

schnitten, mit Wasser durchmischt und 24 Stunden stehen gelassen. Dieses Gemisch lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf ein milchig getrübbes Destillat, aus dem das Öl nach dem Aussalzen ausgeäthert wurde. Läßt man die Blätter nach dem Einsammeln längere Zeit lagern, so kann aus ihnen kein Öl mehr gewonnen werden. Die Eigenschaften des Öls waren:  $d_{21} 1,0611$ ,  $\alpha_D \pm 0$ . Es bestand zu etwa 97 % aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69 bis 70°) und enthielt einen Ester eines angenehm nach Geraniol riechenden Alkohols sowie Spuren einer mit Bisulfit reagierenden Substanz.

*Familie: GUTTIFERAE.*

**482. Johanniskrautöl.**

Das blühende Kraut von *Hypericum perforatum* L. (Familie der *Guttiferae*) gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 0,0928 % ätherisches Öl.  $d_{20} 0,8703$ ; Drehungswinkel im 25 mm Rohr in 50 %iger Chloroformlösung  $-1^{\circ} 10'$ ; S. Z. 23; V. Z. 37<sup>1)</sup>.

*Familie: DIPTEROCARPACEAE.*

**483. Borneocampheröl.**

**Herkunft und Gewinnung<sup>2)</sup>.** Der Borneocampherbaum, *Dryobalanops aromatica* Gärtner. (*D. Camphora* Coleb., Familie der *Dipterocarpaceae*), ist ein mächtiger, an der Nordwestküste Sumatras und im nördlichen Borneo einheimischer Baum. In den Höhlungen und Ritzen des Holzes alter Bäume findet sich der kostbare Borneocampher, auch Baroscampher, Sumatracampher oder malaiischer Campher genannt. Er wird von den Malaien, die ihn „*Kayu kapur*“ nennen<sup>3)</sup> zum Einbalsamieren von Toten

<sup>1)</sup> H. Haensel, Apotheker Ztg. 20 (1905), 45.

<sup>2)</sup> Über die Geschichte des Borneocamphers siehe unter Campheröl, Bd. I, S. 134. Ausführliche Mitteilungen finden sich auch bei J. Giglioli, *La canfora italiana*, Roma 1908, p. 18 u. ff., ferner bei O. Beccari, *Nelle foreste di Borneo*. Firenze 1902.

<sup>3)</sup> M. Moszkowski, Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem 5 (1908), 82.

und zu rituellen Zwecken benutzt und sehr hoch bezahlt. Neben dem Campher enthalten die Bäume ein ätherisches Öl, das entweder durch Anzapfen des Stammes oder durch Destillation des Holzes gewonnen wird.

Die Bäume stehen in den Wäldern vereinzelt<sup>1)</sup>; in einem Mischbestande von 30 bis 40 Bäumen finden sich nur 1 bis 2 Borneocampherbäume, von denen höchstens erst jeder hundertste Borneolkristalle enthält, deren Anwesenheit sich durch kein äußeres Kennzeichen irgendwelcher Art verrät. Die Bäume müssen daher zur Ermittlung eines etwaigen Borneolgehalts einzeln angehauen werden; falls sie geruchlos sind, läßt man sie einfach stehen. Man findet daher häufig Bäume, die 3 bis 4, von verschiedenen Sammlern herrührende Hiebe übereinander aufweisen. In der Nähe von Flüssen stehende Bäume werden nach dem Fällen in Klötze geschnitten, nach Sandakan geflößt und dort zu Bauholz verarbeitet; das Holz ist für Bauzwecke sehr geschätzt, weil es weniger als die andern Hölzer der Insel den Angriffen der weißen Ameisen unterliegt. Stark nach Borneol riechendes Holz wird zu Kleiderkisten verarbeitet, da der Geruch Insekten abhält.

Die Erklärung dafür, daß nur einige Bäume festes Borneol liefern, andre dagegen nur ätherisches Öl, glaubt J. M. Janse<sup>2)</sup> darin gefunden zu haben, daß die Bäume zuweilen von großen Insektenlarven, vielleicht Käferlarven, die Löcher in das Holz bohren, bewohnt werden. In diesen Löchern sammelt sich ätherisches Öl an und sind die Bedingungen günstig, so kann aus dem Öl Borneol sublimieren, das sich in Spalten des Holzes absetzt.

Schon früher war die Frage nach der Anwesenheit von Borneol in den im Botanischen Garten von Buitenzorg kultivierten Borneocampherbäumen erörtert worden<sup>3)</sup>. Eine Abscheidung von Borneol konnte in dem Holz gefälltter Bäume nicht beobachtet werden, wohl aber sammelte sich beim Anbohren eines lebenden Baumes in den Bohrlöchern eine weiße Substanz an, die in der Hauptsache aus Borneol bestand.

<sup>1)</sup> Special Consular Reports, Vol. XLIII, Part. III, S. 6. Washington 1910.

<sup>2)</sup> Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, zweite Serie, Suppl. III. 1910, 947.

<sup>3)</sup> Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 u. 63.

Das Sammeln des Borneocamphers ist eine zeitraubende und mühsame Arbeit, die von den Eingeborenen unter Einhaltung gewisser Zeremonien ausgeführt wird. Sie sind von W. H. Furness<sup>1)</sup>, der sich längere Zeit auf Borneo aufgehalten und die Gewohnheiten der Kopffäger studiert hat, ausführlich beschrieben worden.

