<sup>4)</sup> Tempany und Greenhalgh, *loc. cit.*

in ihnen die Gegenwart von Bisabolen nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Beim Stehen des Öls setzt sich, wie bei allen gepreßten Ölen, ein Bodensatz ab, aus dem sich ein kristallinischer, bei 147,5° schmelzender Körper  $C_{11}H_{10}O_4$  gewinnen läßt, der von W. A. Tilden<sup>2)</sup> Limettin genannt wurde, und der, wie E. Schmidt<sup>3)</sup> nachwies, identisch ist mit Citropten, dessen Formel auf S. 30 wiedergegeben ist.

#### DESTILLIERTES WESTINDISCHES LIMETTÖL.

**Eigenschaften.** Ganz verschieden von dem gepreßten ist das destillierte Öl, das beim Eindampfen des Saftes als Nebenprodukt gewonnen wird und im Handel unter der Bezeichnung „Oil of limes“ geht. Sein Geruch ist unangenehm, terpentinartig und erinnert nicht mehr an Citral. Vermutlich wird dieser Aldehyd beim Einkochen der sauren Flüssigkeit vollständig zerstört.  $d_{15} 0,860$  bis  $0,870$ ;  $\alpha_D + 33$  bis  $+ 47^\circ$ ;  $n_{D20} 1,4702$  bis  $1,4707$ . Tempany und Greenhalgh<sup>4)</sup> ermittelten an 3 Mustern destillierten Öls 1,2 bis 2,0% Citral nach der Sulfitmethode. Dieser Citralgehalt ist aber vielleicht nur ein scheinbarer, da das Citral als solches in dem Öl nicht nachgewiesen wurde.

**Zusammensetzung.** Nach Burgess und Page<sup>4)</sup> enthält das destillierte Limettöl in seinen mittleren Fraktionen 1- $\alpha$ -Terpineol (Smp. 35°; Nitrosochlorid, Smp. 105 bis 106°; Nitrolanilid, Smp. 150 bis 151°; Phenylurethan, Smp. 111°; Ketolacton, Smp. 62°; Oxim des Ketolactons, Smp. 77°) und einen zweiten, etwas niedriger siedenden Alkohol, dessen Phenylurethan in Nadeln kristallisiert und bei 132° schmilzt. In den hochsiedenden Anteilen wurde Bisabolen (Limen) aufgefunden (Trichlorhydrat, Smp. 79 bis 80°<sup>4)</sup>).

#### 425. Limettblätteröl.

Schimmel & Co.<sup>5)</sup> haben ein vom Imperial Institute in London erhaltenes Öl untersucht, das auf Dominica aus Limett-

<sup>1)</sup> H. E. Burgess und T. H. Page, Journ. chem. Soc. 85 (1904), 414.

<sup>2)</sup> *Ibidem* 61 (1892), 344. — W. A. Tilden u. H. Burrows, Proceed. chem. Soc. 17 (1901), 216.

<sup>3)</sup> Arch. der Pharm. 242 (1904), 288.

<sup>4)</sup> *Loc. cit.* und *ibidem* 1329.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 65.

blättern von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis destilliert worden war. Es war von blaßgelber Farbe und zeigte im Geruch einige Ähnlichkeit mit dem aus den Fruchtschalen gepreßten Öl, roch aber mehr lemongrasartig.  $d_{15} 0,8783$ ;  $\alpha_D + 37^\circ 30'$ ; S.Z. 3,6; E.Z. 23,0; löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 4 Vol. Lösungsmittel trat Opalescenz ein. Mit Bisulfit reagierten 43 % des Öls, die vermutlich nur aus Citral bestanden. Eine genauere Analyse war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Ölmenge nicht möglich.

Ein dem Imperial Institute in London<sup>1)</sup> aus Montserrat übersandtes Muster Limettblätteröl zeigte folgende Eigenschaften:  $d_{15} 0,8772$ ,  $\alpha_D + 38^\circ 17'$ , V.Z. 27,6, löslich in 90 %igem Alkohol; die verdünnte Lösung (1:9) zeigt Opalescenz. 43 % des Öls reagierten mit Bisulfitlösung.

Das Öl der Blätter von *Citrus Limetta* enthält nach F. Watts<sup>2)</sup> ein inaktives, bei 176 bis 177° siedendes Terpen, das mit Salzsäuregas ein kristallinisches, bei 49 bis 50° schmelzendes Chlorhydrat gibt und demnach Dipenten ist. Ein von 220 bis 230° siedendes Keton (?) lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und Pelargonsäure, weshalb es für Methyl-nonylketon angesehen wird.

#### 426. Italienisches Limettöl<sup>3)</sup>.

**Herkunft und Gewinnung.** Die Früchte der südeuropäischen Limette, *Citrus Limetta* Risso<sup>4)</sup> (*Citrus Limetta vulgaris*, *Lima dulcis*, *Lima di Spagna dolce*, *Limettier ordinaire*), unterscheiden sich von denen der westindischen durch ihren süßen Saft.

Der Limettbaum heißt in Kalabrien „Arancio“ oder „Limoncello di Spagna“, seine Früchte „Aranci“ oder „Limi di Spagna“. Früher wurden die Limettpflanzen dort in großer Menge kultiviert, weil auf sie die Bergamotte gepfropft wurde, da aber ihre Wurzeln häufig von der sogenannten Gummikrankheit befallen wurden,

<sup>1)</sup> Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 436.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 49 (1886), 316; Chem. Zentralbl. 1886, 407, 837.

<sup>3)</sup> E. Gildemeister, Über Limettöl. Arch. der Pharm. 233 (1895), 175.

<sup>4)</sup> Risso et Poiteau, Histoire et culture des Orangers. II. Edition par M. A. Du Breuil. Paris 1872.

so pflegt man die Bergamotten jetzt auf den widerstandsfähigeren Bitterorangenbaum zu pflanzen. Die Früchte des italienischen Limettbaums gleichen im Aussehen den Citronen, nur nähert sich ihre Gestalt etwas der Kugelform, außerdem ist die stark entwickelte Zitze mehr als bei diesen in die Breite gedrückt. Das Öl kann durch Pressung gewonnen werden, bildet aber keinen Handelsartikel, sondern es ist nur gelegentlich einmal hergestellt worden.

**Eigenschaften.** Das durch Auspressen der Fruchtschalen gewonnene Öl ist von bräunlichgelber Farbe, hat einen stark an Bergamottöl erinnernden Geruch und setzt beim Stehen einen gelben Bodensatz in reichlicher Menge ab.  $d_{15}^{\circ} 0,872$ ;  $\alpha_D + 58^{\circ} 19'$ ; V. Z. 75.

**Zusammensetzung.** Das italienische Limettöl ist ähnlich wie das Bergamottöl zusammengesetzt, nur enthält das Limettöl mehr Limonen und weniger Linalylacetat. Das Limonen ist die rechtsdrehende Modifikation ( $\alpha_D + 81^{\circ} 45'$ ;  $d_{15}^{\circ} 0,848$ ) und liefert ein bei  $50^{\circ}$  schmelzendes Dichlorhydrat<sup>1)</sup> sowie ein Tetrabromid vom Smp.  $105^{\circ}$ . Von Linalylacetat waren 26,3% in dem von Gildemeister untersuchten Öl vorhanden (Sdp.  $101$  bis  $103^{\circ}$  bei 13 mm;  $d_{15}^{\circ} 0,898$ ;  $\alpha_D - 9^{\circ} 52'$ ). Nach dem Verseifen mit Alkali wurde in der Mutterlauge Essigsäure nachgewiesen, während aus dem Öl bei der Fraktionierung l-Linalool (Sdp.  $88,3$  bis  $89,5^{\circ}$  bei 13 mm;  $d_{15}^{\circ} 0,870$ ;  $[\alpha]_D - 20^{\circ} 7'$ ) abgeschieden wurde, aus dem durch Oxydation<sup>2)</sup> Citral entstand. Das Linalool ist teils in freiem Zustand, teils als Essigsäureester im Öle vorhanden.

#### 427. Limettblütenöl.

Über die Untersuchung eines aus Messina bezogenen Limettblütenöls berichtet E. J. Parry<sup>3)</sup>. Es handelt sich hier wahr-

<sup>1)</sup> Dasselbe Chlorhydrat erhielt schon S. de Luca (Compt. rend. 51 [1860], 258) aus dem bei  $180^{\circ}$  siedenden Terpen eines Öls, das als von *Citrus Lúmia* abstammend bezeichnet wird, aller Wahrscheinlichkeit nach aber italienisches Limettöl gewesen ist. Vgl. Gildemeister, *loc. cit.*

<sup>2)</sup> Welchem Körper die bei der Oxydation des Öls von H. Vohl (Arch. der Pharm. 124 [1853], 16; Pharm. Zentralbl. 1853, 318) erhaltene „Limett-säure“,  $C_{11}H_4O_6$ , ihre Entstehung verdankt, ist ungewiß.

<sup>3)</sup> Chemist and Druggist 56 (1900), 993.

scheinlich um das Öl der Blüten von *Citrus Limetta* Risso. Es hatte eine grünlichgelbe Farbe und zeigte folgende Konstanten:  $d_{20} 0,870$ ,  $\alpha_D + 21^{\circ} 30'$ . Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure konnte dem Öl ein Körper entzogen werden, der nach dem Übersättigen der Salzsäure mit Alkali eine fluoreszierende Ätherausschüttelung ergab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein stark nach Orangenblüten duftendes Öl zurück. Es wurde verseift und die alkalische Lauge angesäuert; dabei schied sich eine bei  $135^{\circ}$  schmelzende Säure ab. Hieraus schließt nun Parry auf die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester (Reine Anthranilsäure schmilzt bei 144 bis  $145^{\circ}$ ).

Aus dem mit Salzsäure ausgeschüttelten Öl wurde eine Fraktion vom Siedepunkt  $195$  bis  $200^{\circ}$  erhalten; sie hatte das spezifische Gewicht  $0,874$  und schien Linalool zu sein.

#### 428. Mandarinenöl.

Oleum Mandarinæ. — Essence de Mandarines. — Oil of Mandarins.  
Oil of Tangerines.

**Herkunft.** Die Schale der als Mandarine bekannten, wohl-schmeckenden Frucht von *Citrus madurensis* Lour. (*C. nobilis* Lour.<sup>1)</sup>) enthält ein sehr angenehm riechendes Öl, das ebenso wie die Öle der andern Agrumenfrüchte durch Auspressen gewonnen wird. 1000 Früchte liefern dabei etwa 400 g Öl<sup>2)</sup>.

**Eigenschaften.** Mandarinenöl ist eine goldgelbe Flüssigkeit von schwach bläulicher Fluorescenz, die stärker hervortritt, wenn das Öl mit Alkohol verdünnt wird. Der Geruch ist angenehm erfrischend.  $d_{15} 0,854$  bis  $0,859$ ;  $\alpha_D + 65$  bis  $+ 75^{\circ}$ ;  $\alpha_D$  der bei der Destillation zuerst übergehenden 10 % (Vgl. unter Citronenöl S. 46) wenig niedriger oder bis  $2^{\circ}$  höher als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öls. Nach E. Bertè und G. Romeo<sup>3)</sup> soll  $\alpha_D$  der ersten 50 % des

<sup>1)</sup> Nach einigen Autoren ist *C. madurensis* Lour. synonym mit *C. nobilis* Lour., nach andern aber nicht.

