

Die Industrie der Riechstoffe im 19. Jahrhundert

Klaus Stanzl

Einleitung

Der Aufsatz beschreibt das Entstehen von zwei Industriezweigen im 19. Jahrhundert, welche als Industrie der einfachen Riechstoffe und Industrie der komplexen Riechstoffe bezeichnet wurden und zeigt für letztere den Einfluss von Otto Wallach (1847–1931) auf die Verwissenschaftlichung dieser Industrie auf. Am Anfang waren die Ermittlung und Darstellung von einfachen Riechstoffen nicht das Resultat einer systematischen Forschung, sondern diese wurden mehr zufällig bei Untersuchungen auf dem Gebiet der allgemeinen organischen Chemie entdeckt. Infolgedessen wurde dann das aromatische Prinzip eines natürlichen Riechstoffes durch eine organische Verbindung gezielt imitiert. Die Industrie der ätherischen Öle wurde Industrie der komplexen Riechstoffe genannt, da ätherische Öle aus vielen Einzelkomponenten bestehen. Der große Unterschied zur Industrie der einfachen Riechstoffe bestand darin, dass bei den komplexen Riechstoffen noch die Zerlegung in die einzelnen Bestandteile hinzu kam, wobei Wallach eine entscheidende Rolle spielte.¹

Der Anfang der systematischen Untersuchungen künstlicher Riechstoffe ist in Deutschland zu suchen und begann in Berlin im Labor von August Wilhelm Hofmann (1818–1892), als ein junger Chemiestudent, Wilhelm Haarmann (1847–1931), ein Thema für seine Doktorarbeit suchte. Dabei stieß er durch Zufall auf einen Stoff, der den charakteristischen Geruch der Vanilleschote ausmachte. In mühsamer Arbeit isolierte der Doktorand diese Substanz, die von ihm als Vanillin bezeichnet wurde. Aufbauend auf diesen Ergebnissen gründete er die erste Firma, die einen künstlichen Riech- und Geschmackstoff technisch herstellte und nahm gleichsam seinen Kommilitonen Ferdinand Tiemann (1848–1899) als wissenschaftlichen Berater und stillen Teilhaber in die Firma auf. Zielorientiert erweiterte er durch intensive Forschung über die Jahre in Zusammenarbeit mit der Universität Berlin, an der Tiemann wirkte, seine Produktpalette. Da die ersten Synthesen keinen Preisvorteil gegenüber der natürlichen Vanille brachten, wurde nach immer neuen Wegen gesucht, Vanillin herzustellen. Patente wurden erteilt und von anderen Firmen verletzt. Es fand ein harter Kampf um die Vorherrschaft dieses Industriezweiges, nicht nur in Deutschland, sondern in ganz Europa statt. Wer letztendlich als Sieger hervorgehen sollte, war aus damaliger Sicht nicht abzusehen.

Über die spannende Geschichte der Entdeckung künstlicher Riechstoffe ist erstaunlich wenig geschrieben und geforscht worden. In vielen Büchern, die sich mit dem Thema Parfüm beschäftigen, gibt es immer wieder Hinweise auf die eingesetzten Rohstoffe, aber keine geschichtliche Aufarbeitung des Themas. Über die Entstehung der Riechstoffindustrie schreibt der Chemieprofessor Georg Schwedt (*1943) in seinem Buch „Betörende Düfte, sinnliche Aromen“.² Ein Kapitel ist den Produkten aus Holzminden an der Weser gewidmet, der Heimat von Haarmann. Drei weitere Arbeiten über Haarmann schrieb Björn Bernhard Kuhse (*1938). Die Werke waren seine chemiedidaktische Dissertation,³ die zweite Publikation war eine schlecht geschriebene, leider mit vielen Fehlern behaftete Biographie⁴ über Haarmann, und als drittes veröffentlichte er einen fiktionalen Roman, unter dem Thema „Der Herr der Düfte“,⁵ in dem er es mit der Historizität nicht allzu genau nimmt. Eine weitere Publikation zu dieser Thematik stammt wiederum von Schwedt aus dem Jahre 2017. Dieses Buch beschränkt sich auf die erste Phase der Entdeckung des Vanillins und zitiert überwiegend Quellen, ohne diese zu kommentieren.⁶

Zur selben Zeit wie Haarmann lebte Wallach. Beide waren zusammen in Friedrich Wöhlers (1800–1882) Labor in Göttingen und verließen die Stadt 1869. Wallachs Hauptforschungsgebiet wurde 1884 die Aufklärung der in Pflanzen vorkommenden Terpene, für die er 1910 den Nobelpreis erhielt. Terpene sind Bestandteile von flüchtigen, ätherischen Ölen, die zu Parfümzwecken eingesetzt werden können. Wallach begann sein wissenschaftliches Arbeiten 1867 als Student bei Wöhler in Göttingen und folgte 1889 Victor Meyer (1848–1897) auf Wöhlers prestigeträchtigen Lehrstuhl. Wallachs Forschung leistete einen entscheidenden Beitrag für Unternehmen, die sich mit der Herstellung von Riechstoffen und der künstlichen Nachstellung von ätherischen Ölen beschäftigten. Er wandte sich gegen die wenig wissenschaftlichen Methoden, die diese zur Identifizierung der ätherischen Öle benutzten und forderte die Firmen zur Mitarbeit auf. Die Industrie, an der Spitze die Firma Schimmel & Co. in Leipzig, folgte seinem Ruf. Die enge Zusammenarbeit zwischen Wallach und der Industrie der ätherischen Öle zeigte sich darin, dass viele seiner Schüler in leitende Positionen bei den verschiedenen Firmen zur Herstellung ätherischer Öle gelangten.

Über das Leben und Wirken von Wallach sind einige, kurze Zusammenfassungen geschrieben worden,⁷ und es gibt die Nekrologe von Adolf Windaus (1876–1959) und Leopold Ruzička (1887–1976).⁸ Die beiden einzigen biographischen Veröffentlichungen basieren auf einer maschinenschriftlichen Abschrift von Wallachs Autobiographie, die mit „Lebenserinnerungen“ überschrieben war und als Traditionsquelle mit Vorsicht zu genießen ist. Wallach dürfte den Text zwischen 1924

und 1928 verfasst haben.⁹ Dies ist erstaunlich wenig für einen Wissenschaftler, der als erster Göttinger den Nobelpreis erhielt.

Die Industrie der einfachen Riechstoffe – Die Gründung der Firma Haarmann & Reimer

Beginnen wir mit der Industrie der einfachen Riechstoffe und mit Haarmann, der am 24. Mai 1847 als Sohn des Oberkommissars, dem Administrator der Steinbrüche im Solling, Heinrich Wilhelm Haarmann (1802–1884) geboren wurde, eine angesehene Persönlichkeit der Stadt Holzminden, die damals zum Herzogtum Braunschweig gehörte. Im Oktober 1866 legte Haarmann am Holzmindener Gymnasium das Abitur ab und ging anschließend an die Bergakademie Clausthal. Nach einem Jahr wechselte er nach Göttingen und arbeitete dort unter Friedrich Wöhler (1800–1882), den er im Mai 1869 verließ, um in Berlin bei August Wilhelm Hofmann (1818–1892), dem damals bekanntesten deutschen Chemiker und Mitbegründer der Deutschen Chemischen Gesellschaft, zu forschen.¹⁰ Zur fast gleichen Zeit kam Ferdinand Tiemann (1848–1899) in das Labor von Hofmann, mit dem Haarmann Seite an Seite arbeitete. Tiemann, der zuerst eine kaufmännische Lehre absolviert hatte, begann 1866 Chemie und Pharmazie am Collegium Carolinum in Braunschweig zu studieren, mit dem Ziel dem Stiefbruder seines Vaters nachzueifern, der es als Apotheker in Braunschweig zu beachtlichem Wohlstand gebracht hatte. Er bestand 1868 zunächst das Examen als Apotheker und schien sich dennoch mit höheren Plänen zu beschäftigen. Er ging daraufhin mit einem Empfehlungsschreiben seines Mentors, dem technischen Chemiker und Schwager Justus von Liebig (1803–1876), Friedrich Knapp (1814–1904), nach Berlin zu Hofmann. Tiemann promovierte als Externer 1870 an der Universität Göttingen mit dem Thema „Noch ein Beitrag zur Kenntnis von Abkömmlingen des Toluols und des Guanidins“.¹¹ Die gemeinsame Zeit von Haarmann und Tiemann in Berlin wurde durch den deutsch-französischen Krieg von 1870/71 unterbrochen, denn sie dienten in verschiedenen Regimentern.