Wenn sich die „*Kayans*“ auf die Suche nach Bäumen begeben, die ihnen den geschätzten Campher liefern sollen, so achten sie zunächst mit großer Sorgfalt auf gewisse äußere Umstände, die sie als gutes oder böses Omen für den Verlauf ihres Vorhabens deuten. Sehen sie bestimmte Vögel ihren Weg von rechts nach links kreuzen, so ist für sie wenig Aussicht auf gute Beute vorhanden. Fliegen jedoch die Vögel in entgegengesetzter Richtung, so finden sie darin eine Vorbedeutung für einen guten Ausgang der Expedition. Erst wenn diese Anzeichen für sie günstig ausfallen, setzen sie ihren Weg fort. Ehe sie jedoch an die Arbeit gehen können, müssen sie noch einen röhrenden Hirsch hören und schließlich noch eine gewisse Schlange töten. Nachdem dies alles geschehen ist, dürfen sie hoffen, reiche Beute zu finden. Sodann spannen sie über einen Fluß, in dessen Nähe sich die zu fällenden Campherbäume befinden, ein Rohr (Rottang) und hängen daran Holzbilder, Waffen und hölzerne Keile, die bei der folgenden Arbeit zum Aufspalten des Baumes dienen sollen. Für andre Camphersucher oder Fremde soll dies ein Zeichen sein, daß der Fluß gesperrt ist. In der Nähe der zu fällenden Bäume schlagen sie dann ihre Hütte auf. Meldet sich nun bei den ersten Axthieben einer der ominösen Vögel durch einen Schrei, so hören sie sofort in ihrer Arbeit auf und warten bis zum nächsten Tag, die Zeit in ihrer Hütte mit Nichtstun hinbringend. Sind dann alle Zeichen für die Camphersucher günstig, und erweist sich der betreffende Baum als hinreichend campherhaltig, so wird ein Pfahl errichtet, den man mit Spänen und Buschwerk bekleidet. Ist der Baum gefällt, so wird er von den Suchern, die sich zu dem Zwecke in prächtige Gewänder kleiden und Waffen anlegen, in kleine Stücke geschnitten. Sie betrachten ihn also als einen gefallenen Feind, dessen verborgenen Schatz sie nur mittels Schwert und Speer nehmen können. Das Suchen nach Kristallen ist außerordent-

<sup>1)</sup> E. Kremers, Pharm. Review 23 (1905), 7.

lich mühsam, da jedes Holzstück mit der größten Sorgfalt zerkleinert und geprüft werden muß. Die Bäume, welche Kristalle enthalten, sind gewöhnlich hohl. Bis zu 20 Fuß oberhalb der Wurzeln finden sich keine Kristalle. Außer diesen ist immer viel Öl vorhanden. Die Blüten besitzen einen kräftigen Camphergeruch. Bei vielen Volksstämmen auf Borneo ist es Brauch, sich auf der Suche nach Campher einer besondern „Camphersprache“ zu bedienen, worauf die „*Malanau*“ besonders streng achten, weil sie glauben, daß die Kristalle beim Gebrauch einer andern Sprache sofort verschwinden. Möglicherweise sind in diesem Campherdialekt interessante Überbleibsel einer alten Sprache zu erblicken. Dieser sonderbare Brauch herrscht in ganz Borneo und auf der malaiischen Halbinsel. Als feinsten Campher wird der angesehen, der in großen, durchscheinenden Kristallen von  $\frac{3}{4}$  Zoll Länge gefunden wird und für den auf den Märkten des Oberlandes 40 bis 50 Dollars pro Pfund gezahlt werden. Die „*Punans*“ gelten als die Hauptsammler für Campher. Entweder lassen sie sich von den „*Kayans, Kenyahs, Sibops*“ oder „*Ibans*“ als Führer und Diener dinge, oder aber sie sammeln selbst den Campher und tauschen ihn bei den Nachbarstämmen ein, die ihn dann an die Chinesen weiter verkaufen. Der Ertrag eines einzelnen Baumes schwankt sehr und soll zwischen 3 und 11 Pfund betragen. Die gesammelte Ware wird sorgfältig ausgelesen und in drei Sorten verkauft, wovon die größten und reinsten Kristalle die besten sind; die kleinsten sind grau und staubfein. Bei dem hohen Preise, der für diese Droge bezahlt wird, ist es wohl verständlich, daß sie für den europäischen Handel nicht in Betracht kommt. Der im Orient bezahlte ungeheure Preis erklärt sich aus der Verwendung des Borneocamphers für religiöse Zwecke.

Eine amtliche, niederländische Veröffentlichung<sup>1)</sup>, in der zwar nur von Campherbäumen die Rede ist, bezieht sich augenscheinlich auch auf den Borneo-Campherbaum. Nach ihr sind in Pahang (Malakka) 108700 acres Urwald zur Camphergewinnung reserviert. Die Campherbäume kommen nur in den hochgelegenen Teilen des Waldes vor. Man schätzt, daß nur 1% der Bäume Campherkristalle enthält. Die Bewohner der Urwälder, die „*Sakais*“, haben seit so langer Zeit keinen Campher mehr ge-

<sup>1)</sup> Handelsberichten (Den Haag) 7 (1913), 771.

wonnen, daß sie die Ausdrücke vergessen haben, die ihre Vorfahren benutzten, als noch Campher gesammelt wurde. Nur der Häuptling des Stammes, der „*Pengkulu Kapur*“, soll beurteilen können, ob ein Baum Campher enthält oder nicht. Er muß dies riechen können, nachdem ein Einschnitt in den Baum gemacht ist, und nur wenn er festgestellt hat, daß Campherkristalle vorhanden sind, darf der Baum umgehauen werden.

Was die Mengen des so gewonnenen Borneocamphers anbetrifft<sup>1)</sup>, so wurden auf Britisch-Nordborneo 1908 in Sandakan 1162<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Pfd. im Wert von § 18271 (das Pfd. zu § 15,71) ausgeführt, 1909 1844 Pfd. im Wert von § 21037 (das Pfd. zu § 11,41); die Wertziffern sind die von der Verwaltung der Ausfuhrzölle angenommenen.

Auch die unabhängigen Staaten Sarawak und Brunei erzeugen Borneocampher, doch liegen keine Zahlen über die dortige Produktion und Ausfuhr vor; die Bäume sind dort aber zahlreicher und werden nach denselben Methoden wie im übrigen Borneo ausgebeutet.

**Eigenschaften.** Das früher untersuchte Borneocampheröl war eine manchmal durch Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,882 bis 0,909<sup>2)</sup>.