<sup>2)</sup> E. Bertè u. S. Gullì, Sull' analisi della essenza di mandarino. Messina 1905; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 27.

<sup>3)</sup> Annali del laboratorio chimico della camera di commercio ed arti della provincia di Messina. Messina 1908; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 42.

Destillats durchschnittlich  $3^\circ$  höher drehen als das ursprüngliche Öl;  $n_{D,20^\circ}$  1,475 bis 1,478; S. Z. bis 1,7; E. Z. 5 bis 11; E. Z. nach Actlg. 12,5 (1 Bestimmung); Abdampfrückstand 2,4 bis 3,5 %/o. Mehr oder weniger trübe löslich in 7 bis 10 Vol. 90 %/oigen Alkohols.

Ein in der spanischen Provinz Valencia aus unreifen Früchten gepreßtes Öl war von tief olivgrüner Farbe und angenehmem, aber weniger feinem Geruch als das aus reifen Mandarinen erhaltene. Auch in den Konstanten zeigten sich Abweichungen:  $d_{15^\circ}$  0,8665,  $n_{D,20^\circ}$  1,47900, S. Z. 0,2, E. Z. 17,3, Abdampfrückstand 8 %/o. Die Drehung des ursprünglichen Öls konnte wegen der dunklen Farbe nicht beobachtet werden, die ersten 10 %/o des Destillats zeigten einen Drehungswinkel von  $\alpha_D + 55^\circ 12'$ . In 90 %/oigem Alkohol war das Öl nicht völlig löslich, dagegen löste es sich klar in 0,5 Vol. u. m. 95 %/oigen Alkohols<sup>1)</sup>.

Zwei in Porto Alegre (Brasilien) destillierte Mandarinenöle<sup>2)</sup> hatten folgende Eigenschaften:  $d_{15^\circ}$  0,8515 und 0,8510,  $\alpha_D + 74^\circ 16'$  bei  $17^\circ$  und  $+74^\circ 20'$  bei  $16^\circ$ . Beide Öle waren durch eine schön blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

**Zusammensetzung.** Die Hauptmenge des Mandarinenöls besteht aus d-Limonen. Die von  $175$  bis  $177^\circ$  siedende Fraktion ( $\alpha_D + 76^\circ 45'$ ) gab beim Bromieren in Eisessiglösung ein bei  $104$  bis  $105^\circ$  schmelzendes Tetrabromid<sup>3)</sup>. Beim Einleiten von Salzsäure in dieselbe Fraktion entstand Dipentendichlorhydrat vom Smp.  $49^\circ$ <sup>4)</sup>.

Wird das bei der Destillation bis  $177^\circ$  nicht Übergegangene mit Bisulfidlösung behandelt, so erhält man ein Doppelsalz, aus dem durch Alkali ein Öl abgeschieden wird, das bei der Kondensation mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure von nicht konstantem Schmelzpunkt liefert. Der Körper beginnt bei  $197^\circ$  zusammenzusintern, um erst vollständig bei  $222^\circ$  zu schmelzen. Welche Aldehyde dieser Verbindung entsprechen, ist unbekannt.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 39.

<sup>2)</sup> *Ibidem* April 1896, 68.

<sup>3)</sup> E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 235 (1897), 583.

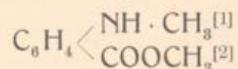
<sup>4)</sup> S. de Luca, Compt. rend. 45 (1857), 904.

Der wichtigste Bestandteil des Öls, der sowohl den charakteristischen Geruch bedingt, als auch die Fluorescenz hervorruft, ist der Methylantranilsäuremethylester, ein Körper, der im Jahre 1900 von H. Walbaum<sup>1)</sup> aufgefunden worden ist.

Aus 5 kg Mandarinenöl wurden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 36 g einer Base erhalten, von der die Hauptmenge von 130 bis 131° (13 mm) destillierte. Ihr spezifisches Gewicht betrug 1,120 bei 15°; in der Kälte erstarrte sie und schmolz bei 18,5 bis 19,5°. Die Verbindung bildet Salze und Doppelsalze und besitzt einen ähnlichen Geruch wie der Antranilsäuremethylester. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zerfällt sie unter Bildung von Jodmethyl. Durch alkoholisches Kali wird der Ester verseift und aus der Salzlösung läßt sich mit Essigsäure die Methylantranilsäure ausfällen.

Diese Säure schmilzt bei 179° und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160 bis 170° in Kohlensäure und Methylanilin; sie bildet die gleichen Derivate wie die von G. Fortmann<sup>2)</sup> synthetisch dargestellte Methylantranilsäure, z. B. Nitrosomethylantranilsäure (Smp. 128°), Acetylmethylantranilsäure (Smp. 186°) und Benzoylmethylantranilsäure (Smp. 161°).

Synthetisch kann der Methylester der Methylantranilsäure



dargestellt werden durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Methylantranilsäure mit Schwefelsäure und nachfolgende Zerlegung des Estersalzes mit Sodalösung<sup>3)</sup>.

Obgleich von diesem Körper im Mandarinenöl kaum 1% vorkommt, so ist er doch für den Geruch des Öls von großer Bedeutung.

Quantitativ<sup>4)</sup> läßt sich dieser Ester auf dieselbe Weise bestimmen wie der Antranilsäuremethylester (Vgl. Bd. I, S. 561).

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 135.

<sup>2)</sup> *Ibidem* II. 55 (1897), 123.

<sup>3)</sup> Die Konstanten des synthetischen Esters finden sich in Bd. I, S. 563.

<sup>4)</sup> A. Hesse u. O. Zeitschel, Berl. Berichte 34 (1901), 296; 35 (1902), 2355.

**429. Mandarinenblättermöl.**

Essence de Petitgrain mandarinier. — Mandarin Petitgrain Oil.

**Gewinnung.** Die Blätter des Mandarinenbaumes geben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,2 bis 0,35 % ätherisches Öl, das sich in der Vorlage meist in einen spezifisch leichteren und einen schwereren Anteil scheidet.

**Eigenschaften.** Ein von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> beschriebenes, spanisches, aus Carcagente stammendes Öl war gelblich gefärbt und zeigte eine starke blaue Fluorescenz.  $d_{15} 1,0142$ ;  $\alpha_D + 7^\circ 46'$ ; E. Z. 216; löslich in 6 bis 6,5 Vol. 80 % igen Alkohols. Die Eigenschaften eines südfranzösischen Öls<sup>2)</sup> waren:  $d_{15} 1,005$ ,  $\alpha_D + 7^\circ 19'$ , V. Z. 159. Ein andres Öl derselben Herkunft<sup>3)</sup> hatte  $d_{15} 1,0643$ ;  $\alpha_D + 2^\circ 20'$ ; V. Z. 265.

Das Öl, das E. Charabot<sup>4)</sup> zu seiner Untersuchung benutzte (siehe unter Zusammensetzung), drehte  $+ 6^\circ 40'$ ; V. Z. 160; Gehalt an Methylantranilsäuremethylester etwa 50 %.

A. Hesse<sup>5)</sup>, der in Grasse bei der Destillation aus 250 kg Blättern 618 g leichtes und 159 g schweres Öl erhielt, fand bei dem ersteren:  $d_{15} 0,993$ ,  $\alpha_D + 5^\circ 42'$  und V. Z. 191. Gehalt an Methylantranilsäuremethylester 55,7 % (genau bestimmt nach der für Anthranilsäuremethylester ausgearbeiteten Methode mit Schwefelsäure und Äther, s. Bd. I, S. 561). Das schwere Öl hatte:  $d_{15} 1,033$ ,  $\alpha_D + 3^\circ 20'$ , V. Z. 238 und enthielt 67,65 % Methylantranilsäuremethylester. Beide Öle erstarrten im Kältegemisch. Aus dem bei der Destillation erhaltenen Wasser wurden noch 80 g eines Öls gewonnen, das über 80 % des Esters enthielt. Der Gehalt des Gesamtöls an Methylantranilsäuremethylester berechnete sich auf 65 %. Außerdem wurden in diesem Blättermöl noch geringe Mengen anderer Ester sowie eine nicht verseifbare, nikotinartig riechende Base gefunden.

**Zusammensetzung.** Wie E. Charabot<sup>4)</sup> gefunden hat, besteht das Mandarinenblättermöl hauptsächlich aus Methylantranil-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 88.

<sup>2)</sup> *Ibidem* April 1902, 81.

<sup>3)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils, Oktober 1910, 42.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 135 (1902), 580.

<sup>5)</sup> Chem. Zeitschr. 2 (1903), 497.

säuremethylester<sup>1)</sup>. Die Isolierung und der Nachweis des Esters erfolgte nach der von H. Walbaum bei seiner Untersuchung des Mandarinenöls angewandten Methode. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 19°. Durch die Elementaranalyse und die bei der Verseifung auftretende Säure vom Schmelzpunkt 179°, die alle Eigenschaften der Methylantranilsäure zeigte, wurde die Verbindung als Methylantranilsäuremethylester erkannt.

#### 430. Pompelmusöl.

Die als Pompelmus, Shaddock, Grape fruit oder Pumelo bekannte, bis 6 kg schwere Frucht von *Citrus decumana* L. enthält in ihrer Schale eine geringe Menge ätherisches Öl, das durch Auspressen oder Destillation gewonnen werden kann.

Ein aus Früchten, die aus Orlando in Florida stammten, gepreßtes Öl<sup>2)</sup> besaß einen außerordentlich angenehmen, an bittere Pomeranzen erinnernden Geruch, das spez. Gewicht  $d_{15^{\circ}} 0,860$  und das Drehungsvermögen  $\alpha_D + 94^{\circ} 30'$ .

Von dem Pompelmusbaum scheint es auf den Philippinen Varietäten zu geben, eine mit großen Blättern, die fast keine Öldrüsen enthalten, und eine mit kleinen Blättern, aus denen B. T. Brooks<sup>3)</sup> in einer Ausbeute von 1,7 % ein angenehm riechendes Öl destilliert hat von den Eigenschaften:  $d_{30^{\circ}} 0,8700$ ,  $\alpha_{D30^{\circ}} 22,90^{\circ} (+?)$ ,  $n_{D30^{\circ}} 1,4644$ , E. Z. 10, lösl. in 70 % igem Alkohol. Es enthält 25 % Dipenten (Smp. des Tetrabromids 120°), 15 % Linalool (gekennzeichnet durch den Siedepunkt und die Oxydation zu Citral) und 1 % eines mit Bisulfit reagierenden, nach Citral riechenden Aldehyds.