Im Anschluss daran und der damit verbundenen Rückkehr nach Berlin, suchte Haarmann nach einem Thema für seine Dissertation, wobei ihm sein Laborkollege Tiemann half. Er besorgte ihm Reste einer Substanz, die aus dem Cambialsaft von Nadelhölzern gewonnen worden war und von seinem ehemaligen Kommilitonen Wilhelm Kubel (1832–1903) stammte. Kubel war einziger Hilfslehrer für Chemie am Collegium Carolinum, der heutigen Universität Braunschweig, und unterrichtete während Tiemanns Braunschweiger Zeit an dieser Universität. Er hatte aber 1870 der Forschung Lebewohl gesagt und eine Apotheke in Holzminden übernommen. Auch Kubel hatte das Produkt nicht selbst isoliert, sondern von Theodor Hartig (1805–1880), einem Professor der Forstwirtschaft am Colle-

gium Carolinum, erhalten, welcher 1861 im Cambialsaft der Lärche eine kristallisierende Substanz entdeckte. Den von ihm gefundenen, dem Salicin ähnlichen Körper, überließ er Kubel zur weiteren Untersuchung. Der Cambialsaft ist

die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn zur Zeit der Holzbildung die Bäume gefällt und entrindet werden, das auf der Oberfläche des Holzes zurückbleibende Cambium mittels Glasscherben abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst wird.¹²

Die von Hartig isolierte Verbindung wurde zuerst in Lärchen (*Larix Europæ*) gefunden und deshalb nannte er sie Laricin. Nachdem man sie bei allen Kiefernarten entdeckt hatte, wurde sie in Abietin umbenannt und erhielt dann von Kubel, in Übereinstimmung mit Hartig, den Namen Coniferin, da sie im Holz von allen Nadelbäumen vorkommt und der Name Abietin schon ein aus dem Strassburger und kanadischen Terpentin gewonnenes Harz führte. Kubel hatte im Jahr 1866 die erste chemische Untersuchung dieser Substanz veröffentlicht und das Coniferin als Glucosid identifiziert, das bei 185°C schmolz, sich bei höheren Temperaturen bräunlich verfärbte und schließlich bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung eines eigenartigen Karamellgeruchs verkohlte. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltete es Glucose ab und übrig blieb eine harzartige Substanz. Das neben dem Zucker abspaltbare Produkt hatte er nicht identifizieren können, bemerkte aber bei dieser Reaktion einen Vanillegeruch.¹³

In seiner Doktorarbeit wiederholte Haarmann zuerst die Versuche von Kubel und konnte dessen Ergebnisse bestätigen. Er fand, dass das Coniferin durch Trocknen 3 Mol Wasser verliert. Aufgrund der ihm zur Verfügung stehenden geringen Menge von 20 Gramm, konnte er nur wenige Versuche durchführen. Er oxidierte Coniferin mit Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure und löste damit eine starke Reaktion aus. Im entstandenen wasserhellen Destillat kristallisierten nach Wochen farblose Nadeln von aromatischem Geruch. Aus dem Verhalten gegen Silberlösung und Natriumbisulfit schloss er, dass es sich bei der entstandenen Verbindung um ein Aldehyd handeln musste. Der Durchbruch gelang ihm, als er anstelle der verdünnten Schwefelsäure Emulsin zur Abspaltung des Zuckers verwendete. Haarmann erhielt nach zwölf Stunden eine weiße, kristallartige Masse. Er trennte den Zucker durch Ausschütteln mit Ether ab und bestimmte ihn als Traubenzucker. Nachdem er den Ether verdunsten ließ, bildeten sich aromatisch riechende, weiße Kristalle. Um die Struktur der neugefundenen Verbindung zu bestimmen, stand ihm nicht wie heute die instrumentelle Analytik zur Verfügung, sondern er musste mit Hilfe von chemischen Reaktionen die Zusammensetzung ermitteln. Eine Reaktion mit schmelzendem Kali und Salzsäure ergab eine Verbindung mit schwachem Nelkengeruch, die er nach Reinigung als Protocatechu-

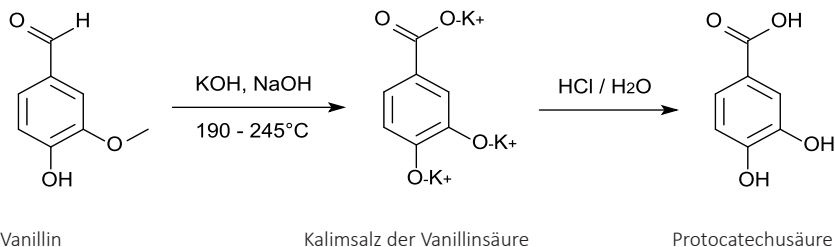


Abb.1: Synthese von Protocatechusäure.

säure, ein damals bekanntes Molekül, identifizierte. Sie entsteht aus dem von Haarmann als Vanillin bezeichneten Molekül durch Demethylierung des Kaliumsalzes der Vanillinsäure nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 1.

Der schwache Nelkengeruch, der ihm bei der Reaktion aufgefallen war, ließ ihn die gleiche Reaktion mit Eugenol (Abb. 2) durchführen, und er erhielt ebenfalls Protocatechusäure. Er folgerte, dass in der ersten Phase bei der Reaktion Nelkensäure entsteht, die bei stärkerem Erhitzen in die Säure überführt wird. Er schloss, dass innerhalb des Coniferinmoleküls (Abb. 3) eine „Eugenolartig - construierte Gruppe anzunehmen“¹⁴ sei. Haarmann erhielt durch weitere Reaktionen aus dem Coniferin Coniferylalkohol und Traubenzucker. Die Struktur der Nelkensäure (Eugenol) war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt, und Haarmann vermutete, nachdem er weitere Versuche mit Eugenol durchgeführt hatte, einen molekularen Aufbau, der sich, mit Ausnahme der Stellung der Doppelbindung in der Seitenkette, später als korrekt herausstellen sollte.¹⁵

Aufgrund der ihm zur Verfügung stehenden geringen Menge, gelang es Haarmann nicht, die Struktur der neu gefundenen Verbindung zu ermitteln. Eine Methode zur Herstellung industrieller Mengen der aromatisch riechenden Substanz hatte er ebenfalls noch nicht gefunden. Haarmann, der jetzt eng zusammen mit Tiemann arbeitete, glaubte aber aufgrund der bisherigen Ergebnisse einen Weg entdeckt zu haben, das aromatische Prinzip der Vanille isolieren zu können, weswegen sie die Arbeit gemeinsam fortführten. Im Frühjahr und Sommer des nächsten Jahres sammelten sie nicht ohne Mühe etwa 2,5 Kilogramm Coniferin und hatten damit genügend Substanz, um vernünftig weiter forschen zu können. Über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen berichtete Tiemann in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vom 23. März 1874. Tiemann beschrieb die Versuche, die Haarmann in seiner Doktorarbeit gemacht hatte, und ergänzte

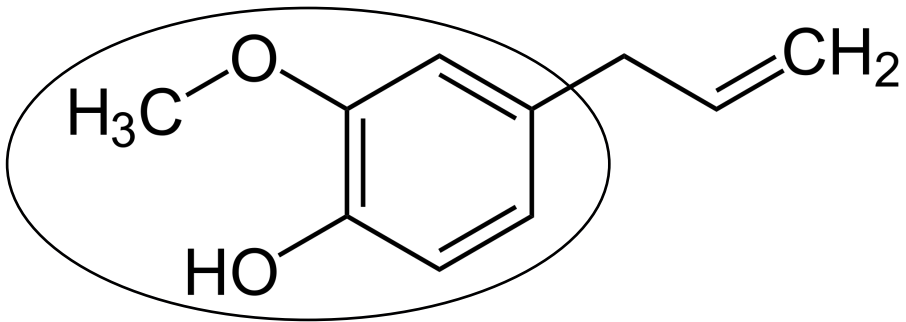


Abb. 2: Eugenol – Nelkenäure: Der eingekreiste Teil der Struktur der Nelkenäure taucht im Vanillinmolekül ebenfalls auf.

beim Umkristallisieren aus Wasser unter Anwendung einer geringen Menge Tierkohle werden auch hier die bereits beschriebenen prachtvollen Kristalle der nach Vanille riechenden und schmeckenden Verbindung gewonnen. Dieselben schmelzen in reinem Zustande bei 80–81 C. (uncorr.) sind leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Aus den von der reinen Substanz gemachten Analysen erhellt unzweifelhaft, dass dieselbe nach der Formel $C_8H_8O_3$ zusammengesetzt ist. Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar, reagiert in ihren Lösungen stark sauer und gibt mit Basen wohl charakterisierte Salze.¹⁶

Sie synthetisierten eine Reihe von Salzen und kamen zu dem Schluss, dass es sich bei der aus Coniferin hergestellten, wohlriechenden Substanz um eine bekannte, bisher aber nur durch die Natur hergestellte Verbindung handeln konnte. Sie nahmen an, dass sie die entscheidende geruchs- und geschmacksgebende Komponente der Vanilleschoten entdeckt hatten, das Vanillin. Sie behaupteten, dass ausschließlich diese Verbindung für das angenehme Aroma der Vanille verantwortlich sei. Heute wissen wir, dass diese Behauptung nicht stimmt, denn das komplexe Aroma der Vanille setzt sich aus mehr als 400 Komponenten zusammen, von denen etwa 35 entscheidend zum typischen Aroma beitragen.¹⁷