Ein von Schimmel & Co.<sup>3)</sup> zu einer chemischen Untersuchung verwendetes, aus Singapur stammendes Öl hatte folgende Eigenschaften: Farbe dunkelbraun,  $d_{15}$  0,9180,  $\alpha_D + 11^\circ 5'$ ,  $n_{D20}$  1,48847, lösl. in 5 Vol. u. m. 90% igen Alkohols (mit leichter Trübung), S. Z. 5,6, E. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 50,5, entspr. 17,67% Ester  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ . Es roch terpeninartig, gleichzeitig an Borneol erinnernd. Ein in Buitenzorg aus den Blättern gewonnenes Öl hatte:  $d_{20}$  0,8585,  $[\alpha]_{D20} + 2^\circ 29'$ <sup>4)</sup>.

**Zusammensetzung.** Aus den älteren Arbeiten von Th. W. C. Martius<sup>5)</sup>, Pelouze<sup>6)</sup> und C. Gerhardt<sup>7)</sup> geht hervor, daß

<sup>1)</sup> Special Consular Reports Vol. XLIII, Part III. p. 6, Washington 1910.

<sup>2)</sup> Macewan, Pharmaceutical Journ. III. 15 (1885), 795, 1045.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 31.

<sup>4)</sup> Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdeelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 und 63.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 27 (1838), 63.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 11 (1840), 365; Liebigs Annalen 40 (1841), 326.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 45 (1843), 38.

Borneol<sup>1)</sup> der charakteristische Bestandteil des Öls ist. Spätere Beobachter wie P. Lallemand<sup>2)</sup> und A. Macewan<sup>3)</sup> bestreiten indessen das Vorkommen dieses Alkohols in dem Öl.

Nach Pelouze<sup>4)</sup> hat der flüssige Teil des Öls dieselbe Zusammensetzung wie das vermeintliche „Borneen“, das durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Borneol erhalten wird. Wie Wallach<sup>5)</sup> nachgewiesen hat, entstehen bei dieser Reaktion mehrere Kohlenwasserstoffe; „Borneen“ ist demnach kein einheitlicher Körper. Wenn nun auch aus dieser Angabe von Pelouze nichts Positives zu entnehmen ist, so war es doch auch nach andern Andeutungen wahrscheinlich, daß in den flüssigen Anteilen des Borneocampheröls Camphen enthalten sei.

Das von Lallemand untersuchte Öl war von Junghuhn von Sumatra mitgebracht und war durch Destillation der verschiedenen zerkleinerten Teile des Baumes erhalten worden. Die Polarisations ebene lenkte es nach rechts ab ( $\alpha$  für rotes Licht  $+7^\circ$ ) und kam bei der Destillation bei  $180^\circ$  ins Sieden. Die bei dieser Temperatur übergehende Fraktion war verhältnismäßig klein (spez. Gewicht 0,86;  $\alpha_D +13^\circ$ ) und gab nach dem Einleiten von Salzsäure und Behandeln des entstandenen Produkts mit rauchender Salpetersäure ein festes Chlorhydrat (Dipenten?). Die Hauptmenge des Öls ging von  $260$  bis  $270^\circ$  über, hatte das spez. Gewicht 0,90 bis 0,92 und lieferte eine bei  $125^\circ$  schmelzende Verbindung  $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ .

Wie schon erwähnt wurde, enthielt dies Borneocampheröl kein Borneol und ist demnach wohl das Destillat des Holzes eines von Insekten nicht beschädigten Baumes gewesen, in dem sich daher kein Borneocampher, der als pathologisches Produkt anzusehen ist, hatte bilden können.

Wie Janse<sup>6)</sup> mitteilt, gelang es van Romburgh, d-Borneol sowie Pinen nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Das Borneol des Borneocampherbaumes ist rechtsdrehend. Flückiger, *Pharmaceutical Journ.* III. 4 (1874), 829.

<sup>2)</sup> Liebigs *Annalen* 114 (1860), 193.

<sup>3)</sup> Macewan, *Pharmaceutical Journ.* III. 15 (1885), 795, 1045.

<sup>4)</sup> *Compt. rend.* 11 (1840), 365; Liebigs *Annalen* 40 (1841), 326.

<sup>5)</sup> Liebigs *Annalen* 230 (1885), 237.

<sup>6)</sup> Verslag omtrent de te Buitenzorg gevestigde technische Afdelingen van het Departement van Landbouw 1905. Batavia 1906, S. 46 u. 63.

Zu demselben Ergebnis kamen Schimmel & Co.<sup>1)</sup>, die ein ihnen aus Singapur zugeschicktes Öl untersuchten, dessen Konstanten bereits unter Eigenschaften angegeben worden sind.

Die zuerst übergehenden Anteile (nach der Destillation über Natrium: Sdp. 155 bis 156°,  $d_{15^\circ}$  0,8631,  $\alpha_D + 7^\circ 32'$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,46668) gaben ein Nitrosochlorid (Smp. 103°) und eine Benzylaminbase vom Smp. 123 bis 124°. Die Fraktion enthielt mithin d- $\alpha$ -Pinen.

Eine Fraktion vom Siedepunkt des Camphens ( $d_{15^\circ}$  0,8639;  $\alpha_D + 5^\circ 37'$ ) lieferte, mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert, in großer Menge Isoborneol, das allerdings, trotz wiederholten Reinigens mit Petroläther schon bei ca. 208° schmolz. Geringe Mengen  $\beta$ -Pinen waren in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° ( $d_{15^\circ}$  0,8607;  $\alpha_D - 0^\circ 20'$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,47102) enthalten. Als Oxydationsprodukt gab sie bei der Behandlung mit Permanganat Nopinsäure vom Smp. 124 bis 126°. Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat in saurer Lösung entstand Nopinon; sein Semicarbazon schmolz bei 186 bis 188°.