<sup>1)</sup> E. Charabot und G. Laloue (Compt. rend. 137 [1903], 996. — Bull. Soc. chim. III. 31 [1904], 195) haben die Entstehung des ätherischen Öls, insbesondere des Methylantranilsäuremethylesters, in den Blättern und Stielen des Mandarinenbaumes studiert. Es ergab sich, daß die Bildung des ätherischen Öls in den Blättern am lebhaftesten vor sich geht, solange sie noch jung sind, und zwar sind die Blätter reicher an Öl als die Stiele. In einem späteren Stadium vermindert sich in den Blättern der Gehalt an den außer dem Methylantranilsäureester darin vorhandenen Terpenverbindungen. Dagegen vermehrt sich der Gehalt an Terpenen in den Stielen. Es scheinen sich überhaupt während der Vegetation die in Wasser löslichen Bestandteile (Methylantranilsäureester) in den Blättern anzureichern, während das Gegenteil in den Stielen stattfindet.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 27.

<sup>3)</sup> Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 349.

**431. Orangenblüten- oder Neroliöl.**

Oleum florum Aurantii. — Essence de Nérolé. — Oil of Neroli.

**Herkunft und Gewinnung.** Orangenblütenöl wird aus den frischen Blüten der bitteren Orange, *Citrus Bigaradia* Risso (*C. Aurantium* L., subspec. *amara* L.), gewonnen und zwar hauptsächlich in Südfrankreich im Département des Alpes-Maritimes. Durch größere Anpflanzungen sind bemerkenswert zunächst die nahe der Küste gelegenen Orte: Cannes, Le Cannet, Vallauris und Golfe Jouan, sowie die mehr am Fuß der Seealpen gelagerten Ortschaften Biot, Cagnes, La Colle, La Gaude, Gattières, St. Jeannet, Vence, Tourettes, Gorges du Loup und Le Bar.

Die Haupternte der Blüten dauert von Anfang Mai bis in den Juni und bringt in guten Jahren 2,5 bis 3 Millionen kg. Weit geringere Mengen liefern die Herbstblüten<sup>1)</sup>, deren Ertrag sich beispielsweise 1909 auf 270 000 kg bezifferte. Die Blüten werden von Frauen, die auf Leitern stehen, gepflückt. Jede einzelne Blüte wird mit den Fingernägeln abgekniffen und dann auf die unter den Bäumen ausgebreiteten Tücher fallen gelassen. Nur ganz offene, vollkommen entwickelte Blüten dürfen gepflückt werden, dabei muß jedes Beschädigen der Knospen peinlich vermieden werden. Die Besitzer der Gärten haben sich, um angemessene Preise für ihre Blüten zu erzielen, vor einiger Zeit zu einem Syndikat (Société coopérative de production des propriétaires d'orangers des Alpes-Maritimes) zusammengeschlossen, das die nicht verkauften Blüten selbst verarbeitet. Die Preise der Blüten bewegen sich zwischen 0,5 bis 1,35 fr. für 1 kg. Die meisten Blüten werden destilliert und dabei nur das sich direkt in der Vorlage abscheidende Öl gewonnen. Das Wasser wird nicht kohobiert, sondern als Orangenblütenwasser (*Aqua florum Aurantii*; *aqua Naphae*) verkauft, und zwar wird von 1 kg Blüten 1 kg Wasser erhalten. Die so erzielte Ölausbeute schwankt zwischen 0,086 und 0,0148 %. Etwa ein Drittel des gesamten Öls geht ins Wasser. Bei der Destillation frischer Orangen-

<sup>1)</sup> Einzelheiten über Ausbeuten siehe Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 42; Oktober 1902, 58; Oktober 1903, 52. — P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 605 und 29 (1903), 992.

blüten, die zum Versand teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, erhielten Schimmel & Co.<sup>1)</sup> annähernd 0,1 % Öl.

Die in Südfrankreich gebräuchlichen Blasen haben einen Inhalt von 600 bis 800 Liter; in jede werden 300 bis 350 kg Blüten und 400 bis 450 Liter Wasser ( $1\frac{1}{3}$  der Blüten) getan. Die Destillation dauert  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden, anfangs mit  $\frac{1}{2}$ , später mit 1 Atmosphäre Überdruck, und zum Schluß geht man auf  $1\frac{3}{4}$  bis 2 Atmosphären<sup>2)</sup>.

Weitere Gewinnungsweisen des Riechstoffs der Orangenblüten sind die Maceration<sup>3)</sup>, die jedoch nur in geringem Umfang ausgeübt wird, und die Extraktion<sup>4)</sup> mit flüchtigen Lösungsmitteln, die in neuerer Zeit mehr aufkommt, da durch sie ein Produkt erzielt wird, das den Blumengeruch am besten wiedergibt. A. Hesse und O. Zeitschel<sup>5)</sup> haben Orangenblüten mit Petroläther extrahiert, das erhaltene Extrakt mit Alkohol verrieben und die alkoholische Lösung durch Ausfrieren von dem noch gelösten Pflanzenwachs getrennt. Das nach Verdampfen des Alkohols im Vakuum zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillationswasser mit Äther extrahiert. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Öl wurde dem durch Wasserdampfdestillation erhaltenen hinzugefügt. Auf diese Weise gewannen sie aus 1000 kg Orangenblüten 806 g ätherisches Orangenblüten-Extraktöl. (Die Konstanten dieses Öls siehe unter Eigenschaften.)

Die Extraktmenge, die man bei der Behandlung der Blüten mit Petroläther erhält, ist nach Versuchen von Roure-Bertrand Fils<sup>6)</sup> bei den Frühjahrsblüten größer als bei den Herbstblüten. Sie betrug 0,2272 % bei ersteren, gegen 0,1795 % bei letzteren.

Über die Bildung und Entwicklung des ätherischen Öls in den einzelnen Teilen des Orangenbaumes haben E. Charabot und G. Laloue<sup>7)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 26 und Oktober 1894, 40.

<sup>2)</sup> L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 134.

<sup>3)</sup> Vgl. Bd. I, S. 280.

<sup>4)</sup> Vgl. Bd. I, S. 261.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 512.

<sup>6)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 48. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 1101.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 138 (1904), 1229, 1513. — Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 884, 937.

Hesse und Zeitschel<sup>1)</sup> haben durch vergleichende Versuche ermittelt, welches von den in Betracht kommenden Verfahren das rationellste ist, um den Riechstoff der Orangenblüte zu gewinnen. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Destillation die ergiebigste Methode ist. Dann folgt die Extraktion, die aber nur die Hälfte, darauf die Maceration die nur  $\frac{1}{3}$  des durch Destillation gewonnenen Öls liefert. Ganz unrationell ist die Enflourage, durch die sogar nur  $\frac{1}{15}$  erhalten wird.

Der Einfluß des Wetters auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Öls ist von Jeancard und Satie<sup>2)</sup> sowie von J. Gras<sup>3)</sup> studiert worden.

Obwohl der bittere Orangenbaum besonders in den Mittelmeerländern weit verbreitet ist, werden seine Blüten außerhalb Südfrankreichs selten zur Destillation benutzt. Ab und zu kommen kleine Mengen spanischen Öls in den Handel, auch syrisches, italienisches und algerisches Öl ist gelegentlich einmal aufgetaucht. Derartige, sowie einige Öle andern Ursprungs sind unter „Eigenschaften“ aufgeführt worden.

**Eigenschaften.** Das Neroliöl des Handels, d. h. das bei gleichzeitiger Gewinnung von Orangenblütenwasser erhaltene Öl, ist eine gelbliche, am Licht braunrot werdende, schwach fluoreszierende Flüssigkeit von intensivem, höchst angenehmem Geruch nach Orangenblüten und bitterlichem, aromatischem Geschmack.  $d_{15^{\circ}}$  0,870 bis 0,881;  $\alpha_D + 1^{\circ} 30'$  bis  $+ 9^{\circ} 8'$ , in der Regel nicht über  $+ 7^{\circ} 4)$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,468 bis 1,474; S. Z. bis 1,8; E. Z.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 605; 25 (1901), 934; 29 (1903), 992.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1901, 42; Oktober 1905, 51.

<sup>4)</sup> Roure-Bertrand Fils (Berichte April 1910, 48) machen darauf aufmerksam, daß für Neroli-Extraktöle Linksdrehung charakteristisch ist, während durch Destillation der Orangenblüten mit Wasserdampf rechtsdrehende Öle erhalten werden. Dies Verfahren hat also eine Umkehrung der Drehungsrichtung zur Folge, wenigstens wenn man bei Atmosphärendruck arbeitet, denn bei einer unter vermindertem Druck vorgenommenen Wasserdampfdestillation erhielt die genannte Firma ebenfalls ein linksdrehendes Öl ( $\alpha_D - 2^{\circ} 30'$ ), das übrigens auch im Geruch den Extraktölen sehr ähnlich war. An einem auf dem gewöhnlichen Wege durch Destillation mit Wasserdampf hergestellten Öl aus im Herbst 1909 gepflückten Blüten wurde eine Rechtsdrehung von  $+ 9^{\circ} 8'$  festgestellt, die höchste bisher bei Neroliölen beobachtete Drehung.

19 bis 69; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 1,1 0/0. (Über die Ausführung der Bestimmung<sup>1)</sup> siehe Bd. I, S. 561.)

Löslich ist das Öl in 1 bis 2 Vol. 80 0/0 igen Alkohols. Bei weiterem Alkoholzusatz wird die Flüssigkeit trübe, und beim Stehen sammeln sich aus Paraffin bestehende Kristallflitterchen an der Oberfläche an. Die alkoholische Lösung des Neroliöls zeichnet sich durch eine prachtvoll violettblaue Fluoreszenz aus, die besonders schön sichtbar wird, wenn man etwas Alkohol auf das Öl schichtet. Bei starker Abkühlung wird das Öl durch Paraffinausscheidung undurchsichtig oder erstarrt unter Umständen sogar zu einer butterartigen Masse.

Um die Eigenschaften zweifellos echter Öle kennen zu lernen, wurden von der Firma Schimmel & Co.<sup>2)</sup> frische Orangenblüten, die zum Transport teils mit Salz, teils mit Seewasser konserviert waren, destilliert und dabei annähernd 0,1 0/0 Öl von den folgenden Konstanten erhalten:

Nr.	$d_{15^{\circ}}$	$\alpha_D$	V. Z.	Verhalten im Kältegemisch
1	0,887	inaktiv	41	Butterartig erstarrend.
2	0,881	—	36	Dickflüssig, jedoch nicht fest werdend.
3	0,876	$-0^{\circ} 52'$	21	
4	0,872	$-0^{\circ} 40'$	21	

Das Drehungsvermögen von Nr. 2 konnte wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt werden. Nr. 3 und 4 sind Destillate derselben Blütensendung. Nr. 4 besteht nur aus dem Öl, das sich bei der Destillation direkt in der Vorlage abschied.

Eigenschaften des Orangenblütenwasseröls. Das durch Aussalzen und Ausäthern des Orangenblütenwassers erhaltene Öl hat folgende Eigenschaften<sup>3)</sup>:  $d_{15^{\circ}}$  0,945 bis 0,968;  $\alpha_D + 1^{\circ} 47'$  bis  $+ 2^{\circ} 30'$ ; V. Z. 49 bis 100. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 11,6 bis 16 0/0.