Haarmann hatte nie daran gedacht, eine wissenschaftliche Karriere einzuschlagen und wollte die Ergebnisse seiner Dissertation kommerziell verwerten. Heute würde man sagen, er gründete ein Start-up, was in den 1860er Jahre in der Chemie häufig vorkam. Viele chemische Firmen wurden ins Leben gerufen, die im rohstoffarmen Deutschland den Weg zur Weltmarktführerschaft der deutschen Chemie einläuteten. Sie verarbeiteten das durch Verkokung von Kohle für die Stahlindustrie anfallende, bis dahin aber wertlose, Abfallprodukt Steinkohlenteer zu gut zu verkaufenden Farbstoffen. Es wurden Teerfarbenfabriken in großer Zahl gegründet. Bayer entstand 1863 und startete mit der Produktion des roten

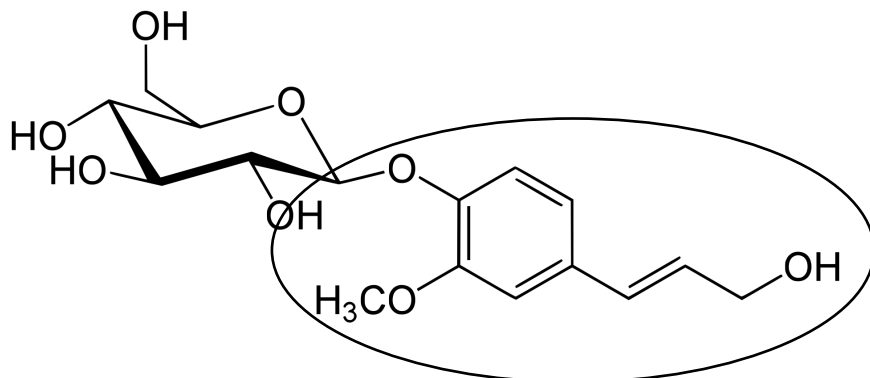


Abb.3: Coniferin: Die eingekreiste Struktur ist der Nelkensäure ähnlich.

Farbstoffes Fuchsin. Ebenfalls 1863 entstanden Hoechst und Kalle, während die BASF 1865 gegründet wurde. Carl Martius (1838–1920), ebenfalls ein Schüler Hofmanns, und Paul Mendelsohn-Bartholdy (1841–1880) eröffneten 1867 die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und 1870 entstand die Cassella.¹⁸ Haarmann folgte diesen Beispielen, gründete 1874 eine Firma in seiner Heimatstadt Holzminden, die Vanillin aus dem Holz von Nadelbäumen herstellte. Freunde und Verwandte halfen ihm, das notwendige Kapital zu beschaffen und so war es ihm möglich, die Ergebnisse seiner Dissertation wirtschaftlich zu verwerten. Haarmann's Vanillinfabrik zu Holzminden war die erste Fabrik, die einen Riech- oder Aromastoff technisch herstellte.¹⁹ Im Vergleich zum heutigen schwierig zu erreichenden Holzminden, lag die kleine Stadt, die Mitte des 19. Jahrhunderts mehr als 4.500 Einwohner zählte, zentral im Deutschen Reich, an der schiffbaren Weser und an der Bahnstrecke Kreiensen-Altenbeken, umgeben von Wäldern, die es Haarmann ermöglichten, den notwendigen Ausgangsstoff aus den Nadelhölzern günstig zu gewinnen. Zu diesem Zweck überließ ihm der Herzog von Coburg-Gotha einen Tannenwald.²⁰

Haarmann beantragte ein Patent auf die Erfindung, das er am 10. April 1874 für fünf Jahre von der herzoglich braunschweig-lüneburgischen Kreisdirektion erhielt. Nachdem am 1. Juli 1877 das Kaiserliche Patentamt in Berlin seine Arbeit aufnahm, wurde ihm am 12. Juli 1877 ein Deutsches Reichspatent für ein Verfahren, das Vanillin künstlich herzustellen auf zwölf Jahre gewährt. Dort steht geschrieben:

Ich stelle das Vanillin aus dem Coniferin oder direkt aus dem Coniferin enthaltenden Cambialsaft der Coniferen oder endlich einem Auszuge aller Pflanzenteile der Coniferen, in welchem sich Coniferin befindet, dar. Coniferin wird in Wasser gelöst und mit irgend einem Oxydations-

mittel, z.B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung oder Salpetersäure übergossen und längere Zeit erwärmt, die Lösung wird mit Äther abdestilliert. Der Rückstand, aus Vanillin und mit Vanillin in Zusammenhang stehenden Körpern bestehend, wird durch öfteres Umkristallisieren von letzterem befreit und das so gewonnene Vanillin dem Handel zugeführt.²¹

Sehr früh ließ er sich die Vanillinsynthese auch in den USA und im Vereinigten Königreich patentieren.²²

Vanille war ein damals gefragtes Gewürz, das die im 19. Jahrhundert aufstrebende deutsche Schokoladenindustrie benötigte, um ihren Produkten den feinen Geschmack zu verleihen. Die Vanillepflanze, das einzige Orchideengewächs, das essbare Früchte hervorbringt, wuchs ursprünglich ausschließlich in den Regenwäldern Mexikos. Im 18. Jahrhundert versuchten die Europäer die Pflanze in tropischen Regionen außerhalb Europas zu kultivieren und scheiterten dabei kläglich, so dass die Vanilleproduktion für lange Zeit ein Monopol Mexikos blieb. Es gelang zwar, Stecklinge in Gewächshäusern Europas großzuziehen und diese auch zum Blühen zu bringen, es bildeten sich aber keine Früchte. Der Grund ist das spezielle Ökosystem Mexikos, bestehend aus Kolibris und bestimmten Bienen-, Ameisen-, und Schmetterlingsarten, die die komplizierte Bestäubung der Orchidee besorgen. Erst nachdem es gelungen war, den Fortpflanzungsmechanismus aufzuklären, wurde es möglich Vanilleplantagen in Madagaskar, den Seychellen, auf den Komoren und auf der Île de Bourbon anzulegen. Die Bestäubung der Blüten erfolgt dort manuell durch Zerreißen der die männlichen und weiblichen Fortpflanzungsorgane trennenden Membran. Diese Operation wird durch Kinder oder Frauen mit viel Geschicklichkeit durchgeführt, bei der eine Person täglich 1.000 bis 1.500 Blüten bestäuben kann. Die nach etwa acht Monaten geernteten grünen Früchte sind völlig geschmacklos und erhalten erst durch Fermentierung ihr typisches Aroma.²³

Ein Kilogramm mexikanische Vanille kostete 1875 208 RM, während die Bourbonvanille mit 192 RM gehandelt wurde, und man für die Vanille Nr. 4.240 RM bezahlte.²⁴ Das synthetische Vanillin stand in Konkurrenz zur dieser natürlichen Quelle und deshalb war es notwendig, eine exakte Methode zur Bestimmung des Vanillingehalts der Vanilleschoten zu besitzen. Nur auf diesem Wege konnte gezeigt werden, dass das synthetische Produkt dem natürlichen ebenbürtig war. Man vermutete, dass die Menge an Vanillin in den Vanilleschoten der verschiedenen Sorten stark schwankte und wollte den Vanillingehalt als Authentifizierung für dessen Qualität benutzen. Tiemann und Haarmann bestimmten nach einem von ihnen 1875 entwickelten Verfahren für die mexikanische Vanille einen Gehalt

in Abhängigkeit von Erntejahr und Qualität, der zwischen 1,32 % und 1,86 % lag, was einem Vanillinpreis von 11,18 bis 15,75 RM pro Gramm entsprach. Für die Bourbonvanille schwankte der Wert zwischen 0,75 und 2,90 % und der Preis für Vanillin zwischen 6,62 und 25,60 RM, und für die Javavanille lag er zwischen 1,56 und 2,75 %.²⁵ Es war nun möglich, einen Preisvergleich der natürlichen Vanille und dessen Hauptbestandteil, dem Vanillin, und der synthetischen Ware anzustellen. Haarmann und Tiemann schreiben, dass durch die obigen Resultate ihre früheren Versuche bestätigt wurden,

wenn auch das bessere oder schlechtere Aussehen, nach welchem vornehmlich man verschiedene Qualitäten der Vanille unterscheidet, nicht immer genau einem höheren oder geringerem Vanillingehalt entspricht, die besten Qualitäten der Vanille doch im Durchschnitt 1,5–2,5 % Vanillin enthalten. Der Geruch und Geschmack des Vanillins machten es von vornherein unzweifelhaft, dass diese Verbindung das eigentliche aromatische Prinzip der Vanille sei [...].²⁶

Zuwachs erhielt das Duo Tiemann Haarmann durch Karl Reimer (1845–1883), der ebenfalls im Labor von Hofmann studierte und 1871 „Über einige Derivate des Gärungsalkohols“ promovierte. Um 1875 machte Reimer die Entdeckung, dass sich bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in Gegenwart von Alkalien Salicylaldehyd bildete, eine bis dahin schwer zugängliche Substanz. Durch das von ihm gefundene Verfahren, war es jetzt möglich diese Verbindung in beliebiger Menge und zu kleinstem Preis herzustellen.²⁷ Versuche mit anderen aromatischen Alkoholen zeigten, dass es sich um einen allgemein gültigen Prozess handelte, der den Chemikern unter der Bezeichnung Reimerscher Prozess bekannt wurde. Reimer arbeitete im Labor von Hofmann weiter an diesem Thema, jetzt zusammen mit Tiemann, und sie publizierten die Ergebnisse, so dass dieses Verfahren später unter dem Namen Reimer-Tiemann Reaktion in die Chemiegeschichte einging.²⁸ Reimer berichtete schon 1876, dass es ihm und Tiemann gelungen war, aus Guajacol mittels oben erwähnter Reaktion Vanillin herzustellen.²⁹ Er hatte die Absicht, die neu gefundene Bildungsweise aromatischer Aldehyde, technisch zu verwerten, und trat als Partner in die Vanillinfabrik von Haarmann ein, die den Namen 1876 in Haarmann & Reimer änderte.