Sowohl p-Cymol als auch Phellandren waren in dem Öl nicht anwesend; dagegen konnte leicht Dipenten in Anteilen vom Sdp. 175 bis 178° ( $d_{15^\circ}$  0,8572;  $\alpha_D - 6^\circ 36'$ ) identifiziert werden, denn beim Bromieren in Eisessiglösung bildete sich das Tetrabromid vom Smp. 125 bis 126°.

d-Borneol war in dem nachfolgenden Gemisch, das zwischen 55 und 85° (5 mm) überdestillierte, zugegen. Bei nochmaliger Fraktionierung wurde es im Kühler fest. Das abgesogene Rohprodukt erwies sich bei der Prüfung auf einen Gehalt an Campher mittels Semicarbazid als campherfrei. Das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte Borneol hatte den verlangten Schmelzpunkt 204°. Seine Chloroformlösung war rechtsdrehend.

Zur Entfernung des Borneols aus dem höher siedenden Öl und den Ölmutterlaugen wurden diese mit Benzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin benzoiliert. Das dabei nicht veresterte, im Dampfstrom abgetriebene Öl bestand im wesentlichen aus 1- $\alpha$ -Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 112°). Andre Alkohole außer Borneol wurden nach Verseifung des Wasserdampfdestillationsrückstandes nicht gefunden. Die höchstsiedenden Fraktionen vom Sdp. 102 bis 112° (4 bis 5 mm) bestanden

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 31.

nur aus Sesquiterpenen. Ein Chlorhydrat konnte aus ihnen nicht erhalten werden.

Nach dieser Untersuchung enthielt das Öl etwa 35 % Terpene, nämlich d- $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen und Dipenten, ungefähr 10 % alkoholische Bestandteile, Borneol und  $\alpha$ -Terpineol (Smp. 35°), etwa 20 % Sesquiterpene und gegen 35 % Harz.

#### 484. Gurjunbalsamöl.

Essence de Baume de Gurjun. — Oil of Gurjun Balsam.

**Herkunft und Gewinnung.** Gurjun-, Gurjan-, Gargan- oder Gardjanbalsam, im Handel unberechtigterweise auch Ostindischer Copaivabalsam genannt, wird in Indien als „Wood oil“<sup>1)</sup> bezeichnet. Es ist dort seit langer Zeit bekannt und wird in ziemlich großen Mengen als Firnis verwendet.

Gurjunbalsam wird von verschiedenen Arten der Gattung *Dipterocarpus* (Familie der *Dipterocarpaceae*), deren es in Süd- und Ostasien etwa 50 gibt, in ähnlicher Weise wie Terpentin gewonnen<sup>2)</sup>. Die Dipterocarpen gehören zu den stattlichsten Bäumen der indischen Bergwälder und sind so ergiebig, daß ausgewachsene Stämme bis zu 180 Liter Balsam während eines Sommers geben.

In Britisch-Ostindien unterscheidet man zwei Arten einander nahestehender Balsame, und zwar „*Kanyin oil*“, das wohl als eigentlicher Gurjunbalsam anzusehen ist, und „*In oil*“.

Von den in den Wäldern Birmas<sup>3)</sup> vorkommenden acht Arten liefern *Dipterocarpus alatus* Roxb., *D. laevis* Ham.<sup>4)</sup> und *D. turbinatus* Gaertn.<sup>4)</sup> „*Kanyin oils*“, während *D. Griffithii* Miq., *D. incanus* Roxb., *D. obtusifolius* Teysm., *D. pilosus* Roxb. und *D. tuberculatus* Roxb. als Stammpflanzen der „*In oils*“ gelten. Am meisten sind diese beiden Gruppen von Balsam liefernden Bäumen durch *D. turbinatus* Gaertn. und *D. tuberculatus* Roxb.

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Wood oil, einem fetten Öl aus den Samen von *Aleurites cordata* Steud. (Familie der *Euphorbiaceae*).

<sup>2)</sup> Vgl. D. Hanbury, Science Papers, 1876, S. 118.

<sup>3)</sup> Oil, Paint and Drug Reporter 73 (1908), No. 13, S. 41.

<sup>4)</sup> *D. laevis* Ham. und *D. turbinatus* Gaertn. sind nach dem Index Kewensis Synonyma.

vertreten. Die beiden Balsamarten sind in physikalischer und chemischer Beziehung sehr verschieden, was zum Teil auch durch die verschiedenen Gewinnungsmethoden bedingt wird. Während die „*Kanyin oils*“ mit Hilfe von Feuer gewonnen werden, sammelt man die „*In oils*“ ohne dessen Anwendung; erstere sind dünnflüssig, braun bis grünschwarz, letztere bilden dicke, graue bis grauweiße Exsudate.

Die Gewinnung der „*Kanyin oils*“ ist einfach und roh. In den Monaten November bis Mai schlägt man je nach der Dicke des Baumes eine oder mehrere pyramidenförmige Höhlungen, deren Spitze nach dem Innern zu gelegen ist, nahe über dem Boden in den Stamm und brennt die Oberfläche mit Hilfe von Fackeln aus. Der ausfließende Balsam wird ein- oder zweimal wöchentlich mit einem Löffel ausgeschöpft; darauf wird die Oberfläche der Höhlungen ausgebrannt und abgeschabt, um die Poren offen zu halten. Ein Baum von 6 Fuß Umfang mit nur einem Einschnitt gibt jährlich durchschnittlich ca. 20 lbs. Balsam, die an Ort und Stelle mit etwa 2 Rupien bewertet werden.

Die „*In oils*“ werden in ähnlicher Weise gewonnen, und zwar in der Zeit von August bis März. Die Anwendung von Feuer wird aber dabei vermieden; die Oberflächen der Höhlungen werden wiederholt blank geraspelt, damit der Saft besser ausfließen kann. Die Ausbeute und der Wert der „*In oils*“ sind dieselben wie die der „*Kanyin oils*“. Die „*In oils*“ finden hauptsächlich Verwendung zu Firnis, Lack und in der Medizin, seltener dienen sie zur Fabrikation von Fackeln.