<sup>1)</sup> G. Laloue (Bull. Soc. chim. IV. 7 [1910], 1101) schlägt vor, das Öl zur Schonung der übrigen Bestandteile statt mit 2 bis 3 Vol. mit 6 Vol. Äther zu verdünnen, die Fällung bei  $-4^{\circ}$  vorzunehmen und das Filtrat mit Eiswasser zu kühlen.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1891, 26 und Oktober 1894, 40.

<sup>3)</sup> Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 250, 258; 66 (1902), 506.

Eigenschaften des Extraktöls. Extrahiert man Orangenblüten mit Petroläther, destilliert das Öl aus dem Extrakt mit Wasserdampf ab, salzt und äthert das Destillationswasser aus und mischt das nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl mit dem bei der Destillation direkt in der Vorlage abgeschiedenen, so erhält man ein Misch- oder Gesamtöl von folgenden Eigenschaften<sup>1)</sup>:  $d_{15^{\circ}}$  0,889 bis 0,929,  $\alpha_D$   $-0^{\circ}48'$  bis  $-4^{\circ}6'$ , V. Z. 55 bis 118, Gehalt an Anthranilsäuremethylester 2,7 bis 15 %.

Eigenschaften des Enfleurageöls.  $d_{15^{\circ}}$  0,909;  $\alpha_D$   $+8^{\circ}34'$ ; V. Z. 58,2. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 5,2 %<sup>1)</sup>.

Eigenschaften des Pomadeöls.  $d_{15^{\circ}}$  0,913;  $\alpha_D$   $-5^{\circ}$ ; V. Z. 78,1; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 9,2 %<sup>2)</sup>.

Eigenschaften von nicht in Südfrankreich hergestellten Neroliölen. Obwohl nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch in andern Gegenden einwandfreie Neroliöle gewonnen werden könnten, so scheinen, wie aus den Eigenschaften der nachstehend aufgeführten Öle hervorgeht, tatsächlich Produkte, die mit den südfranzösischen in Wettbewerb treten könnten, noch kaum hergestellt zu sein. Dies ist wohl hauptsächlich auf die nicht genügende Sorgfalt bei der Auswahl des Destillationsmaterials zurückzuführen. Werden statt der ganz geöffneten Blüten Blütenknospen oder gar Zweige, Blätter und unreife Früchte mit verwendet, so erhält man Öle, die sich mehr oder weniger dem Petitgrainöl nähern.

Die folgenden Öle sind mit wenigen Ausnahmen im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Die hinter der Herkunftsbezeichnung eingeklammerte Zahl bezeichnet die Anzahl der untersuchten Öle.

#### SPANIEN (7).

$d_{15^{\circ}}$  0,870 bis 0,885;  $\alpha_D$   $+9^{\circ}30'$  bis  $+29^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,4705 bis 1,4720; S. Z. 0,7 bis 2,0; E. Z. 18 bis 47. Gehalt an Anthranilsäuremethylester 0,45 bis 0,5 %<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* 64 (1901), 250; 66 (1902), 513. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 54. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1910, 48. — G. Laloue, *Bull. Soc. chim.* IV. 7 (1910), 1101.

<sup>2)</sup> Hesse und Zeitschel, *loc. cit.* 64 (1901), 250.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 81.

## KALABRIEN UND SIZILIEN (11).

$d_{15^{\circ}}$  0,860 bis 0,924;  $\alpha_D + 2^{\circ} 54'$  bis  $+ 56^{\circ} 30'$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,468 bis 1,474; S. Z. 0,3 bis 1,0; E. Z. 6 bis 127. Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1 Bestimm.) 0,22 %.

## VENEZUELA (2).

$d_{15^{\circ}}$  0,884 bis 0,887;  $\alpha_D - 0^{\circ} 55'$  bis  $- 1^{\circ} 54'$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,463 bis 1,465; S. Z. 1,3 bis 1,9; E. Z. 96 bis 102.

## PARAGUAY (1).

$d_{15^{\circ}}$  0,9076;  $\alpha_D + 0^{\circ} 25'$ ; S. Z. 6,0; E. Z. 72,5.

## MAYOTTE (1).

$d_{15^{\circ}}$  0,8562;  $\alpha_D + 46^{\circ} 2'$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,4705; E. Z. 4,6.

## ALGERIEN.

$d_{15^{\circ}}$  0,8723 bis 0,8768;  $\alpha_D + 5^{\circ} 42'$  bis  $+ 6^{\circ} 6'$ ; V. Z. 72 bis 91<sup>1)</sup>.

## SYRIEN (1).

$d_{15^{\circ}}$  0,8758;  $\alpha_D + 1^{\circ} 6'$ ; V. Z. 51,5<sup>2)</sup>.

**Zusammensetzung.** Das Neroliöl bietet für den Riechstoffchemiker deshalb ein besonderes Interesse, weil bei ihm zum ersten Mal ein stickstoffhaltiger Körper von ganz hervorragendem Wohlgeruch in einem ätherischen Öl nachgewiesen worden ist. Der hohe Wert dieses für die feinere Parfümerie unentbehrlichen Öls hat in neuerer Zeit mehrfach zur wissenschaftlichen Untersuchung angeregt, als deren Ergebnis eine große Anzahl verschiedener Körper festgestellt worden sind. Die nachfolgende Zusammenstellung der Bestandteile bezieht sich auf das auf gewöhnliche Weise mit Wasserdampf gewonnene Neroliöl.

1- $\alpha$ -Pinen. (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123<sup>3)</sup>).

1-Camphen. Bei der Behandlung der Fraktion vom Sdp. 168 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure erhielten H. Walbaum und O. Hüthig<sup>3)</sup> Isoborneol, das aber statt bei 212°, schon bei 195°

<sup>1)</sup> A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 30 (1909), 484. Das Destillationsmaterial bestand größtenteils aus Blütenknospen. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 73.

<sup>2)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 26.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

schmolz. Auch A. Hesse und O. Zeitschel<sup>1)</sup> gelang es nicht, den Schmelzpunkt des durch den Phthalsäureester gereinigten Isoborneols über 200° hinauszubringen.

Dipenten ist in der von 175 bis 179° ( $\alpha_D - 1^\circ 6'$ ) siedenden Fraktion durch das Tetrabromid (Smp. 125°<sup>2)</sup>) nachgewiesen worden. Früher haben F. Tiemann und F. W. Semmler<sup>3)</sup> aus dem bei 75° (15 mm) siedenden Anteil ein bei 105° schmelzendes Tetrabromid erhalten und schlossen hieraus auf Limonen. Da sie die Drehung der Fraktion augenscheinlich nicht untersucht haben, so ist das zufällig bei 105° schmelzende Tetrabromid vielleicht unreines Dipententetrabromid gewesen. Will man diese Annahme nicht machen, so müßte das Neroliöl mit Pomeranzenöl verfälscht gewesen sein, da reines Öl nur schwachdrehende Fraktionen liefert, aus denen nicht ohne weiteres Limonentetrabromid zu gewinnen ist.

Decylaldehyd. Aus den von 70 bis 82° (7 bis 8 mm) siedenden Anteilen wurde beim Schütteln mit Bisulfit eine feste Verbindung erhalten, die, mit Alkalicarbonat zersetzt, den Geruch nach Decylaldehyd entwickelte<sup>4)</sup>. Derivate konnten nicht dargestellt werden, weshalb der Beweis für die Anwesenheit dieses Körpers streng genommen noch nicht erbracht ist; wahrscheinlich ist sie schon deshalb, weil der Aldehyd in dem nahe verwandten Pomeranzenöl vorkommt.

l-Linalool ist zuerst von Tiemann und Semmler<sup>5)</sup> in dem Öl aufgefunden. Scharf nachgewiesen wurde der Alkohol durch Walbaum und Hüthig<sup>4)</sup> durch die Darstellung seines bei 65° schmelzenden Phenylurethans. Nach Hesse und Zeitschel<sup>6)</sup> enthält das Öl gegen 30% linalool, das zum Teil an Säuren gebunden ist.

l-Linalylacetat. Die von 97 bis 104° (15 mm) siedende Fraktion ( $d_{20} 0,8972$ ) besteht nach Tiemann und Semmler<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 481 bis 516.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 2711, Anm.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 853.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245 bis 260.

aus Linalylacetat. Sie wurde beim Kochen mit Kali in Essigsäure und Linalool gespalten. Der Nachweis dieses Esters ist später von Hesse und Zeitschel<sup>1)</sup> nochmals geführt worden, weil sie annahmen, daß das von Tiemann und Semmler untersuchte Öl stark mit Petitgrainöl verfälscht gewesen sei, eine Annahme, die aber, wie Walbaum und Hüthig eingehend begründeten, nicht zutreffend ist.

Phenyläthylalkohol. Der zuerst von Hesse und Zeitschel<sup>1)</sup> im Orangenblütenwasseröl aufgefundene Phenyläthylalkohol ist von Walbaum und Hüthig auch im Neroliöl selbst nachgewiesen (Oxydation zu Phenylelessigsäure) worden.

$\alpha$ -Terpineol. (Smp. über 33°, Terpinylphenylurethan, Smp. 112°)<sup>2)</sup> <sup>3)</sup>.

Nerol. Dieser bis dahin unbekannte Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  ist von Hesse und Zeitschel<sup>3)</sup> im Neroliöl entdeckt worden. Er siedet etwas niedriger als Geraniol, verbindet sich aber nicht mit Chlorcalcium und kann deshalb auf diese Weise von ihm getrennt werden. Sein Diphenylurethan schmilzt nicht, wie Hesse und Zeitschel angeben, bei 73 bis 75°, sondern schon bei 52 bis 53°. Nerol ist in dem Öl frei und als Acetat enthalten. Über seine Eigenschaften siehe Bd. I, S. 379.

Geraniol ist zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl aufgefunden, aber erst von Hesse und Zeitschel durch die Oxydation zu Citral (Citrylidencyanessigsäure, Smp. 122°) endgültig nachgewiesen worden.

Jasmon. Die Anwesenheit dieses, ursprünglich von A. Hesse<sup>4)</sup> im Jasminöl entdeckten Ketons im Neroliöl ist wahrscheinlich, denn aus der entsprechenden Fraktion wurde ein von 200 bis 204° schmelzendes Semicarbazon erhalten<sup>5)</sup>.

Nerolidol. Die hochsiedenden Anteile enthalten, wie Hesse und Zeitschel gefunden haben, einen bis dahin unbekanntes Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$ , das Nerolidol (Vgl. Bd. I, S. 416). Er ist identisch mit Peruvial und durch ein bei 37 bis 38°

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 245 bis 260.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 481 bis 516.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 2619.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 56.

schmelzendes Phenylurethan gekennzeichnet, das sich aber erst nach mehrwöchigem Stehen mit Phenylisocyanat bildet<sup>1)</sup>.

Farnesol, das noch höher als Nerolidol siedet, wurde aus dem Neroliöl von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> durch Behandeln der oberhalb 127° (4 bis 5 mm) überdestillierenden Fraktion mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid isoliert und durch seine Konstanten sowie durch Überführung in Farnesal (Semicarbazon, Smp. 127 bis 132°, statt 133 bis 135°)<sup>2)</sup> gekennzeichnet.