Leider lieferte die Synthese des Vanillins aus Guajacol zu geringe Ausbeuten, so dass wirtschaftlich kein Vorteil gegenüber der Herstellung aus Coniferin bestand. Ebenfalls 1876 war es aber Tiemann bereits gelungen, Vanillin aus Eugenol herzustellen.³⁰ Eugenol ist aus Nelkenöl leicht zugänglich, in dem es zu etwa mit 70–80 % enthalten ist. Durch die alternative Synthese, die aber noch Probleme bereitete, da gleichzeitig das schwer abzutrennende und nicht angenehm riechende Methoxysalicylaldehyd entstand, konnte der Verkaufspreis des Vanillins

von ursprünglich 7.000 bis 9.000 Mark je Kilogramm auf 750 Mark im Jahre 1885 reduziert werden. Dieser Weg blieb für längere Zeit die kostengünstigste Variante, Vanillin künstlich herzustellen. Einen besseren Weg fand Tiemann, als er Eugenol direkt in Vanillin überführte, indem er dessen Hydroxylgruppe durch Acylierung schützte und diese Gruppe nach beendeter Oxidation wieder abspaltete. Es dauerte bis 1891, als er entdeckte, dass das im Nelkenöl enthaltene Eugenol sich glatt in Isoeugenol überführen lässt und man aus diesem durch anschließende Oxidation mit Peroxiden Vanillin in deutlich höheren Ausbeuten erhält.³¹ Das neue Verfahren erlaubte, den Preis auf 30 Mark je Kilogramm zu reduzieren. Durch die deutlich gesunkenen Produktionskosten des Vanillins stellte jetzt die künstliche Variante eine preislich interessante Alternative zur natürlichen Vanille dar.³²

Die Möglichkeit, das synthetische Produkt profitabel zu verkaufen, lockte mehr und mehr Konkurrenten an. Die führende Marktposition musste von Haarmann und Reimer teuer erkaufte werden. Es entstand ein Vanillinkartell mit H&R, C. F. Boehringer & Söhne, der Firma Schimmel & Co. sowie der Chemischen Fabrik auf Actien, vorm. Schering.³³ Trotzdem wurden weitere Verfahren zur Herstellung von Vanillin entwickelt. Julius Bertram (1851–1926), der Forschungsleiter der Firma Schimmel, ließ sich die Synthese von Vanillin aus Protocatechualdehyd, der einfach aus Safrol zu erhalten war, schützen.³⁴ Traub patentierte 1894 ein weiteres Verfahren, Vanillin aus Guajacol herzustellen.³⁵ Die Firmen Haarmann und de Laire sicherten sich die Rechte auf ein Verfahren der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel in 1895, für das sie eine beträchtliche Summe an Lizenzgebühr zu zahlen hatten.³⁶ Kurz danach folgte 1898 die Société Chimique des Usines du Rhône, die sich ein Verfahren mit Formaldehyd schützen ließ, das aber erst ein kommerzieller Erfolg wurde, als man herausfand, dass in Gegenwart von Hydroxylaminsulfonsäure die Ausbeute drastisch erhöht werden konnte.³⁷

Die Firma Fritzsche & Co. in Hamburg hatte ein Patent zur Herstellung von Vanillin aus Eugenol angemeldet, das H&R als Verletzung ihres Patenten DRP 57,800 betrachtete und dagegen klagte. Tiemann nahm den Kampf persönlich auf und war sehr betroffen, als H&R den Prozess verlor, in dem Wallach als Gutachter auftrat. Bis 1925 wurden mehr als zehn Patente zur Herstellung von Vanillin nach den verschiedensten Methoden erteilt. Um weiterhin Gewinn machen zu können, versetzten Firmen Vanillin mit billigeren Substanzen. Der Schimmel Report vom April / Mai 1904 berichtet, dass bei Untersuchungen einer Probe Vanillins eines deutschen Herstellers bis zu 25 % Borsäure gefunden wurde. Bei früher untersuchten Mustern hatten sie bereits Benzoesäure, Antifebrin, Zucker, Isoeugenol und Cumarin als Verunreinigungen entdeckt.³⁸

Die Erweiterung der Produktion von Haarmann & Reimer

Systematisch erweiterten Haarmann & Reimer ihre Produktpalette und brachten 1878 Piperonal unter dem Namen Heliotropin in den Handel. Zu Beginn war es leicht möglich, das Molekül mit guten Margen zu verkaufen, da das im schwarzen Pfeffer vorkommende Alkaloid Piperin durch Hydrolyse und Oxidation einfach in Piperonal überführt werden konnte. Als aber 1886 Synthesen aus billigem Sassafrasöl gefunden wurden, waren diese Zeiten schnell vorbei. Ein weiterer interessanter Riechstoff war das aus der Tonkabohne gewonnene Cumarin, das aufgrund seines angenehmen Geruchs schon seit längerem unter den Schnupftabak gegeben wurde. Als William Henry Perkin (1838–1907) Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat umsetzte, gelang ihm als erster die Synthese dieses Riechstoffes aus dem Steinkohlenteer.³⁹ Auch Tiemann beschäftigte sich mit dieser Reaktion und so konnte die Firma Haarmann & Reimer 1879 Cumarin auf den Markt bringen.⁴⁰

In der französischen Parfümerie war Mitte des 19. Jahrhunderts der Veilchenduft ein ausgesprochener Hit, dazu wurde das ätherische Öl der Iriswurzel verarbeitet, das sich durch einen angenehmen, veilchenartigen Geruch auszeichnet. Tiemanns Interesse war geweckt. Seit Mitte der 1880er Jahre arbeitete er zusammen mit Paul Krüger (1859–1916) daran, das aromatische Prinzip der Iriswurzel zu entschlüsseln, wofür sie sieben Jahre benötigten. Dann hatten sie ein Keton isoliert, das sie als das riechende Prinzip erkannten und nannten es Iron. Sie vermuteten, dass das gefundene Keton zur Klasse der Terpene gehörte, die seit Mitte der 1880er Jahre durch Wallach untersucht und klassifiziert wurde. Um die Substanz zu synthetisieren, benutzte Tiemann den im indischen Lemongrasöl vorkommenden ungesättigten Aldehyd Citral, um es mit Aceton umzusetzen. Er war dabei vom Glück begünstigt, da er zwar nicht das Iron erhielt, sondern eine ebenso wohlriechende Substanz, die die Forscher Jonon nannten. Die Herstellung dieses Ketons wurde in Deutschland unter der No. 73,089 geschützt und verläuft folgendermaßen:

Gleiche Gewichtsteile Citral und Aceton werden mehrere Tage lang mit einer Lösung von Barythydrat geschüttelt, sodann die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen und der beim Abdampfen des Äthers bleibende Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Man fängt die unter 12 mm-Druck bei 138–153° siedende Fraktion auf und treibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert gebliebenes Aceton und flüchtige Kondensationsprodukte derselben im Dampfstrom ab. Das im Destillationsgefäß zurückbleibende Öl wird im luftverdünnten Raum überdestilliert. Das Pseudojonon siedet unter einem Druck von 12 mm bei 143–145°. Die Überführung in das Veilchenaroma Jonon konnte in der Weise erfolgen, dass

3 Teile Pseudojonon mit 3 Teilen verdünnter Schwefelsäure, 12 Teilen Wasser und 15 Teilen Glycerin mehrere Stunden unter Rückflußkühlung gekocht wurden.⁴¹

Und wieder war es die Firma Franz Fritzsche & Co., die Tiemann in Aufruhr brachte. Sie lancierten ein Produkt unter der Bezeichnung „Veilchenöl künstlich“, das nach Ansicht von Haarmann & Reimer ihr Patent verletzte, und sie strebten eine Klage beim Landgericht Hamburg an. Fritzsche hatte das Verfahren zur Herstellung geheim gehalten und behauptete, dass es sich grundsätzlich vom H&R Verfahren unterschied. Zum Verhängnis wurde ihnen eine Patentanmeldung durch einen ihrer Chemiker in England, in der die Darstellung des Veilchenöls wie folgt beschrieben wird:

Drei Teile Lemongrasöl, vier Teile Aceton, fünf Teile Alkohol werden mit sechs Teilen wässriger Chlorkalklösung und einer geringen Menge zehnpromzentiger Kobaltnitratlösung zehn Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird der Alkohol und überschüssiges Aceton abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Öl abgehoben und bis zur völligen Erschöpfung durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene, fast geruchlose Öl wurde „Pseudoveilchen“ genannt. Seine Überführung in das „Veilchenöl künstlich“ geschieht durch langes Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium.⁴²

Die Argumentation von Tiemann gegen das Patent von Fritzsche beginnt damit, dass er erklärt, dass das Lemongrasöl bis zu 80 Prozent Citral enthält und dies das hauptsächliche Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Aldehyds ist. Man kann also genau so gut Lemongrasöl oder Citral zur Herstellung von Jonon verwenden. Der Streit in Deutschland sowie gleichzeitig in Frankreich und England, weswegen ein persönliches Erscheinen von Tiemann nötig war, setzte ihm so zu, dass er nach der Rückkehr von einer Reise nach London einen Herzanfall erlitt, von dem er sich nicht mehr erholen sollte und kurz darauf verstarb. Haarmann & Reimer gewannen die Prozesse in England und Deutschland, wobei Wallach die Gutachterrolle ablehnte und Adolf von Baeyer (1839–1917) für ihn einsprang. Ein ausführliches Gutachten legte klar, dass Fritzsche & Co. das Patent von H&R verletzt.