Die Hauptausfuhrplätze für Gurjunbalsam der englischen Besitzungen sind Chittagong, Singapur, Moulmein in Tenasserim und Akyab in Arakan.

Ganz ähnlich wird die Gewinnung des Balsams in Cochinchina, dort „Huile de bois“ genannt, betrieben<sup>1)</sup>. Sie geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man die Stämme im Frühjahr in einem Winkel von 45° tief anbohrt und um das Loch herum eine weite Höhlung macht, in die man die zur Aufnahme des Balsams bestimmten Gefäße setzt. Bei Beginn des Harzflusses legt man in den Grund der Kerbe einige glühende Kohlen, um das Herablaufen des Öls zu veranlassen. Der Balsam fließt

<sup>1)</sup> Revue de la Droguerie; Journ. de Parfum. et Savonn. 18 (1905), 2.

ungefähr 6 Monate lang; der während der trocknen Jahreszeit gewonnene ist der bessere. Einzelne Bäume können jährlich ausnahmsweise 200 Liter und mehr Balsam liefern, der Durchschnitt gibt 80 Liter.

Für den Balsam von Cochinchina kommen hauptsächlich vier Märkte in Betracht, nämlich: Tayninh, Thudaumot, Choben und Taymit. Ausfuhrhafen ist Saigon.

Der Gurjunbalsam ist nach seiner Herkunft und Gewinnungsweise in Konsistenz, Farbe und Verhalten zu Lösungsmitteln ungleichartig. Die besseren Sorten sind in auffallendem Lichte grünlichgrau, etwas trübe und schwach fluoreszierend, bei durchscheinendem Lichte vollkommen klar und rotbraun. Geruch und Geschmack erinnern an Copaivabalsam. Das spezifische Gewicht beträgt 0,95 bis 0,97;  $\alpha_D$  — 23 bis — 70°;  $n_{D20}$  1,510 bis 1,516.

Durch Dampfdestillation werden 60 bis 75 % Öl gewonnen.

**Eigenschaften.** Gurjunbalsamöl ist eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,918 bis 0,930. Das Drehungsvermögen  $\alpha_D$  beträgt — 35 bis — 130° und ist demnach oft so hoch, wie selten bei einem ätherischen Öl.  $n_{D20}$  1,501 bis 1,505; S. Z. bis 1; E. Z. bis 8; E. Z. nach Actg. (2 Bestimmungen) 6 bis 10. Die meisten Balsame geben linksdrehende Öle, es ist jedoch auch schon ein stark rechtsdrehendes<sup>1)</sup>, sowie einmal ein inaktives Öl<sup>2)</sup> beobachtet worden. In 90 %igem Alkohol ist das Öl nicht vollständig löslich, und auch in 95 %igem Alkohol ist die Löslichkeit, die 7 bis 10 Vol. erfordert, nicht unbegrenzt.

Von besonderem Interesse sind die Eigenschaften zweier Öle, die aus Balsamen gewonnen waren, deren botanische Herkunft genau bekannt war. Sie waren der Firma Schimmel & Co.<sup>3)</sup> von Herrn C. G. Rogers, Conservator of Forests in Rangoon, zugesandt worden.

Der eine, von *Dipterocarpus turbinatus* Gaertn. fil.<sup>4)</sup> stammende Balsam führt in Birma, Bengalen und auf den Andaman-Inseln

<sup>1)</sup> Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia Indica. 1890. Vol. I, p. 193.

<sup>2)</sup> A. Tschirch u. L. Weil, Arch. der Pharm. 241 (1903), 382.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 61.

<sup>4)</sup> Vgl. auch R. S. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, p. 140.

speziell den Namen „*Gurjan oil*“. Er bildete eine schwach saure (S. Z. 10,9), milchige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,9811 ( $15^{\circ}$ ). Beim Stehen, besonders in der Wärme, trennte sie sich in ein oben schwimmendes braunes Öl und in eine zähe, weißgraue, emulsionsartige Masse. Die ölige Schicht hatte die Eigenschaften:  $d_{15^{\circ}}$  0,9706,  $\alpha_D - 10^{\circ} 8'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,51200, S. Z. 7,3, E. Z. 1,9. Mit Wasserdampf konnten aus dem Gesamtbalsam 46 % eines hellgelben, balsamisch riechenden Öls abgeschieden werden, das sich im übrigen folgendermaßen verhielt:  $d_{15^{\circ}}$  0,9271,  $\alpha_D - 37^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,50070, S. Z. 0, E. Z. 1,9, löslich in 7 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

Ein ganz anderes Aussehen hatte der zweite Balsam, der von *Dipterocarpus tuberculatus* Roxb.<sup>1)</sup> gewonnen war. Er heißt in Birma „*In oil*“ und spielt dort gegenüber dem „*Gurjan oil*“ eine ganz untergeordnete Rolle. Der hellbraune Balsam ist von der Konsistenz des Terpentin und hat bei  $15^{\circ}$  ein spezifisches Gewicht von 1,029; S. Z. 17,8; E. Z. 0. Das daraus mit Wasserdampf abgeschiedene Öl (Ausbeute 33 %) war von gelbbrauner Farbe und löste sich in 6 Volumen und mehr 95 %igen Alkohols. Die Konstanten waren:  $d_{15^{\circ}}$  0,9001,  $\alpha_D - 99^{\circ} 40'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,50070. Verseifbare Anteile enthielt das Öl nicht (V. Z. 0). Sowohl die Balsame, als auch die Öle gaben bei der Turnerschen Farb-reaktion (S. Bd. II, S. 620) die charakteristische Violettfärbung.