Paraffin. Das Stearopten des Orangenblütenöls, auch Nerolicampher oder Aurade genannt, wurde zuerst von Boullay<sup>3)</sup> aufgefunden. Es ist eins der in fast allen Blütenölen vorkommenden Paraffine und im reinen Zustand vollkommen geruch- und geschmacklos. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55°<sup>4)</sup>.

Säuren. Von Säuren enthält das Neroliöl außer der schon mehrfach erwähnten Essigsäure Phenylessigsäure<sup>5)</sup> 6), die in größeren Mengen im Wasseröl vorkommt, Benzoesäure<sup>6)</sup> sowie Spuren von Palmitinsäure<sup>5)</sup>. Alle diese Säuren sind ursprünglich wohl als Ester der Alkohole vorhanden.

Phenole sind ebenfalls in Spuren anwesend<sup>5)</sup>.

Anthranilsäuremethylester. Die wichtigste Rolle bei der Bildung des Orangenblütenaromas spielt der in geringer Menge in dem Öl vorkommende Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1894 im Laboratorium von Schimmel & Co. darin aufgefunden worden ist<sup>7)</sup>. Durch die Gegenwart dieses Körpers wird die Fluorescenz des Öls bedingt.

Anthranilsäuremethylester  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3$  siedet unter 14 mm Druck bei 132°, schmilzt bei 25° und hat bei 15°, im überschmolzenen Zustand, das spez. Gewicht 1,168. Der Ge-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 71.

<sup>2)</sup> Vgl. M. Kerschbaum, Berl. Berichte 46 (1913), 1732.

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm. 14 (1828), 497. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 19, I. (1829), 227.

<sup>4)</sup> Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. II. Aufl. London 1879, p. 127. — E. u. H. Erdmann, Berl. Berichte 32 (1899), 1214, Anm.

<sup>5)</sup> Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1912), 481 bis 516.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60 bis 63. — Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1903), 315 bis 325.

<sup>7)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 35. — H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 59 (1899), 350.

rich ist im unverdünnten Zustand unangenehm und erinnert erst in großer Verdünnung an den Duft der Orangenblüte.

Mehrere Wochen später als der Bericht von Schimmel & Co. und die Arbeit von Walbaum erschien eine Veröffentlichung, in der E. und H. Erdmann<sup>1)</sup> die wissenschaftliche Priorität der Entdeckung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl für sich in Anspruch nahmen.

Auf eine Zurückweisung von H. Walbaum<sup>2)</sup> kamen dann E. und H. Erdmann<sup>3)</sup> aufs neue auf diesen Gegenstand zurück und suchten ihre wissenschaftliche Priorität durch eine Patentanmeldung, E. 5958, in welcher das Vorkommen des Anthranilsäureesters im Neroliöl ohne jeden analytischen Beleg erwähnt wird, zu beweisen. Diese Patentschrift ist nun aber erst am 5. Juli 1900, mithin 15 Monate später als die erste Publikation von H. Walbaum veröffentlicht worden. Es ist also die Arbeit von H. Walbaum früher in die Öffentlichkeit gebracht worden, als sämtliche Mitteilungen der Herren Erdmann über diesen Gegenstand.

Indol, ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des Öls, ist zuerst von P. Engels<sup>4)</sup> in der Nerolipomade, später von Hesse und Zeitschel in dem Öl selbst gefunden worden.

Pyrrrol und Pyrrolderivate, die H. und E. Erdmann<sup>5)</sup> im Neroliöl angetroffen haben, scheinen nach Schimmel & Co.<sup>6)</sup> und nach Hesse und Zeitschel in echten, unverfälschten Neroli-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 1213.

<sup>2)</sup> *Ibidem* 32 (1899), 1512.

<sup>3)</sup> *Ibidem* 33 (1900), 2061. In einer Fußnote machen E. u. H. Erdmann mir den Vorwurf, daß ich in der I. Auflage dieses Buches ihre Abhandlung über das Neroliöl „einfach totgeschwiegen“ hätte. Die von mir angeblich totgeschwiegene Abhandlung ist in dem am 15. Mai 1899 ausgegebenen Heft der Berl. Berichte erschienen. Die letzte Korrektur des Bogens 40 der vorigen Auflage war bereits am 4. Mai 1899 von mir der Druckerei übergeben worden und der Reindruck des Bogens war am 14. Mai fertiggestellt. Es war mir deshalb unmöglich, die einige Tage später zu meiner Kenntnis gekommene Arbeit zu berücksichtigen, was ich lebhaft bedauerte, denn ich hätte sonst Gelegenheit gehabt, schon damals die unberechtigten Erdmannschen Prioritätsansprüche zurückzuweisen.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 504.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 1217.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 60.

ölen nicht vorzukommen. Wahrscheinlich ist das Eintreten der Pyrrolreaktion (kirschrote Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspens durch die Dämpfe der zuerst überdestillierenden Ölanteile) auf eine Verfälschung mit Petitgrainöl zurückzuführen.

Am Schluß ihrer II. Abhandlung über das Neroliöl geben Hesse und Zeitschel eine Zusammenstellung der Bestandteile des Öls unter Angabe der ungefähren Mengenverhältnisse. Sie sei in etwas abgeänderter Form, die auch die neuern Untersuchungen berücksichtigt, hier wiedergegeben.

## Zusammensetzung des Neroliöls.

Bestandteile.		Ungefähre Menge in %.
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen . . . . .	35 %
	2. Camphen . . . . .	
	3. Dipenten . . . . .	
	4. Paraffin C <sub>27</sub> . . . . .	
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool . . . . .	30 %
	6. l-Linalylacetat . . . . .	7 %
	7. d-Terpineol . . . . .	2 %
	8. u. 9. Geraniol + Nerol . . . . .	4 %
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat . . . . .	4 %
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol . . . . .	6 %
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester . . . . .	0,6 %
	14. Indol . . . . .	unter 0,1 %
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure . . . . .	—
	16. Palmitinsäure . . . . .	—
Sonstige Bestandteile, harzige Produkte und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylelessigsäure und Benzoesäure, Jasmon und Farnesol . . . . .	11,2 %

Im Orangenblütenwasseröl finden sich auch alle die erwähnten Verbindungen, nur in einem andern Verhältnis. Die in Wasser leichter löslichen Anteile, die Alkohole und der Anthranilsäuremethylester sind im Wasseröl in einem höheren Prozentsatz enthalten als im Neroliöl; die schwerer löslichen, wie die Terpenalkoholester, treten hingegen im Wasseröl bedeutend zurück. Vielleicht enthält letzteres auch Phenylelessigsäure-nitril sowie eine stickstoffhaltige Substanz vom Smp. 159°<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Hesse und Zeitschel, *loc. cit.*

Das Orangenblütenextraktöl enthält nach Schimmel & Co.<sup>1)</sup> außer den im destillierten Öl gefundenen Körpern: Spuren von Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214°), eine stark nikotinartig riechende, basische Substanz, die oberhalb 110° (6 mm) siedet und einen stickstoffhaltigen Körper, der beim Verseifen des Öls in Ammoniak und Phenyllessigsäure zerfällt, und der mit großer Wahrscheinlichkeit als Phenyllessigsäurenitril anzusprechen ist. Auch die von Hesse und Zeitschel im Wasseröl angetroffene Stickstoff enthaltende Substanz vom Smp. 159° ist aus dem Extraktöl gewonnen worden. Endlich ist darin auch ein jasminartig riechendes Keton, wahrscheinlich Jasmon (Semicarbazon, Smp. 204 bis 205°), enthalten.

**Prüfung.** Die häufigsten und gefährlichsten Verfälschungsmittel sind Bergamottöl und Petitgrainöl. Da diese als Hauptbestandteile dieselben Körper wie das Neroliöl — Linalool und Linalylacetat — enthalten, so ist der Nachweis kleiner Mengen nicht möglich. Größere Zusätze bewirken die Erhöhung des spez. Gewichts und des Estergehalts, der beim reinen Neroliöl 7 bis 24 % (V. Z. 20 bis 69), bei Bergamottöl 34 bis 45 (V. Z. 97 bis 130), bei Petitgrainöl 37 bis 57 % (V. Z. 106 bis 163) beträgt. Orangenblütenöle, die bei der Verseifung eine höhere Verseifungszahl als 70 aufweisen, sind daher als verdächtig zurückzuweisen.

Nicht selten werden aber auch Gemische von mehr oder weniger verseiftem Petitgrainöl, Bergamottöl und Pomeranzenöl direkt dem Blütenmaterial vor der Destillation zugefügt. In diesem Fall würde der Nachweis von Limonen als ein Beweis für die Fälschung anzusehen sein.

Man hat die Eigenschaft des Neroliöls, im Kältegemisch Paraffin abzuscheiden, zu seiner Prüfung verwertet, was nicht ohne Berechtigung ist, da Zusätze paraffinfreier Öle den relativen Paraffingehalt soweit vermindern können, daß eine Ausscheidung im Kältegemisch nicht mehr stattfindet. Hierbei ist nur zu berücksichtigen, daß auch unverfälschte Öle unter Umständen arm an Paraffin sein können. Wenn nämlich zur Zeit der Ernte ein großes Blütenmaterial schnell zu bewältigen ist, so kommt es vor, daß die Destillation nicht bis zur vollständigen Erschöpfung

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 52.

getrieben wird und daß von dem schwerflüchtigen Paraffin weniger als sonst in das Öl gelangt. Im übrigen ist man bei der Prüfung auf die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften mit denen guter Öle, besonders aber auch auf die Nase angewiesen.

#### 432. Süßes Orangenblütenöl.

Oleum Aurantii florum dulce. — Essence de Néroli Portugal. —  
Oil of Neroli Portugal.

**Herkunft.** Süßes Orangenblütenöl, Néroli Portugal oder süßes Pomeranzenblütenöl, d. h. aus den Blüten der süßen Pomeranze destilliertes Öl, kommt im reinen Zustande kaum in den Handel. Die unter den obigen Bezeichnungen verkaufte Ware ist fast stets ein Gemisch verschiedener Aurantiaceenöle.

**Eigenschaften.** Für eine wissenschaftliche Untersuchung ist von E. Theulier<sup>1)</sup> ein Öl in Südfrankreich dargestellt worden. Das durch einfache Destillation ohne Kohobation gewonnene Öl war von dunkelgelber Farbe und einem nicht an den des gewöhnlichen Neroliöls erinnernden Geruch. Das spezifische Gewicht bei 23° war 0,860, die optische Drehung +29° 30', der Estergehalt betrug 6,35%. Mit 90%igem Alkohol gab das Öl eine seidenartige Trübung; in der Kälte schied es ein Paraffin vom Schmelzpunkt 55° aus.

Ein der Firma Schimmel & Co.<sup>2)</sup> aus Südfrankreich übersandtes Öl verhielt sich folgendermaßen:  $d_{15} 0,8686$ ,  $\alpha_D +45^\circ 16'$ ,  $n_{D20} 1,47352$ , S. Z. 1,8, E. Z. 16,7, löslich in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols, von 5 Vol. ab trat Opalescenz ein.