Der Umsatz der Firma H&R florierte und Haarmann investierte regelmäßig. Er stellte seit 1883 Chemiker ein, die zuerst zusammen mit Tiemann und nach dessen Tod allein verantwortlich für die Forschung der Firma waren. Im Jahre 1893 bestand das Personal aus dem Direktor Wilhelm Haarmann, dem wissenschaftlichen Beirat Ferdinand Tiemann, den vier Chemikern Krüger, Sembritzki, Schmidt, Lemme, drei Verwaltungsbeamten und 39 Arbeitern. In der Produktion standen zwei Dampfkessel mit 234 Quadratmeter Heizfläche, vier Dampfmaschinen mit neunundzwanzig Pferdestärken und einem Wasserrad, und sie stellten auf der

Weltausstellung desselben Jahres neben Vanillin, p-Oxybenzaldehyd, Cumarin, Heliotropin, Terpeneol, Benzophenon, Acetophenon, Eugenol, Isoeugenol, Linalool, essigsäurem Linalool, auch weitere mit diesen Verbindungen verwandte Substanzen aus.⁴³

Man bezeichnete die Industrie, die Naturprodukte nachstellte, als die „Industrie der einfachen Riechstoffe“. Haarmann & Reimer erwuchs starke Konkurrenz von den in den 1860er Jahren entstandenen Chemiefirmen. Besonders die für die Herstellung von Teerfarben gegründeten Unternehmen hatten das Bestreben, ihre Verkaufspalette durch verwandte und neue Produkte ständig zu erweitern. So erkannte die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation eine lukrative Einnahmequelle und hatte eine Spezialabteilung für synthetische Riechstoffe gegründet. Bei der Anilinfarbenproduktion wurden große Mengen an Nitrobenzol und Benzaldehyd verwendet, die als Ersatz für Bittermandelöl in besonders reiner Form von diesem Unternehmen auch als Riechstoff angeboten wurden. Zusätzlich veredelten sie noch den Stoff und boten ihn unter dem Namen Amanthol als „verfeinertes Mirbanöl an, welches den Seifen außer dem Geruch des letzteren einen feinen Blumenduft verleiht“. Außerdem hatten sie Patente zur Herstellung von Anthranilsäuremethylester erworben und verkauften Irolène, eine Nachstellung des natürlichen Neroliöls, „genau nachgebildet 1½–2 mal so stark wie echtes Orangenöl.“ Narcéol war eine Kopie des natürlichen Jasminöls und das Veilchenketon ‚Agfa‘, das mit dem Jonon von Haarmann & Reimer übereingestimmt haben dürfte, wurde ebenfalls von der AGFA angeboten.⁴⁴

Die Riechstoffindustrie der einfachen Riechstoffe erlebte zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Deutschland einen großen Aufschwung. In dem im Jahre 1904 erschienenen Buch ‚Die moderne Parfümerie‘ werden sechzehn Produzenten von Riechstoffen genannt, die mehr als 150 verschiedene synthetische Duftstoffe produzierten.⁴⁵ Aus der Statistik des Deutschen Reiches für die Ein- und Ausfuhr von Riechstoffen lässt sich der Umfang dieser Branche abschätzen, obwohl Daten schwierig zu analysieren sind, da synthetische Riechstoffe mit aus anderen Ölen isolierten Riechstoffen zusammengefasst wurden (Tabelle 1). Der Wert der Exporte stieg innerhalb von fünf Jahren um fast 100 %, was die bedeutende Stellung der in Deutschland ansässigen Riechstoffhersteller unterstreicht. Von den Exporten gingen 1913 185 Doppelzentner (dz) nach Frankreich, was 2,7 % des gesamten Volumens entspricht und zeigt die starke Selbstständigkeit der französischen Riechstoffindustrie. Nach Großbritannien wurden 1027 dz exportiert (15,2 %) und in die Vereinigten Staaten von Amerika waren es 1842 dz (27,4 %).

	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Einfuhr in dz	113	161	179	173	184	225
Ausfuhr in dz	2.800	4.171	4.270	4.931	5.788	6.730
Wert Einfuhr in 1.000 Mark	259	316	348	338	350	439
Wert Ausfuhr in 1000 Mark	3.161	4.158	5.128	4.905	5.122	6.289

Tab. 1: Ein- und Ausfuhr von Riechstoffen zwischen 1908 und 1913 aus dem *Handbuch der kosmetischen Chemie* von 1920.⁴⁶

Die Einfuhren stiegen im vergleichbaren Zeitraum im Wert ebenfalls um fast 70 %, betrug aber nur 7 % des Ausfuhrwertes. Der starke Konkurrenzdruck führte dazu, dass viele synthetische Riechstoffe im Preis deutlich fielen. Die Preise für Vanillin sanken von 7.000 auf 30 Mark, die für Cumarin von 500 auf 25 Mark und die für Heliotropin von 3.000 auf 10 Mark pro Kilogramm. Welche Margen am Anfang, solange eine Monopolstellung vorlag, bei den synthetischen Riechstoffen zu erzielen waren, lässt sich daran ablesen, dass der Preis des Nitromoschus nach Ablauf des Patents auf 5 % des vorher zu zahlenden Preises fiel. Durch die drastisch gesunkenen Herstellkosten der Riechstoffe war es möglich, parfümierte Produkte wesentlich preiswerter zu verkaufen und neue Bevölkerungsschichten konnten dadurch gegen Ende des Jahrhunderts als Kunden gewonnen werden.⁴⁷

Die Entstehung der Industrie von komplexen Riechstoffen

Im Gegensatz zur Industrie der einfachen Riechstoffe, die von Anfang an auf wissenschaftliche Erkenntnisse setzte, arbeitete man in der Produktion von ätherischen Ölen Mitte des 19. Jahrhunderts immer noch empirisch. Bevor es Chemikern möglich war, synthetische Riechstoffe zu gewinnen, griffen Parfümeure auf natürliche Produkte zurück. Natürliche Riechstoffe sind die aus Pflanzen oder Pflanzenteilen isolierten ätherischen Öle, Harze und Balsame sowie tierische Sekrete. Ätherische Öle sind Vielkomponentengemische und waren mit den im 19. Jahrhundert verfügbaren Methoden nur schwer zu charakterisieren, was dazu führte, dass viele chemisch identische Substanzen unterschiedliche Namen erhalten hatten.

Ätherische Öle wurden schon seit Menschengedenken isoliert, die dazu benötigten Anlagen wurden von Archäologen bei Ausgrabungen in Ägypten entdeckt. Auch die Inder besaßen Geräte und gewannen damit Tinkturen aus Rosen, Kalmus, oder Andropogonöl. Ebenfalls war die Herstellung von ätherischen Ölen durch Destillation in Mesopotamien bekannt. Es dauerte dann einige hundert Jahre, bis im Vorderen Orient die Destillationstechnik weiter verbessert wurde.

Da die meisten ätherischen Öle oberhalb von 150 °C unter Zersetzung sieden, entwickelten die Araber das schonende Erhitzen im Wasserbad und auch die Wasserdampfdestillation, die Wasser als Schleppsubstanz benutzt, das nach der Destillation einfach wieder abgetrennt werden kann. Die ätherischen Öle sind nur in geringen Mengen in den Pflanzen enthalten und dementsprechend teuer. Um zum Beispiel ein Kilogramm Neroliöl mit dieser Technik zu erhalten, benötigt man 1000 Kilogramm Orangenblüten. Es sind sieben Millionen von Hand gepflückte Jasminblüten nötig, um ein Kilogramm Jasminöl zu erhalten. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde die Extraktion als eine weitere Methode zur Gewinnung entwickelt, bei der die riechenden Substanzen mit Hilfe von Lösungsmitteln, wie Petrolether, Benzol, Toluol, Ether oder flüssigem Kohlendioxid aus den Pflanzenteilen herausgelöst werden. Wichtig bei der Anwendung dieser Methode ist, dass die Blumen bei optimalen Bedingungen gepflückt werden, manchmal noch bevor die Tageswärme die flüchtigen Duftstoffe aus den Pflanzen zum Verdunsten bringt. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und erhält das ‚concrete‘, eine Mischung aus festem Pflanzenparaffinen und den ätherischen Ölen. Das Wachs wird mit Ethylalkohol ausgewaschen und der Alkohol im Vakuum entfernt. Dabei erhält man das ätherische Öl. Diese Methode wird bei Jasmin, Veilchen, Hyazinthen oder Nelken angewendet. Inhaltsstoffe von Zitrusfrüchten lassen sich weder durch Destillation noch durch Wasserdampfdestillation gewinnen, da dabei die ätherischen Öle verändert werden. In diesem Fall presst man die Schale dieser Früchte einfach aus.