**Zusammensetzung.** Wie schon von Flückiger<sup>2)</sup> und andern festgestellt worden ist, besteht Gurjunbalsamöl in der Hauptsache aus Sesquiterpenen von ziemlich einheitlichem Siedepunkt. So fanden Schimmel & Co.<sup>3)</sup> bei einem Öl, daß unter gewöhnlichem Luftdruck (741 mm) 86 % zwischen  $260$  und  $265^{\circ}$  und 6 % zwischen  $265$  und  $269^{\circ}$  übergangen. Die Sesquiterpene sind von E. Deußen und H. Philipp<sup>4)</sup>, die dafür die Bezeichnung Gurjunen vorschlagen, näher untersucht worden. Durch mehrmaliges Fraktionieren wurde ein Öl ( $d_{17^{\circ}}$  0,922;  $\alpha_{17^{\circ}}$   $-44^{\circ} 25'$ ) in

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. S. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, p. 140.

<sup>2)</sup> Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 102. Vgl. auch C. Werner, Zeitschr. f. Chem. und Pharmacie 5 (1862), 588; Jahresb. f. Chem. 1862, 461.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 51.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 369 (1909), 56; 374 (1910), 105. — Chem. Ztg. 34 (1910), 921.

verschiedene, von  $-61$  bis  $+1^\circ$  drehende Anteile vom Sdp.  $124^{3/4}$  bis  $138^{3/4}^\circ$  (12 mm) zerlegt, von denen die niedrigsiedenden aus einem Kohlenwasserstoff bestanden, der  $\alpha$ -Gurjunen genannt wurde; der Kohlenwasserstoff der höhersiedenden Fraktionen wurde als  $\beta$ -Gurjunen bezeichnet. Das  $\alpha$ -Gurjunen siedet bei ca.  $119^\circ$  (12 mm) und dreht stark links; aus der Molekularrefraktionsbestimmung ging hervor, daß es tricyclisch ist. Das  $\beta$ -Gurjunen siedet bei  $122,5$  bis  $123,5^\circ$  (12 mm), es dreht schwach rechts und ist bicyclisch. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhält man aus beiden Kohlenwasserstoffen ein Keton (?)  $C_{15}H_{24}O$ , das, aus seinem Semicarbazon (Smp.  $234^\circ$ ) regeneriert, folgende Konstanten zeigt: Sdp.  $175$  bis  $178^\circ$  bei 12 mm,  $d$  1,0160,  $\alpha +120$  bis  $+130^\circ$ ,  $n_D$  1,5303, Sdp. des Oxims  $204^\circ$  (12 mm).

Wird rektifiziertes Gurjunbalsamöl, also ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gurjunen, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und läßt man die Mischung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so resultiert, nach Abspaltung der Salzsäure mittels Natriumacetats, ein bicyclischer Kohlenwasserstoff (Sdp.  $129,5$  bis  $132^\circ$  bei 12 mm;  $d$  0,9183;  $n_D$  1,5057), den die Autoren Isogurjunen nennen.

Mit den Sesquiterpenen des Gurjunbalsamöls haben sich auch F. W. Semmler, K. E. Spornitz und W. Jakubowicz<sup>1)</sup> beschäftigt. Sie fanden, daß das Roh-Gurjunen zu ca. 67 % aus stark linksdrehendem Tricyclengurjunen ( $\alpha$ -Gurjunen) und ca. 33 % aus stark rechtsdrehendem Tricyclogurjunen vom Cedren-Typus ( $\beta$ -Gurjunen) besteht. Um letzteres rein darzustellen, wurde das Rohgurjunen in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt, wobei die ursprüngliche Linksdrehung ( $\alpha_D -55^\circ$ ) in Rechtsdrehung überging. Durch Wiederholung der Oxydation, zuletzt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, wurde eine Fraktion erhalten, die nach der Destillation über Natrium bei  $120$  bis  $123^\circ$  (13 mm) siedete ( $d$  0,9348;  $\alpha_D +74,5^\circ$ ;  $n_D$  1,50275) und aus reinem rechtsdrehendem tricyclischem Gurjunen vom Cedren-Typus (Tricyclogurjunen) bestand. Bei der Oxydation dieses Sesquiterpens sowohl mit Chromsäure als auch mit Kaliumpermanganat entstand das von Deußen und Philipp

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 47 (1914), 1029, 1141.

beschriebene Gurjunenketon in vorzüglicher Ausbeute. Das aus dem Semicarbazon (Smp.  $237^{\circ}$ ) wiedergewonnene Keton schmilzt bei  $43^{\circ}$  (Sdp.  $163$  bis  $166^{\circ}$  bei  $10$  mm;  $d_{20^{\circ}}$   $1,017$ ;  $\alpha_D + 123^{\circ}$ ;  $n_D$   $1,52700$ ). Semmler und seine Mitarbeiter nehmen an, daß das Gurjunenketon die empirische Formel  $C_{15}H_{22}O$  besitzt und nicht  $C_{15}H_{24}O$ , wie Deußen und Philipp angeben, obwohl die Molekularrefraktion, die ein sehr großes Inkrement gibt, eigentlich mehr zu  $C_{15}H_{24}O$  paßt: ber. f.  $C_{15}H_{22}O/\bar{1}$   $64,63$ , gef.  $65,90$ , Inkrement  $1,27$ . Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte das Keton Gurjunenalkohol,  $C_{15}H_{24}O$ : Smp.  $104$ , Sdp.  $155$  bis  $159^{\circ}$  ( $11$  mm),  $d$   $1,001$ ,  $\alpha_D + 34^{\circ}$ ,  $n_D$   $1,51859$ . Weiter ließ sich das Keton nicht reduzieren. Bei der Reduktion des Tricyclogurjunens mit Platin und Wasserstoff wurden nur  $2$  Atome Wasserstoff angelagert unter Bildung von Tricyclodihydrogurjunen: Sdp.  $120^{\circ}$  ( $8$  mm),  $d$   $0,9258$ ,  $\alpha_D - 37,5^{\circ}$ ,  $n_D$   $1,49775$ . Das Tricyclogurjunen konnte auch aus dem Gurjunenketonsemicarbazon gewonnen werden, indem man das Semicarbazon im Bombenrohr mit Natriumalkoholat und Alkohol auf  $160^{\circ}$  erhitzte. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte dieselben Eigenschaften wie der ursprüngliche, mit Ausnahme der Drehung, die zurückgegangen war. Daß dennoch Tricyclogurjunen, wenn auch zum Teil in invertiertem Zustand vorlag, ging daraus hervor, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum das Gurjunenketon entstand. Wie alle Sesquiterpene, die Ähnlichkeit mit dem Cedren zeigen, gibt das Tricyclogurjunen die Turnersche Farbreaktion nicht. Durch fraktionierte Destillation des Rohgurjunens wurde ein Sesquiterpen erhalten von den Eigenschaften: Sdp.  $114$  bis  $116^{\circ}$  ( $10$  mm),  $d_{20^{\circ}}$   $0,918$ ,  $\alpha_D - 95^{\circ}$ ,  $n_D$   $1,5010$ . Diese Fraktion bestand aus ziemlich reinem Tricyclengurjunen ( $\alpha$ -Gurjunen). Bei der Reduktion nahm es nur zwei Atome Wasserstoff auf; es lieferte bei der Oxydation kein Gurjunenketon, gab aber in ausgezeichnetem Maße die Turnersche Farbreaktion. Bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff nahm das Rohgurjunen nur  $2$  Atome Wasserstoff auf, woraus die Autoren schlossen, daß es keine bicyclischen Sesquiterpene enthalten kann.