Ein in Deutschland aus frischen Blüten der spanischen süßen Orange, *Citrus Aurantium* Risso, destilliertes Öl<sup>3)</sup> hatte ganz andre Eigenschaften. Der Transport der zur Destillation verwandten Blüten war in eisernen Fässern, aus denen nach der Füllung die Luft ausgepumpt worden war, bewerkstelligt worden. Erhalten wurde 0,154% Öl vom spez. Gewicht 0,893 bei 15° und dem Drehungswinkel  $\alpha_D +16^\circ 8'$ .

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 278.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 81.

<sup>3)</sup> *Ibidem* Oktober 1889, 38.

Ein direkt in Spanien gewonnenes Öl<sup>1)</sup> verhielt sich wie folgt:  $d_{15^{\circ}}$  0,8571,  $\alpha_D + 42^{\circ} 47'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,47274, S. Z. 1,6, E. Z. 6,8. Nicht löslich in 80 %igem, leicht löslich in 90 %igem Alkohol unter Fluorescenz und minimaler Paraffinabscheidung.

Ein ebenfalls von Schimmel & Co. untersuchtes Öl derselben Herkunft hatte folgende Kennzahlen:  $d_{15^{\circ}}$  0,8746,  $\alpha_D + 43^{\circ} 22'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,47450, S. Z. 3,7, E. Z. 16,7, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols, von 2,5 Vol. ab Opalescenz.

Die Eigenschaften eines algerischen Öls führt A. Chapus<sup>2)</sup> auf.  $d_{15^{\circ}}$  0,8731;  $\alpha_D + 26^{\circ} 15'$ ; Estergehalt (berechnet als Linalylacetat) 34,18 %.

**Zusammensetzung.** Das von Theulier<sup>3)</sup> untersuchte Öl destillierte zwischen 160 und 233° und schien in erheblicher Menge höher siedende Terpene zu enthalten. Es gelang der Nachweis von d-Camphen durch das daraus gebildete Isoborneol vom Schmelzpunkt 212°, von d-Limonen durch das bei 105° schmelzende Limonentetrabromid, von d-Linalool durch die bei 198,5° schmelzende Döbnersche Verbindung des Citrals, das durch Oxydation der für Linalool in Betracht kommenden Fraktion erhalten wurde. Die oberhalb Linalool siedenden Anteile des Öls wurden nicht untersucht. Anthranilsäuremethylester enthielt das Öl nicht. Dieser Ester ist jedoch in einem spanischen Öl, und zwar zu 0,3 % gefunden und durch seine Benzoylverbindung (Smp. 100 bis 102°) sowie durch die Pikrinsäureverbindung (Smp. 105 bis 106°) gekennzeichnet worden<sup>4)</sup>.

### 433. Süßes Orangenblätteröl.

Zwei in Südfrankreich aus Blättern des süßen Orangenbaums destillierte Öle (Petitgrain Portugal) hatten folgende Eigenschaften<sup>4)</sup>:  $d_{15^{\circ}}$  0,8602 und 0,8584,  $\alpha_D + 56^{\circ} 46'$  und  $+ 53^{\circ} 52'$ .

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 81.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. et Chim. VI. 30 (1909), 484.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 278.

<sup>4)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1904, 35 und Oktober 1910, 42.

Bei einem algerischen Öl wurde festgestellt<sup>1)</sup>:  $d_{15}^{\circ}$  0,8705,  $\alpha_D + 21^{\circ} 33'$ , Estergehalt (als Linalylacetat) 21,6 0/0. Das Öl enthält<sup>2)</sup> d-Camphen (Isoborneol, Smp. 212°) Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Linalool (?), Citral (etwa 4 0/0; Naphthocinchoninsäure, Smp. 197°) und Geraniol (ca. 12 0/0; Chlorcalciumverbindung).

#### 434. Petitgrainöl.

Oleum Petitgrain. — Essence de Petitgrain. — Oil of Petitgrain.

**Herkunft und Gewinnung.** Petitgrainöl wird aus den Blättern und Zweigen der bitteren Pomeranze, *Citrus Bigaradia* Risso, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Manchmal werden auch die an den Zweigen hängenden Früchte mitdestilliert. Früher wurde das Öl hauptsächlich in Südfrankreich hergestellt. In Paraguay ist die Destillation des Öls von dem französischen Botaniker Balanza, der im Jahre 1873 dorthin kam, eingerichtet worden. Die anfangs geringe Qualität der dort erzeugten Ware verbesserte sich im Laufe der Jahre so sehr, daß jetzt das südamerikanische Öl wegen seiner größeren Zuverlässigkeit und Gleichmäßigkeit allgemein dem oft verfälschten französischen vorgezogen wird.

In Südfrankreich werden hauptsächlich die bei dem Beschneiden der bitteren Orangenbäume abfallenden Blätter und Zweige destilliert<sup>3)</sup>.

Nach den aus Paraguay vorliegenden Berichten wird dort Raubbau der schlimmsten Art getrieben, der bereits zu einer vollständigen Vernichtung der „*Manchones*“, wie das aus Orangenbäumen bestehende Unterholz genannt wird, auf weiten Strecken geführt hat<sup>4)</sup>. R. von Fischer-Treuenfeld schreibt darüber in seinem Werke „Paraguay in Wort und Bild“<sup>5)</sup>:

„Obwohl wildwachsende Orangenwälder noch zahlreich vorhanden sind, so liegen sie heute bereits infolge des vernichtenden

<sup>1)</sup> A. Chapus, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 30 (1909), 484.

<sup>2)</sup> G. Litterer, Bull. Soc. chim. III. 33 (1905), 1079.

<sup>3)</sup> L. Mazuyer, Americ. Perfumer 4 (1909), 106, 127.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 48.

<sup>5)</sup> II. Aufl. Berlin 1906, S. 187.

Erntesystems entfernt von bewohnten Orten. Es wird während des ganzen Jahres geerntet, hauptsächlich aber von Oktober bis April. Die Bäume werden etwa 5 cm über der Erde abgehauen und die Blätter und jungen Früchte zusammen an Ort und Stelle destilliert, wobei das Holz zum Heizen der Apparate dient. Indolenz und Vandalismus haben so zur Vernichtung ausgedehnter Orangenwälder geführt; neuerdings sind die Behörden bemüht, das Fällen der Bäume zu verhindern und die Ernten gesetzlich zu regeln. Die Preise der Essenzen sind daher gestiegen und es wird immer schwerer, das Produkt zu beschaffen“.

Die Anzahl der Petitgrainöl erzeugenden Betriebe wurde i. J. 1909 auf 30 geschätzt<sup>1)</sup>, und zwar waren es 20 in Jaguaron<sup>2)</sup>, 4 in Ita, 3 in San José de la Cordillera, 1 in Itacuruby und 2 in Nemby, die zusammen ungefähr 2600 bis 3000 kg monatlich oder etwa 36 000 kg jährlich liefern konnten. Der Markt für Petitgrainöl ist Asuncion.

Die Fabriken sind einfach eingerichtet; durch die Orangenpflanzungen fließt ein Bach, und in einer mit Palmenblättern bedeckten Hütte steht ein Ofen, der mit Holz geheizt wird. Der Destillationsapparat besteht aus einem Dampfkessel, in dem der Druck eine Atmosphäre nicht übersteigt, und aus einer großen Blase für das Pflanzenmaterial. Die Dämpfe passieren ein schlangenförmig gewundenes Kühlrohr, das vom oberen Teil des Behälters ausgeht; das Destillat wird in Florentiner Flaschen aufgefangen. Eine Destillation dauert 36 Stunden; die Ausbeute beträgt 0,33 bis 0,4 %<sup>3)</sup>, die Tagesproduktion 3 bis 4 l Öl, das für den Transport in speziell dazu angefertigte 2 bis 3 kg fassende Blechbüchsen eingefüllt wird, die sofort zugelötet werden.

Über die Ausfuhr von Petitgrainöl aus Paraguay finden wir folgende Zahlenangaben:

---

<sup>1)</sup> Le Messenger de Sao Paolo vom 9. 7. 1909; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 84.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Chemist and Druggist 51 (1897), 110.

<sup>3)</sup> E. Charabot u. L. Pillet (Bull. Soc. chim. III. 19 [1898], 853; 21 [1899], 74) berichten über bedeutend geringere Ausbeuten; sie erhielten nur 0,133 bis 0,184 %.

1899 <sup>1)</sup>	1900 <sup>1)</sup>	1901 <sup>1)</sup>	1902 <sup>1)</sup>	1903 <sup>1)</sup>
6 106 kg	9 545 kg	17 834 kg	19 436 kg	25 176 kg
Wert: <i>M</i> 48 848.— <i>M</i> 76 360.— <i>M</i> 107 000.— <i>M</i> 116 616.— <i>M</i> 146 531.—				
1906 <sup>2)</sup>	1907 <sup>2)</sup>	1908 <sup>2)</sup>	1909 <sup>2)</sup>	
9 698 kg	10 872 kg	30 274 kg	31 000 kg	

**Eigenschaften.** Der Geruch des Paraguay-Petitgrainöls ist dem des Neroliöls ähnlich, jedoch viel weniger fein, der Geschmack aromatisch und etwas bitter, die Farbe gelblich.  $d_{15^{\circ}}$  0,886 bis 0,900;  $\alpha_D + 5$  bis  $-2^{\circ} 45'$ ;  $n_{D20^{\circ}}$  1,459 bis 1,464; S. Z. bis 2; E. Z. 106 bis 163 = 37 bis 57 % Linalylacetat. Löslich in 1 bis 1,5 Vol. u. m. 80 % igen Alkohols; die verdünnte Lösung bisweilen opalisierend. Die meisten Öle lösen sich auch schon in 2 bis 4 Vol. 70 % igen Alkohols, oft allerdings mit Opalescenz bis Trübung.

Bei geringerem spezifischem Gewicht und stärkerer Rechtsdrehung sind die Öle meist ärmer an Linalylacetat und dann minderwertig<sup>1)</sup>, doch sind auch wiederholt Öle vorgekommen, die trotz der erwähnten Abweichungen normalen Estergehalt aufwiesen. Es wurde bei einem Gehalt von 37 bis 46 % Linalylacetat beobachtet:  $d_{15^{\circ}}$  bis herab zu 0,883 und  $\alpha_D + 5^{\circ} 10'$  bis  $+ 11^{\circ} 3'$ . In vereinzelt Fällen wichen diese Öle lediglich durch stärkere Rechtsdrehung von der Norm ab (z. B.  $d_{15^{\circ}}$  0,8907;  $\alpha_D + 7^{\circ} 48'$ ; 39,7 % Ester; trübe löslich in ca. 5 Vol. u. m. 70 % igen Alkohols, löslich in 1 Vol. u. m. 80 % igen Alkohols). Wahrscheinlich hängen diese Abweichungen in erster Linie mit der Auswahl des Destillationsmaterials zusammen, obwohl auch ungünstige Witterungsverhältnisse dafür verantwortlich gemacht werden.