Die entsprechenden Produktionsanlagen stehen nahe den Anbaugebieten dieser Pflanzen, um den Verlust der wichtigen Riechstoffe durch Lagerung und Transport so gering wie möglich zu halten. Besonders in der Gegend um Grasse, in Südfrankreich, hatten sich aufgrund des günstigen Klimas viele Hersteller dieser Öle angesammelt, um besonders die Pariser Parfümeure mit ihren Produkten zu versorgen. Chiris wurde 1768, Lautier 1795, Roure 1820, Mero 1832, Robertet 1850 und die Société des parfums naturels de Cannes 1883 gegründet. Einige Parfümhäuser, wie Piver, integrierten die Herstellung von ätherischen Ölen in ihre Produktion, und um Kosten zu senken übernahmen viele der Parfümhäuser diese Maßnahme. Da aber nicht alle Firmen alles produzieren konnten, wurden die Häuser voneinander abhängig.

In Deutschland lag der Mittelpunkt für die Herstellung von ätherischen Ölen in Leipzig. Es ist geschichtlich nicht nachvollziehbar, warum sich dieser Industriezweig gerade dort bevorzugt ansiedelte. Günter Feustel vermutet, aufbauend auf einer Aussage die er im Ausstellungskatalog der Firma Heine & Co. aus dem Jahre 1900 gefunden hatte, dass „der Anbau von Vegetabilien und Drogen (Anis,

Kümmel, Fenchel, usw.) in der Nähe von Leipzig sowie das Vorhandensein billiger Braunkohlefelder von ausschlaggebender Bedeutung sei“.⁴⁸

Deutschlands ältester Betrieb zur Herstellung von ätherischen Ölen wurde vom Drogisten Ernst Ludwig Spahn und dem Apotheker Gottlob Eduard Büttner 1829 in Miltitz bei Leipzig als ein Handelshaus für ätherische Öle und Drogen gegründet. Nachdem Büttner im April 1839 „nach freundschaftlicher Übereinkunft“ ausgeschieden war, trat Friedrich Edmund Louis Schimmel an seine Stelle. Der Name wurde in Spahn & Schimmel abgeändert, und die beiden bauten die Firma zu einem führenden Hersteller ätherischer Öle aus. In einem Rundschreiben aus dem Jahre 1838 wurde angekündigt, dass man „hauptsächlich die Öldestillation in noch vergrößertem Maßstab betreiben und sich bemühen wolle, darin alles zu leisten, was Lokalität, Erfahrung und hinlängliche Kräfte bieten können“.⁴⁹ Das Unternehmen wurde an Hermann Traugott Fritzsche (1809–1887) und dessen Freund Johann Erdmann Ferdinand Sechtling, der allerdings bald verstarb, verkauft. Mit zweiunddreißig Personen fabrizierte Schimmel 1871 Produkte im Wert von 285.000 Thalern und die Firma besaß zwei Dampfmaschinen mit je 14 PS und drei Dampfkessel zum Kochen.⁵⁰

Otto Wallach organisiert das Gebiet der ätherischen Öle

Einer, der Ordnung in das Chaos der ätherischen Öle bringen sollte, war Otto Wallach. Wallach kam zur Chemie der Terpene, als er als junger Assistent in einem Schrank des Privatlabors von August Kekulé (1829–1896) in Bonn eine Reihe von Flaschen entdeckte, die „ätherische Öle“ enthielten. Wallach erzählte die Geschichte zum ersten Mal in seiner Dankesrede auf der Feier mit seinen Schülern aus Anlass des 25 jährigen Jubiläums der Terpenarbeiten am 4. August 1909.⁵¹ Kekulé hatte sie von der Leipziger Firma Sachsse & Co. zu Untersuchungszwecken erhalten, aber nie etwas damit angefangen. Wallach hatte gerade die Professur für pharmazeutische Chemie, zusätzlich zu seiner Aufgabe als Leiter des anorganischen Labors, übernommen und festgestellt, wie trostlos es um die chemischen Kenntnisse der ätherischen Öle stand. Er bat Kekulé, ihm die Proben zu überlassen, was dieser ihm gestattete und mit einem ironischen Lachen anmerkte: „ja, wenn Sie da etwas herausbekommen könnten!“⁵²

Angestachelt durch den Zweifel des großen Chemikers arbeite Wallach ab 1884 bis zu seiner Emeritierung an dieser Produktgruppe. Er begann seine wissenschaftliche Karriere als Student von Wöhler in Göttingen und beendete sie in Göttingen als Nachfolger von Wöhler. Wallach konnte sich am Anfang mit Göttingen nicht anfreunden und ging nach einem Semester mit einem Empfehlungsschreiben von Wöhler an Hofmann nach Berlin, wo Hofmann gerade aus London zu-

rück und in das alte Labor von Eilhard Mitscherlich eingezogen war. Der Neubau war zu diesem Zeitpunkt erst in Planung. Wallach wurde trotz des Empfehlungsschreibens von Hofmann aufgrund von Platzmangel nicht genommen. Er erhielt eine Stelle bei Leopold Sonnenschein (1817–1879) und hörte fast regelmäßig die Vorlesung von Hofmann. Da die Räumlichkeiten und das Klima in Berlin ihn ebenfalls nicht begeisterten, ging er reumütig wieder zurück nach Göttingen. Er promovierte 1869 nach nur fünf Semestern mit einer Arbeit „Über vom Toluol abgeleitete neue isomere Verbindungen.“ Während des Wintersemester 1869/70 arbeitete er als Privatassistent bei Hermann Wichelhaus (1842–1927) in Berlin, um für das Sommersemester zu August Kekulé (1829–1896) nach Bonn zu gehen. Er setzte seine Wanderjahre als Chemiker bei der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fort, die er aus gesundheitlichen Gründen bald wieder verließ, um das Wintersemester 1871/72 wieder bei Wichelhaus in Berlin zu verbringen. Ab April 1872 fand er für die nächsten siebzehn Jahre seine Heimat bei Kekulé in Bonn, wo er sich 1873 mit einer Arbeit über die Bildung von Dichloressigsäure aus Chloral habilitierte und 1876 zum etatmäßigen außerordentlichen Professor ernannt wurde. Über seine Stellung und sein Einkommen sagte Wallach:

In einem Alter von noch nicht einmal 29 Jahren hatte ich eine ganz sichere Lebensstellung erworben, die mir von Anbeginn an das für damalige Zeit reichliche Einkommen von etwa 6.000 Mark sicherte und damit besser wie manchen Ordinarius stellte.⁵³

Nach Jahren der Wanderung war er angekommen. Er war zufrieden mit seiner Position und genoss das Leben im freundlichen Rheinland. Der Tod von Friedrich Mohr (1806–1879), dem Professor für Pharmazie in Bonn, brachte eine Änderung in sein Leben. Kekulé wollte das pharmazeutische Laboratorium in sein Institut eingliedern und stellte Wallach eine erhebliche Gehaltsaufbesserung in Aussicht, wenn er zusätzlich zu seinen bisherigen Aufgaben auch die Lehre der Pharmazeuten übernehmen würde. Wallach ging darauf ein, aber das Ministerium lehnte den Antrag der Fakultät für die Aufstockung seiner Bezüge ab und erst nach vielen Verhandlungen konnte eine Erhöhung um 1.000 Mark erreicht werden. Trotz der gestiegenen Belastung waren die Verhältnisse in Bonn so günstig geworden, dass er einen Ruf an die Technische Hochschule Darmstadt ablehnte. Die ihm für das Verbleiben in Preußen gemachten Zusagen wurden aber nur teilweise eingehalten, dennoch war die frei von Verwaltungsaufgaben belastete Position als Extraordinarius ideal für Wallach, der sich der Forschung und Lehre widmen konnte. Wallach hatte sich innerhalb und außerhalb der Universität einen geselligen Freundeskreis geschaffen, in dem er sich wohl fühlte. Ein Problem stellte in Universitätskreisen die gehobene Stellung der Ordinarien gegenüber den Extraordinarien dar, und deshalb war er interessiert, eine derarti-

ge Position zu bekommen. Nachdem der Ruf auf einige interessante Lehrstühle an ihm vorbeigegangen und mit jüngeren Kollegen besetzt worden waren, nahm er im Jahr 1889 als Nachfolger Meyers den Ruf auf den ehemaligen Lehrstuhl von Wöhler an. Sein Streit mit Friedrich Althoff (1839–1908), dem mächtigen Mann im preußischen Ministerium für Unterrichtsangelegenheiten, über seine Bezahlung nach der Übernahme der zusätzlichen Arbeiten in Bonn, spielte auch bei seiner Berufung nach Göttingen eine Rolle. Wallach sagte:

Über die Annahme des Rufes konnte natürlich kein Zweifel sein. Aber Althoff sorgte dafür, dass nicht alles glatt abging und drückte die materiellen Anerbietungen der Regierung noch unter meine Bezüge, die ich als langjähriger Extraordinarius in Bonn genoss, herab.⁵⁴

Meyer hatte die meisten seiner Assistenten mit nach Heidelberg genommen und Wallach 10.000 Mark Schulden auf dem Göttinger Institut überlassen, und Althoff verlangte, dass diese Summe in den nächsten Jahren eingespart werden müsse. Warum stand für ihn die Annahme des Rufes außer Zweifel? Es ging in das von ihm nicht sonderlich geliebte Göttingen. Er musste finanzielle Einbußen in Kauf nehmen. War es das Renommee und Prestige des Lehrstuhls, das in nach Göttingen zog? Eher wahrscheinlich ist es, dass Zweifel in ihm aufkamen, eine möglicherweise letzte Chance zu verpassen, da ihm bereits andere, Jüngere zuvorgekommen waren. Den Ruf auf den durch den Tod seines Lehrers Hans Hübner (1837–1884) in Göttingen freigewordenen Lehrstuhl hatte der ein Jahr jüngere Meyer erhalten. Den Ruf auf den dadurch freigewordenen Lehrstuhl von Meyer in Zürich erhielt der zehn Jahre jüngere Arthur Hantzsch (1857–1935). Den Ruf auf die Position in Würzburg, nachdem Johannes Wislicenus (1835–1902) nach Leipzig gegangen war, erhielt 1885 der fünf Jahre jüngere Emil Fischer (1852–1919). Auch zeigte sein wissenschaftliches Wirken noch kein sehr kontinuierliches Profil, was sich erst mit der Arbeit über die Terpene ändern sollte.

Zu Beginn seiner Arbeit über die Terpene schreibt Wallach 1884 noch in Bonn:

Durchmustert man nun diese aus den ätherischen Ölen isolierten und oft deren wesentlichen Gehalt ausmachenden Bestandteile, so muß es auffallen, dass da eine große Reihe gleich zusammengesetzter Verbindungen im Lauf der Zeit beschrieben worden sind, die je nach ihrer Herkunft einen anderen Namen tragen, ohne dass darüber Versuche vorliegen, ob alle diese Körper wirklich von einander verschieden sind. So findet man namentlich Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ als: ‚Terpen‘, ‚Camphen‘, ‚Citren‘, ‚Carven‘, ‚Cynen‘, ‚Cajeputen‘, ‚Eucalypten‘, ‚Hesperiden‘ u. s. w. u. s. w. in so großer Menge aufgeführt, dass man es von vornherein für höchst unwahrscheinlich halten muss, daß alle diese Verbindungen von einander verschieden sind. Ähnlich verhält es sich mit den entsprechenden sauerstoffhaltenden Produkten, wie

$C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ u. s. f. Es ist nun wohl an der Zeit, dass diese Verhältnisse einigermaßen geklärt und eventuell die Lehrbücher der Chemie von einem ganz unnützen Ballast befreit würden [...].⁵⁵

Es dauerte bis 1891, ehe er seine erste große Zusammenfassung über das Gebiet der deutschen chemischen Gesellschaft vortrug, in der er auch seine Vorgehensweise beschrieb. Um Klarheit in das verworrene Gebiet der Terpene zu bringen, war Folgendes anzustreben:

Erstens: Es mussten für alle wirklich von einander verschiedenen Terpene so scharfe und bestimmte Merkmale der Eigenschaften festgestellt werden, dass eine Erkennung und Unterscheidung der chemischen Individuen unschwer möglich wurde.

Zweitens mussten auf Grundlage einer solchen genauen Charakteristik das Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe, namentlich in Rücksicht auf ihre Eigenschaft in einander übergehen zu können, ermittelt werden.

Erst nach Erfüllung dieser beiden Vorbedingungen konnte dann

Drittens eine nähere Erforschung der einzelnen Verbindungen hinsichtlich ihrer Konstitution wirklichen Erfolg versprechen.⁵⁶

Durch diese systematische Vorgehensweise war es Wallach gelungen, acht scharf definierte Terpene zu identifizieren – Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, Terpinen, Phellandren – und er zeigte, dass viele der vorher mit verschiedenen Namen bezeichneten Verbindungen identisch waren.

Im Jahr 1909 erschien sein Buch „Terpene und Campher“ in dem er seine Ergebnisse zusammenfassend niederlegte. Insgesamt hat Wallach während seines wissenschaftlichen Schaffens über 320 Publikationen und vier Bücher veröffentlicht. Er hatte erkannt, dass Terpene aus Isopreneinheiten (C_5H_8 , 2-Methyl-1,3-butadien) aufgebaut sind. Die Strukturaufklärung von höheren Terpenen (Sesquiterpenen) erwies sich als deutlich schwieriger und trotz intensiver Forschung dauerte es bis 1910, ehe Wilhelm Semmler (1860–1931) die erste korrekte Strukturbestimmung eines höheren Terpens, des α -Santalens ($C_{15}H_{24}$), veröffentlichte.⁵⁷ Wallach erhielt 1910 den Nobelpreis für Chemie in Anerkennung seiner Verdienste um die organische Chemie und die chemische Industrie durch seine Pionierarbeit auf dem Gebiet der alizyklischen Verbindungen.

Wallach synthetisierte mit einer Ausnahme keine künstlichen Riechstoffe. Er stellte zum ersten Mal in reiner Form Terpeneol dar und legte die Beziehung zum Terpinhydrat fest. Verschiedene Firmen entwickelten kurz nach der Veröffentlichung von Wallach technische Verfahren, die aufbauend auf die von ihm angewendete Synthese – Einwirkung von schwachen Säuren auf Terpinhydrat – die

industrielle Herstellung des Terpeneols aufnehmen. Er besaß auch keine Patente und fungierte nur einmal als Gutachter in einem Patentprozess.

Wallach ordnete durch sein methodisches Arbeiten das Gebiet der Terpene und ermöglichte anderen Chemikern, diese Verbindungen zu synthetisieren. Wallach half den natürlichen Riechstoffen, und hier ganz besonders den in ätherischen Ölen vorkommenden Terpenen, ein wissenschaftliches Gesicht zu bekommen.

Albert Ellmer (1883–1963), ein Schüler des Wallach-Schülers Albert Hesse (1866–1924), der viele Jahre in der französischen und Schweizer Riechstoffindustrie arbeitete, bezeichnete Wallach als grundlegenden Förderer der Industrie der ätherischen Öle.⁵⁸ Wallachs Nachfolger auf dem Göttinger Lehrstuhl, Adolf Windaus (1876–1956) würdigte dessen Arbeit, indem er sagte, dass sie

nicht in einer genialen Idee, nicht in einer grundlegenden Erkenntnis [bestehe]; er hat auch keine neuen Methoden geschaffen, aber er hat die vorhandenen so lange in allen Einzelheiten studiert und ‚gemodelt‘, bis er mit ihnen die Ergebnisse erzielte, die andere vergeblich gesucht hatten. So hat er mit unermüdlicher Geduld, mit bewundernswerter Experimentierkunst die Zugänge zu den kaum betretenen Gebiet der Terpene erschlossen; er hat gelehrt diese Stoffe [...] nebeneinander nachzuweisen, von einander zu trennen, und hat ihren Bau und ihre gegenseitigen Beziehungen so weitgehend geklärt, dass sie nun zu den am besten bekannten Stoffen gehören [...].⁵⁹

Wallach analysierte und katalogisierte die ätherischen Öle und schuf damit die Grundlage, diese Substanzen synthetisch herzustellen.