NACHWEIS DES GURJUNBALSAMÖLS. Gurjunbalsamöl ist wegen seines schwachen Geruchs ein sehr gefährliches Fälschungsmittel für andre ätherische Öle. Durch den hohen

Siedepunkt, das starke Drehungsvermögen sowie die Schwerlöslichkeit des Öls in Alkohol verursacht das Auffinden indes meist keine großen Schwierigkeiten. Über den Nachweis von Gurjunbalsamöl in Rosenöl und Copaivabalsamöl siehe Bd. II, S. 597 u. 620.

#### 485. Balaobalsamöl.

Dem Gurjunbalsam ähnliche, als „Wood oils“ bezeichnete Balsame werden auf den Philippinen von einigen *Dipterocarpus*-Arten auf gleiche Weise wie jener gewonnen. Die Stammpflanze des in seiner Heimat allgemein verwendeten Balaobalsams<sup>1)</sup> ist *Dipterocarpus grandifluus*, ein Baum, der bei den Eingeborenen „Apitong“ heißt.

Der Balsam, der ein Gemisch von festem Harz, Wasser und 25 bis 40 % flüchtigem Öl ist, dient zum Kalfatern der Boote oder als Holzlack und wird für diese Zwecke mit anderm festem Harz oder mit Kalk vermischt verwendet, bisweilen wird er auch zu Beleuchtungszwecken gebraucht. Zur Gewinnung schlägt man in den Baum eine becherförmige Höhlung, die nach Bedarf ausgeschöpft wird. Läuft das Harz schwer aus dem angeschlagenen Baum, so wird dieser angezündet; das dann schnell nachfließende Produkt färbt sich in letzterem Fall allerdings dunkel. Die Höchstmenge, die ein Baum an einem Tage zu liefern vermag, beträgt etwa 1 kg. Das frische Harz ist weiß, dunkelt aber bald nach und trocknet leicht beim Stehenlassen in dünner Schicht; es bildet keine homogene Flüssigkeit und enthält große Mengen körniger Substanzen, die sich jedoch nicht lösen, sondern in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Es riecht schwach, aber charakteristisch, scheint sich, außer in Alkohol, in allen Lösungsmitteln zu lösen und enthält Wasser, das ohne weiteres nicht abgeschieden werden kann. Erst durch Mischen des Balsams mit sesquiterpenhaltigem Öl und Erhitzen im Ölbad auf über 140° geht das Wasser weg, und bei wesentlich höherem Erhitzen erhält man schließlich eine klare Lösung, die beim Abkühlen wieder halb erstarrt. Gegen fette Öle verhält sich der Balsam genau so, und diese Eigenschaft ist um so wichtiger, als sie für die Lackfabrikation von Bedeutung ist. Während der

<sup>1)</sup> A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. I (1906), A, 191.

Balaobalsam bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, erhärtet er bei der Dampfdestillation und wird so zäh, daß es unmöglich ist, dabei mehr als Spuren eines flüchtigen Öls zu gewinnen. Auch durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die flüchtigen Substanzen nicht abscheiden, weil die Masse von Anfang an schäumt und der entwässerte Rückstand fest wird. Man muß daher über freier Flamme destillieren, wobei schließlich 50 % des Balsams übergehen, von denen etwa die eine Hälfte aus Öl, die andre aus Wasser besteht. Die Siedetemperaturen schwanken zwischen 250 und 300°, die Hauptmenge geht bei 260 bis 264° (760 mm) oder 151 bis 154° (40 mm) über;  $d_{30}^{30}$  0,9127 bis 0,9131;  $\alpha_{D,30}$  +78,5 bis +87°. Das Destillat war schwach gelb und hatte den charakteristischen Geruch des Balao.

R. F. Bacon<sup>1)</sup> hat in dem durch Destillation unter Atmosphärendruck und im Vakuum erhaltenen Öl, außer einem Gemenge von (in Äther nur teilweise löslichen) kristallinen Säuren, in der Fraktion vom Sdp. 128 bis 131° (13 mm) ein Sesquiterpen nachgewiesen, das nach dreimaliger Destillation über Natrium ein farbloses Öl von folgenden Eigenschaften darstellte: Sdp. 261 bis 262,4° (gew. Druck), 118 bis 119° (8 mm),  $d_{4}^{30}$  0,9104,  $\alpha_{D,30}$  +116,4°,  $n_{D,30}$  1,4956, V. Z. 0, Mol.-Refr. gef. 65,9, ber. f.  $C_{15}H_{24}$  66,15. Demnach war das Sesquiterpen bicyclisch und doppelt ungesättigt. Versuche, charakteristische Abkömmlinge oder Oxydationsprodukte zu erhalten, schlugen fehl. Gegen Belichtung schien das Terpen insofern empfindlich zu sein, als nach 1 $\frac{1}{2}$ jähriger Aufbewahrung in einer Glasstöpselflasche die Drehung auf +101,2° zurückgegangen war; die übrigen Konstanten hatten sich fast nicht geändert.