Acht verschiedene, aus Blättern der bitteren Orange von E. Charabot und L. Pillet<sup>2)</sup> in Cannes destillierte Petitgrainöle hatten folgende Eigenschaften:  $d_{15^{\circ}}$  0,8910 bis 0,8937,  $\alpha_D - 4^{\circ} 45'$  bis  $-6^{\circ} 15'$ . Löslich in 1 Vol. 80 % igen Alkohols. Der Estergehalt schwankte von 51,5 bis 69,6 %.

<sup>1)</sup> v. Fischer-Treuenfeld *loc. cit.* S. 304.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 90.

<sup>3)</sup> *Ibidem* Oktober 1910, 74.

<sup>4)</sup> *Ibidem* Oktober 1910, 75.

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 853; 21 (1899), 74.

Roure-Bertrand Fils<sup>1)</sup> fanden bei einem selbstdestillierten Öl:  $d_{15}^{\circ}$  0,8980,  $\alpha_D$   $-4^{\circ} 20'$ , V. Z. 161,4, E. Z. nach Actlg. 203,0, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Eigenschaften von Petitgrainölen verschiedener Herkunft.

Herkunftsland	$d_{15}^{\circ}$	$\alpha_D$	S. Z.	E. Z.	% Ester
Kalabrien . . . . .	0,8746	+ 18°	0,5	75,4	26,3
Spanien . . . . .	0,8849	+ 8° 25'	—	81,7	28,6
Komoren . . . . .	0,8664	+ 42° 45'	1,8	31,0	10,9
Jamaica <sup>2)</sup> . . . . .	0,8846	- 6° 30'	—	82,0	28,7
Westindien . . . . .	0,8531	+ 43° 36'	1,2	6,1	2,1
Südamerika <sup>3)</sup> . . . . .	0,887	+ 2°	—	—	36,5
Syrien <sup>4)</sup> . . . . .	0,8857	- 3° 24'	—	—	27,1

Der Einfluß der Witterung auf die Bildung und Zusammensetzung des Petitgrainöls ist von Jeancard und Satie<sup>5)</sup> für die Jahre 1901 bis 1903 untersucht worden.

**Zusammensetzung.** Pyrrol und Furfurol. Die Dämpfe des bei der Destillation zuerst übergehenden Ölanteils färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot<sup>6)</sup>, eine Reaktion, die auf Pyrrolverbindungen schließen läßt<sup>7)</sup>. Außerdem enthalten die niedrigst siedenden Anteile Furfurol (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin<sup>7)</sup>).

<sup>1)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1910, 42.

<sup>2)</sup> Es ist dies augenscheinlich dasselbe Öl, über das das Imperial Institute in London (Bull. Imp. Inst. 11 [1913], 437) berichtet und das die Konstanten zeigte:  $d_{15}^{\circ}$  0,8884,  $\alpha_D$   $-6^{\circ} 45'$ , löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Es enthielt 31,6 % freie und 55,65 % veresterte Alkohole. Schimmel & Co. (Bericht April 1914, 78) äußern sich über das Öl folgendermaßen: „Bemerkenswert ist die verhältnismäßig starke Linksdrehung, denn bei der größtenteils aus Paraguay stammenden Handelsware liegt die Drehung zwischen  $+5^{\circ}$  und  $-2^{\circ} 43'$ . Vielleicht hängt das damit zusammen, daß das Destillationsmaterial hauptsächlich aus Blättern bestand, wenigstens haben vor Jahren von Charabot und Pillet (Bull. Soc. chim. III. 21 [1899], 74) ausgeführte Versuche gezeigt, daß man aus Blättern der bitteren Orange stärker linksdrehende Öle erhält.“

<sup>3)</sup> J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharmaceutical Journ. 72 (1904), 217.

<sup>4)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 26.

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 1089.

<sup>6)</sup> H. u. E. Erdmann, Berl. Berichte 32 (1899), 1217.

<sup>7)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 66.

Camphen. Beim Behandeln der Fraktion 160 bis 170° mit Eisessig-Schwefelsäure trat der Geruch nach Isoborneol auf; Kristalle dieser Verbindung konnten nicht erhalten werden<sup>1)</sup>.

$\beta$ -Pinen. Die Fraktion vom Sdp. 167 bis 170° ( $d_{15} 0,8474$ ;  $\alpha_D -7^\circ 10'$ ), mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, lieferte in guter Ausbeute das in glänzenden Blättchen kristallisierende Natriumsalz der Nopinsäure, aus dem durch Zerlegen mit Schwefelsäure die Nopinsäure vom Smp. 126 bis 127° gewonnen wurde. Zum weitem Nachweis diente die Darstellung des Nopinons aus der Nopinsäure, das sich mit Benzaldehyd leicht zu der Benzylidenverbindung  $C_9H_{12}O:CHC_6H_5$  vom Smp. 107° kondensieren ließ<sup>2)</sup>.

Dipenten und Limonen. Walbaum und Hüthig<sup>1)</sup> wiesen Dipenten durch das Tetrabromid (Smp. 125°) nach, während nach F. Tiemann und F. W. Semmler<sup>2)</sup> Limonen in dem Öl enthalten ist. E. Charabot und L. Pillet<sup>4)</sup> haben gefunden, daß das nur aus Blättern und Zweigen destillierte Petitgrainöl kein Limonen enthält, daß also das manchmal anwesende d-Limonen von den mitverarbeiteten kleinen Früchten herrührt.

l-Linalool, das sowohl frei als auch als Ester vorhanden ist, wurde zuerst von Tiemann und Semmler in dem Öl nachgewiesen. Dieser Befund ist später von Walbaum und Hüthig durch Darstellung des bis dahin unbekanntes, bei 65° schmelzenden Phenylurethans des Linalools bestätigt worden.

d- $\alpha$ -Terpineol. (Smp. 34°; Phenylurethan, Smp. 112°)<sup>1)</sup>.

Nerol. H. von Soden und O. Zeitschel<sup>3)</sup> fanden im Petitgrainöl etwa 2% dieses Alkohols.

Geraniol ist frei und als Acetat zugegen<sup>6)</sup>. (Diphenylurethan, Smp. 82°; Analyse des Silbersalzes der Säure)<sup>1)</sup>.

Die höchst siedenden Anteile des Petitgrainöls enthalten nicht näher untersuchte Sesquiterpene<sup>3)</sup>. Die blaue Fluoreszenz

<sup>1)</sup> H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 67 (1902), 321. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 65.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 77.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 25 (1892), 1186.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 74.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 36 (1903), 265. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 58.

<sup>6)</sup> J. Passy, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 519.

des Öls rührt höchstwahrscheinlich von Anthranilsäuremethyl-ester her<sup>1)</sup>. Durch Ausschütteln der um 200° siedenden Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure erhielten Walbaum und Hüthig Spuren eines stark basisch riechenden, wahrscheinlich den charakteristischen Petitgraingeruch bedingenden Öls.

**Verfälschung und Prüfung.** Petitgrainöl wird mit Pomeranzenöl, Citronenöl und Terpentinöl<sup>2)</sup> verfälscht. Diese Zusätze sind leicht zu erkennen durch die Erniedrigung des spez. Gewichts, Verminderung der Verseifungszahl und der Löslichkeit, und endlich durch die Veränderung des Drehungsvermögens.

Von andern, schwieriger zu entdeckenden Verfälschungen sind beobachtet worden solche mit Äthyltartrat<sup>3)</sup>, Ölsäure<sup>3)</sup> sowie mit Terpinylacetat<sup>4)</sup>.

#### 435. Öl aus unreifen Pomeranzen.

H. Haensel<sup>5)</sup> erhielt aus unreifen, bitteren sizilianischen Pomeranzen bei der Destillation 0,712 % ( $\alpha_D$ , ca. + 49°) und aus spanischen 0,372 % ( $\alpha_D$ , ca. + 58°) Öl. Das Öl enthält ziemliche Mengen einer Pyrrolverbindung, sodaß sich, auch ohne Fraktionierung, ein in die Dämpfe getauchter, mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan blaurot färbt<sup>6)</sup>. Der Hauptbestandteil des Öls ist Limonen<sup>5)</sup>.

#### 436. Öl von *Citrus hystrix*.

##### ÖL DER FRUCHTSCHALEN.

Ein in Buitenzorg aus den Fruchtschalen der „*Djeroek poeroet*“ (*Citrus Hystrix* DC.; *C. Papedia* Miq.) in einer Ausbeute von 4 % destilliertes Öl zeigte die Eigenschaften:  $d_{20}$  0,942,  $\alpha + 9^\circ$ . Es enthielt 40 % Citral<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 65.

<sup>2)</sup> Vgl. *Ibidem* April 1908, 78.

<sup>3)</sup> E. J. Parry, *Chemist and Druggist* 75 (1909), 410.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 90. Über den Nachweis von Terpinylacetat siehe unter Bergamottöl, S. 73.

<sup>5)</sup> *Pharm. Ztg.* 51 (1906), 352.

<sup>6)</sup> E. u. H. Erdmann, *Berl. Berichte* 32 (1899), 1217.

<sup>7)</sup> *Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia* 1909, 64; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 50.

Ein Muster, das Dr. de Jong aus Buitenzorg der Firma Schimmel & Co. gegeben hatte, war offenbar mit diesem Öl identisch, aber inzwischen stark verharzt, wie vor allem aus dem bedeutend höheren spezifischen Gewicht hervorgeht:  $d_{15} 0,9654$ ,  $\alpha_D + 7^\circ 18'$ ,  $n_{D20} 1,48277$ , löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols. Das blaßgelbe Öl roch citronenartig.

#### ÖL DER BLÄTTER.

Nach B. T. Brooks<sup>1)</sup> liefern die Blätter nicht mehr als 0,08 % ätherisches Öl von den Eigenschaften:  $d_{30}^{30} 0,9150$ ,  $\alpha_D - 10,50^\circ$ ,  $n_{D30} 1,4650$ , V.Z. 50,2. Es riecht ähnlich wie das Pompelmusblätteröl.

#### 437. Öl von *Citrus trifoliata*.

Ein chinesisches Neroliöl, das aus den Blüten von *Citrus trifoliata* L. (*C. triptera* Desf.; *Aegle sepiaria* DC.) gewonnen sein soll, beschreiben J. C. Umney und C. T. Bennett<sup>2)</sup>.

Das gelbbraune Öl roch eigentümlich süßlich, zeigte sehr schwache blaue Fluoreszenz und hatte folgende Konstanten:  $d_{15} 0,850$ ,  $\alpha_D + 35^\circ$ ; sein Estergehalt betrug 4,97 % (als Linalylacetat berechnet), sein Gesamtalkoholgehalt 25,17 % (berechnet als Linalool). Nach Angabe der Verfasser enthält das Öl Limonen, Camphen, Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester und ein Paraffin; wie der Nachweis dieser Körper geführt worden ist, wird nicht mitgeteilt.