#### 486. Malapahobalsamöl.

Ebenfalls auf den Philippinen wird nach A. M. Clover<sup>2)</sup> der Malapahobalsam gewonnen. Die Stammpflanze ist *Dipterocarpus vernicilluus* Blanco, ein Baum, der bei den Eingeborenen „Panao“ heißt. Dieser Balsam wird nicht so viel verwandt wie Balao, wahrscheinlich weil er schwerer trocknet. Seine Darstellung ist

<sup>1)</sup> A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 121.

<sup>2)</sup> *Ibidem* 1 (1906), A, 198.

dieselbe wie bei jenem. Der frische Balsam ist weiß, zähflüssig und von charakteristischem Geruch, durch den er von ähnlichen Produkten unterschieden werden kann. Er absorbiert Luftsauerstoff und dunkelt beim Stehen nach, trocknet aber selbst in dünner Schicht schwer. Bei 100° wird er flüssiger (Unterschied vom Balao); er löst sich in Äther oder Chloroform unter Wasserabscheidung und ist auch in Alkohol und Benzol zum Teil löslich; keiner seiner Bestandteile löst sich in Wasser. Über freier Flamme destilliert, verhält er sich wie Balaobalsam. Alle Proben enthielten Wasser (ca. 25 0/0), sesquiterpenhaltiges Öl (ca. 35 0/0) und feste Bestandteile (ca. 40 0/0). Das Sesquiterpen des Malapahobalsams siedet fast vollständig von 256 bis 261° (760 mm);  $d_{30}^{30} 0,9165$ ;  $\alpha_{D30} - 54^{\circ}$ .

#### 487. Mayapisbalsamöl.

Der Mayapisbalsam wird von *Dipterocarpus anisoptera vidaliana* gewonnen, einem ausschließlich auf den Philippinen vorkommenden Baum<sup>1)</sup>. Er ist in seinem Verhalten den beiden vorher beschriebenen Balsamen sehr ähnlich. Eine Probe enthielt 15 0/0 Wasser und 25 0/0 sesquiterpenhaltiges Öl. Im Rückstand blieb ein hartes Harz. Das im Vakuum rektifizierte Öl hatte eine hellgelbe Farbe.  $d_{30}^{30} 0,9056$ ; Siedetemperatur 132 bis 140° (17 mm).

#### 488. Öl aus festem Lagambalsam.

Der feste Lagambalsam stammt nach L. van Itallie und M. Kerbosch<sup>2)</sup> von *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. oder *D. trinervis* Bl., zwei nahe verwandten, vielleicht identischen Dipterocarpaceen<sup>3)</sup>. Er kommt aus dem Innern Sumatras. Bei der Destillation mit Wasserdampf sind aus diesem Balsam 10,5 bis 22 0/0 eines ätherischen Öls gewonnen worden, für das folgende Daten gefunden wurden:  $d_{15}^{15} 0,9065$ ,  $\alpha_D - 8,9^{\circ}$ ,  $n_{D16,5} 1,50029$ . Es besteht aus Caryophyllen (Smp. des Nitrosits 112 bis 113°).

<sup>1)</sup> A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), A, 201.

<sup>2)</sup> Arch. der Pharm. 250 (1912), 199.

<sup>3)</sup> Der flüssige Lagambalsam wird von *Canarium eupteron* Miq. (Familie der Burseraceae) abgeleitet. Siehe S. 148.

**489. Dammarharzöl.**

Die Hauptmenge des jetzt in den Handel kommenden Dammarharzes kommt von *Shorea Wiesneri* Schiffn. (Familie der *Dipterocarpaceae*) und von nahe verwandten Arten.

H. Haensel<sup>1)</sup> erhielt bei der Destillation des Harzes 1,06 % eines goldgelben, optisch inaktiven Öls;  $d_{21} 0,9352$ . Es begann bei 205° zu sieden, bis 240° gingen 60 % über, bis 265° weitere 30 %; der Rest verharzte.

*Familie: CISTACEAE.***490. Ladanumöl.**

**Herkunft und Gewinnung.** Ladanum oder Labdanum ist eine weiche, harzige Masse, die von mehreren Arten der Gattung *Cistus*, hauptsächlich von *C. creticus* L. und von *C. ladaniferus* L. (Familie der *Cistaceae*) auf Kreta gewonnen wird. Das klebrige Exsudat der Drüsenhaare der Blätter bleibt am Fell und den Bärten der weidenden Ziegen hängen und wird daraus mit einer Art von Kamm entfernt. In Spanien werden die Zweige, besonders von *C. ladaniferus*, mit Wasser ausgekocht, worauf das sich an der Oberfläche ansammelnde Harz abgeschöpft wird<sup>2)</sup>.

Bei der Destillation des Ladanumharzes erhielten Schimmel & Co.<sup>3)</sup> 0,91 % eines goldgelben Öls von schönem, kräftigem Ambrageruch. Nach halbjährigem Stehen setzten sich prachtvolle Kristalle daraus ab, die etwa den vierten Teil des ganzen Öls ausmachten<sup>4)</sup>.

**Zusammensetzung.** Nach H. Masson<sup>5)</sup> enthält das Öl zwei Ketone. Er behandelte eine Fraktion vom Sdp. 85 bis 90° (15 mm) mit Hydroxylaminchlorhydrat, wobei er ein Oxim vom Sdp. 133° (16 mm) erhielt. Aus diesem wurde das Keton regeneriert, das, über das Semicarbazon (Smp. 207°) gereinigt, bei 200° (91° bei

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 47 (1902), 819.

<sup>2)</sup> Vgl. E. M. Holmes, Perfum. Record 2 (1911), 132, 155.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 63.

<sup>4)</sup> *Ibidem* Oktober 1893, 24.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 154 (1912), 517.