#### 438. Öl von *Citrus reticulata*.

Nach Brooks<sup>3)</sup> läßt sich auf den Philippinen aus den Schalen der dort „Naranjita“ genannten Früchte von *Citrus reticulata* Blanco ein Öl gewinnen, das fast identisch mit dem italienischen Orangenöl ist. *Citrus reticulata* wird gewöhnlich als synonym mit *C. Aurantium* L. betrachtet, doch ist dies, wie Brooks meint, nicht richtig. Das aus den grünen Schalen gepreßte Öl zeigte die Eigenschaften:  $\alpha_{D30} 90,85^\circ (+?)$ ,  $n_{D30} 1,4700$ ,

<sup>1)</sup> Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 349.

<sup>2)</sup> Pharmaceutical Journ. 69 (1902), 146.

<sup>3)</sup> Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 345.

E. Z. 8,0, Verdampfungsrückstand 2,25 bis 2,4%. Es enthält ca. 92% Limonen, ca. 0,3% eines wachsartigen Stearoptens vom Smp. 116 bis 117°, 0,5% einer Säure (vielleicht Butter- oder Caprylsäure), sowie Spuren eines Phenols.

Eine andre auf den Philippinen angebaute *Citrus*-Art ist *Citrus Aurantium* Blanco (vielleicht synonym mit *C. Aurantium* L.), deren Früchte „Cajel“ genannt werden. Für die Ölgewinnung sind diese nicht geeignet, da die Ausbeute zu klein ist. Das Öl hat die Eigenschaften:  $d_{30}^{30}$  0,8390,  $n_D$  1,4675, V. Z. 8,5.

Die botanische Stellung der beiden *Citrus*-Arten ist noch näher festzustellen.

#### 439. Westindisches Sandelholzöl.

Oleum Santali ex India occidentali. — Essence de bois de Santal des Indes Occidentales. — Oil of West Indian Sandal Wood.

**Herkunft.** Die Stamm-pflanze des westindischen Sandelholzes war vor nicht allzulanger Zeit noch unbekannt. Durch das Studium des Holzes und der Blätter waren E. M. Holmes, W. Kirkby und A. Petersen zu dem Schluß gekommen, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehören müsse, keinesfalls aber zur Familie der *Santalaceae* zu zählen sei<sup>1)</sup>. Genaueres konnte wegen Mangels an Blüten nicht festgestellt werden. Einer Anregung des Herrn Holmes in London folgend, gelang es im Jahre 1898 der Firma Schimmel & Co., aus Puerto Cabello in Venezuela, von wo aus das Holz in den Handel kommt, blühende Zweige des Baumes zu beschaffen. Bei der Untersuchung fand Holmes, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehöre und glaubte, eine bisher unbekannte Art, die er *Schimmelia oleifera*<sup>2)</sup> nannte, annehmen zu müssen. Später schloß er sich jedoch der Ansicht von Dr. Urban in Berlin an, der die Pflanze als *Amyris balsamifera* L. bestimmte. Der Irrtum war veranlaßt worden durch den Umstand, daß die Gattung *Amyris* bisher von den englischen Botanikern zur Familie der *Burseraceae* gerechnet wurde, während man sie in Deutschland, und zwar nach Holmes Ansicht mit vollem Recht, zu den *Rutaceae* zählt. Da nun in

<sup>1)</sup> Pharmaceutical Journ. III. 16 (1886), 757, 821, 1065.

<sup>2)</sup> *Ibidem* 62 (1899), 53, 137, 205.

der englischen botanischen Literatur keine Art der Rutaceen der Beschreibung der westindischen Sandelholzpflanze entsprach, so hatte sie Holmes für eine neue Art angesprochen.

Das Holz, das keine Ähnlichkeit mit dem ostindischen Sandelholz hat, besteht aus daumen- bis armdicken Knüppeln. Es ist weiß und hart und mit einer grauen Rinde bedeckt. Der anatomische Bau des Holzes ist von Petersen und von Kirkby<sup>1)</sup> studiert und beschrieben worden.

Das gut zerkleinerte Holz gibt bei der Destillation 1,5 bis 3,5 % Öl.

**Eigenschaften.** Dickes, zähes Öl von schwachem, wenig angenehmem Geruch.  $d_{15^{\circ}}$  0,950 bis 0,970;  $\alpha_D + 19$  bis  $+ 29^{\circ}$ , selten niedriger;  $n_{D20^{\circ}}$  1,508 bis 1,513; S. Z. bis 3,0; E. Z. bis 6,0; E. Z. nach Actlg. 66 bis 125, entsprechend 27 bis 55 % Amyrol ( $C_{15}H_{26}O$ ). Die Verseifung des acetylierten Öls muß mit einem großen Überschuß von Alkali erfolgen; ihre Dauer betrage 2 Stunden, da bei kürzerer Verseifung richtige Zahlen nicht erhalten werden. Löslich in 1 Vol. oder auch weniger 90 % igem, manchmal auch schon in 2 bis 10 Vol. 80 % igem Alkohol.

**Zusammensetzung.** W. Dulière<sup>2)</sup> hatte nach dem Kochen des Öls mit Essigsäureanhydrid eine Verseifungszahl gefunden, die einem Gehalt von 41,93 % an einem Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  entsprach. Daraufhin ist der Alkohol von H. von Soden<sup>3)</sup> isoliert und Amyrol genannt worden. Er bildet eine fast farblose, zähe Flüssigkeit, die sich in 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Teilen 70 % igen Alkohols klar auflöst.  $d_{15^{\circ}}$  0,980 bis 0,982;  $\alpha_D + 27^{\circ}$ . Siedepunkt bei 748 mm Druck 299 bis  $301^{\circ}$ , bei 11 mm Druck 151 bis  $152^{\circ}$ .

Mit Phthalsäureanhydrid läßt sich Amyrol nicht verestern, weil es unter Wasserabspaltung zersetzt wird, ebensowenig verläuft die Acetylierung quantitativ.

Später haben H. von Soden und W. Rojahn<sup>4)</sup> gefunden, daß das Amyrol kein einheitlicher Körper ist, sondern daß es sich durch oft wiederholtes Fraktionieren in verschiedene Alkohole trennen läßt. Die höher siedende, in größerer Menge vorhandene,

<sup>1)</sup> Pharmaceutical Journ. III. 16 (1886), 757, 821, 1065.

<sup>2)</sup> Bull. de l'académie roy. de méd. de Belgique IV. 11 (1897), 768.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 45 (1900), 229.

<sup>4)</sup> *Ibidem* 878.

sehr dickflüssige Verbindung hat einen schwachen, eigentümlichen, aromatischen Geruch und nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $C_{15}H_{25}OH$ .  $d_{15}^o$  etwa 0,987;  $\alpha_D$  etwa  $+36^o$ ; Sdp.  $299^o$ . Durch Mineralsäuren oder andre wasserabspaltende Mittel wird ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  erhalten. Der niedriger siedende Alkohol scheint die Formel  $C_{15}H_{23}OH$  zu besitzen und optisch inaktiv zu sein.

Die beim Verseifen des ursprünglichen Öls erhaltene Lauge gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein zum Teil kristallinisch erstarrendes, stark nach Essigsäure riechendes Öl, das zur Entfernung der Säure mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt wurde. Die zurückbleibenden Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei  $117^o$ . Dieser Amyrolin genannte Körper ist stickstofffrei, enthält keine Methoxylgruppen und ist nach der Formel  $C_{14}H_{12}O_3$  zusammengesetzt. Amyrolin löst sich in alkoholischem Kali mit gelbgrüner Fluorescenz, addiert Brom und gibt damit ein amorphes, weißes Dibromid vom Smp. 157 bis  $159^o$ . Seinem Verhalten nach scheint das Amyrolin ein lactonartiger Körper der aromatischen Reihe zu sein.

Das westindische Sandelholzöl enthält nach E. Deußens<sup>1)</sup> d-Cadinen, das ein Chlorhydrat vom Smp. 117 bis  $118^o$  lieferte, aus dem aber durch Abspalten von Salzsäure l-Cadinen erhalten wurde. Ob wirklich die rechtsdrehende Modifikation, also d-Cadinen, im ursprünglichen Öl vorliegt, ist durch die Untersuchungen Deußens nicht ganz einwandfrei bewiesen worden.

In den niedriger siedenden Anteilen (Sdp. bei 17 mm 137 bis  $139^o$ ;  $d_{15}^o$  0,9125;  $\alpha_D$   $+7^o$ ) ist von E. Deußens<sup>2)</sup>  $\beta$ -Caryophyllen (Nitro- $\beta$ -caryophyllen, Smp. 156 bis  $157^o$ ) nachgewiesen worden. Der Gehalt an Sesquiterpenen betrug beim westindischen Sandelholzöl in einem Falle schätzungsweise 30 bis 40 %, davon kamen auf Cadinen 16 bis 17 %. Im Destillationsrückstand wurde ein Körper  $(C_{21}H_{30}O)_5$  aufgefunden<sup>3)</sup>.

Die Destillationswässer des Öls enthalten Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 238 (1900), 149; 240 (1902), 288.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 388 (1912), 144.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 72.

## 440. Yucatan-Elemiöl.

Das Yucatan-Elemi wird von *Amyris elemifera* (L.) Royle (*A. Plumieri* DC., Familie der Rutaceen) abgeleitet.

Das Harz gab bei der Destillation 8 bis 10% ätherisches Öl.  $d_{15}^{\circ}$  0,945. Die Hauptmenge siedete von 175 bis 180°<sup>1)</sup>.

## Familie: BURSERACEAE.

## 441. Myrrhenöl.

Oleum Myrrhae. — Essence de Myrrhe. — Oil of Myrrh.

Die Myrrhe ist der ursprünglich im Rindenparenchym enthaltene, emulsionsartige, an der Luft eingetrocknete Saft mehrerer Arten der Gattung *Commiphora*, die zur Familie der *Burseraceae* gehört. Diese Sträucher wachsen teils wild, teils werden sie in den Küstenländern des roten Meeres<sup>2)</sup>, besonders an der Somalikküste Ostafrikas, kultiviert und gedeihen<sup>3)</sup> in manchen Teilen Arabiens bis nach Persien zu.

Die Meinungen über die zahlreichen Myrrhensorten und über deren botanische Herkunft sind noch sehr geteilt. Als Stammpflanzen werden von den einzelnen Forschern eine Anzahl von Arten<sup>4)</sup> angegeben.

Von den vielen Sorten der Droge, die sich wegen ihrer verschiedenen Abstammung und wegen ihrer örtlichen Herkunft in ihren Eigenschaften beträchtlich unterscheiden, sind ätherische Öle nur von zweien, nämlich der Heerabol- und der Bisabol-Myrrhe beschrieben worden.

<sup>1)</sup> A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. 240 (1902), 316.

<sup>2)</sup> E. Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabons Geographie. Königsberg 1852, S. 139.

<sup>3)</sup> Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, p. 155.

<sup>4)</sup> A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien, V. Aufl., Berlin 1907, S. 151. — Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, 4. Abt., S. 255. — G. Schweinfurt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 3 (1893), 237. — E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. 61 (1898), 547; 76 (1906), 254; 91 (1913), 116.