Die Firma Schimmel griff Wallachs Ideen auf und ermittelte für ihre Qualitätskontrolle in systematischer Arbeit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der ätherischen Öle, von denen in den 1870er Jahren nur Geruch, Geschmack und Löslichkeit in Alkohol bestimmt werden konnten. Durch die damals mangelhafte Kenntnis der Zusammensetzungen waren Verfälschungen an der Tagesordnung. Weitere Auswirkungen von Wallachs Untersuchungen zeigten sich ebenfalls am deutlichsten bei der Firma Schimmel, die nun in eine Phase wissenschaftlichen Arbeitens eintrat. Anfang der 1880er Jahre hatte Schimmel begonnen, eigene Rosenplantagen um Leipzig anzulegen. Andere Kulturen folgten und 1905 wurden 100 Tonnen Angelikawurzel, 300 Tonnen Pfefferminzkraut und 250 Tonnen Rosenblätter aus eigenen Kulturen verarbeitet. Heinrich Walbaum (1864–nach 1934), der Forschungsleiter von Schimmel, klärte 1895 die Zusammensetzung von Neroliöl auf und identifizierte als Hauptbestandteil Antranilsäuremethylester, um anschließend ein Verfahren zur Synthese dieser Substanz zu entwickeln

und das erste künstliche ätherische Öl auf den Markt zu bringen. Bei den künstlichen Ölen handelt es sich nicht um einheitliche Substanzen, sondern um Mischungen verschiedener synthetischer Riechstoffe, die dann im Zusammenspiel den gewünschten Geruch ergeben. Im künstlichen Neroliöl sind neben Anthranilsäuremethylester, Limonen, Linalool, Essigsäuremethylester, Geranylformiat und Citral enthalten.⁶⁰ Das „Neroli Schimmel & Co“ trat einen wahren Triumphzug in der Parfümerie an, und die Firma folgte schon ein Jahr später mit weiteren künstlichen Ölen wie Jasminblüten- und Ylang-Ylangöl. 1899 wurde das künstliche Rosenöl und Mandarinöl und 1902 das Ceylon-Zimtöl, 1904 das Cassiablütenöl, 1905 Narzissen- und Goldlacköl, 1907 Heliotrop-, Champaca- und Fliederöl sowie 1908 das Robinienöl eingeführt. Das Cassiablütenöl setzte sich nach dem Schimmel erteilten Patent DRP 139,635 aus Salicylsäuremethylester 53 %, Benzylalkohol 20 %, Linalool 8 %, Geraniol 1,2 %, Terpeneol 2,8 %, Jonon 2 %, Iron 6 % und Cuminaldehyd mit 3 % zusammen. Da die Zusammensetzung dieser Öle durch verschiedene synthetische Duftstoffe erfolgte, entstand die Bezeichnung Industrie der komplexen Riechstoffe.

Als weitere Firma richtete sich die Sachsse & Co 1897 nach einem technischen Labor auch ein wissenschaftliches Labor in Anlehnung an das Göttinger Vorbild ein.

Leider konnte die Industrie die weniger wertvollen Terpene nicht in wertvollere Riechstoffe umwandeln, wenn man von dem für die Campher- und Terpeneolsynthese wichtigen Pinen absieht.

Die Arbeiten Wallachs regten andere Forscher an, sich mit den bis dahin wissenschaftlich schwer zugänglichen und auch gefürchteten Substanzen zu beschäftigen. Dazu gehörten neben den Wallach-Schülern auch Adolf von Baeyer (1835–1917), Semmler und Tiemann. Die Folge war, dass geruchlich interessante Riechstoffe, wie Terpeneol, Eucalyptol, Carvon, Borneol, Thujon, Fenchon, Anethol, Citral, Linalool, Carvacrol oder Geraniol in den 1890er Jahren zum ersten Mal in reiner Form auf dem Markt erschienen.

Der Einfluss von Wallach auf die Industrie der ätherischen Öle manifestierte sich nicht nur durch seine Arbeit, sondern viele seiner Schüler fanden den Weg in die Industrie und brachten die Ideen des Meisters mit. Einer der ersten dürfte Franz Oppenheim (1852–1929) gewesen sein, der noch in Bonn 1877 mit dem Thema „Beitrag zur Kenntnis der Basen von der Konstitution $C_n H_{2n-3} ClN_2$ “ promovierte und 1880 in die AGFA eintrat, bei der er es bis zum Generaldirektor brachte. Besonders profitierte die Industrie der ätherischen Öle von den Schülern Wallachs.

Eduard Gildemeister, der 1888 eine Dissertation mit dem Thema ‚Zur Kenntnis der Eukalyptusöle‘ vorlegte, trat in die Firma Schimmel & Co ein und wurde 1900 deren technischer Direktor und 1917 Leiter der gesamten Fabrikation. Albert Hesse (1866–1926) arbeitete nach seiner Assistenzzeit bei Wallach von 1893 bis 1902 bei der Firma Heine & Co in Leipzig (Promotion 1891: ‚Beitrag zur Kenntnis der Terpene‘). Curt Engelbrecht und Friedrich Jäger traten in die Hamburger Riechstoff-Firma Dr. Mehrländer & Bergmann ein. (Jäger: Promotion 1902 ‚Über die Reduktion der Isoxime‘; Engelbrecht: Promotion 1906 ‚Über Abwandlungen des Nitrosopinens‘.) Heinrich Wienhaus (1882–1954) promovierte 1907 mit dem Thema ‚Zur Kenntnis des Fenchons und Camphers‘ und leitete in den 1920er Jahren das wissenschaftliche Labor der Schimmel & Co.

Danksagung

Mein Dank gilt Frau PD Dr. Beate Ceranski für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Summary

When Wilhelm Haarmann successfully synthesized vanillin in 1874, he founded “Haarmann’s Vanillinfabrik” in Holzminden. It is recognized as the first factory which artificially produced a scent or flavoring agent. In collaboration with Ferdinand Tiemann and Karl Reimer, both of whom were trained in the laboratory of August Wilhelm Hofmann like Haarmann, the now renamed company “Haarmann & Reimer” became one of the biggest and major producers of flavors and fragrances. Continuously new substances were researched and successfully brought to the market. The main competitors were producers of aniline dyes who tried to enhance their range of products by also producing fragrances. In contrast to the industry of synthetically produced fragrances, which built on scientific research from the outset, the industry of essential oils was based on experience. Its origin in Germany lies in Saxony during the first half of the 19th century. The region around Leipzig was especially known for rose, anise and caraway oil. The production facilities for the extraction of essential oils were located near plantations to avoid loss due to storage and transport.

The industry of essential oils entered a stage of scientific research in the 1880s. As a prerequisite, it was necessary to gain exact knowledge of composition and structure of these natural products. The later Nobel laureate Otto Wallach was the driving force behind this research. Towards the end of the century, many of

Wallach's students had entered the industry. They were a new generation of chemists who took the lead of the industry of essential oils and who kept in contact with their teacher.

Anmerkungen

Der Aufsatz ist die Kurzfassung eines Buches von Klaus Stanzl. *Die Entstehung der Riechstoffindustrie im 19. Jahrhundert*. BOD 2019.

¹ Albert Hesse, „Über die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle in Deutschland in den letzten 25 Jahren“, in: *Festschrift. Otto Wallach zur Erinnerung an seine Forschungen auf dem Gebiet der Terpene in den Jahren 1884 – 1909*, überreicht von seinen Schülern, Göttingen 1909, S. 63.

² Georg Schwedt, *Betörende Düfte, sinnliche Aromen*, Weinheim 2008.

³ Björn Bernhard Kuhse, *Vanillin – Historie und Schulrelevanz: Die Geschichte einer regionalen Riechstoffindustrie und deren Verwendung in einem praxisorientierten Chemieunterricht*, Göttingen 2010.

⁴ Ders., *Wilhelm Haarmann auf den Spuren der Vanille: Forscher, Unternehmer und Pionier der Riechstoffe*, Holzminden 2012.

⁵ Ders., *Der Herr der Düfte: Mit der Vanille zum Multimillionär*, Holzminden 2014.

⁶ Georg Schwedt, *Am Anfang war das Vanillin: Die Väter der Aromen-Industrie in Holzminden*, Norderstedt 2017.

⁷ Albert Hesse, „Zum 70. Geburtstag Otto Wallachs“, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 30 (1917), 81–82; Eduard Gildemeister: „Zum 80. Geburtstag Otto Wallachs“, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 40 (1927), 365–366; William S. Partridge / Ernest R. Schierz, „Otto Wallach. The First Organizer of the Terpenes“, *Journal of Chemical Education*, 24 (1947), 106–108; A. Blumann, „Otto Wallach: A Short Biography“, *Proceedings of the Chemical Society*, (1964), 387–389; Henry M. Leicester, „Wallach, Otto“, in: *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. XIV, hrsg. von Charles Coulston Gillispie, New York 1976, 141–142.

⁸ Adolf Windaus, „Otto Wallach“, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen. Geschäftliche Mitteilungen aus dem Berichtsjahr*, 31 (1930), 58–65; Leopold Ružička, „Third Pedler lecture. The life and work of Otto Wallach“, *Journal of the Chemical Society*, (1932), 1582–1597.

⁹ Walter Hüchel, „Otto Wallach: 1847–1931“, *Chemische Berichte*, 94/8 (1961), S. VII–VCIII; *Otto Wallach 1847–1931: Chemiker und Nobelpreisträger. Lebenserinnerungen*. Potsdam, Berlin, Bonn und Göttingen, hrsg. von Günther Beer und Horst Remane, Berlin 2000.

¹⁰ Günther Kerstein, „Haarmann, Wilhelm“, *Neue Deutsche Biographie*, 7 (1966), S. 372, URL: <https://www.deutsche-biographie.de/pnd117640670.html#ndbcontent>, (Letzter Zugriff: 16.03.2020, 23:22 Uhr).

¹¹ Ferdinand Tiemann, *Noch ein Beitrag zur Kenntnis von Abkömmlingen des Toluols und des Guani- dins*, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1870.

¹² Wilhelm Kubel, „Coniferin, ein Glucosid aus dem Cambialsaft der Nadelhölzer“, *Journal für praktische Chemie*, 97 (1866), S. 243–246.

¹³ Ebd.

¹⁴ Wilhelm Haarmann, *Über einige Derivate der Glucoside Coniferin und Salicin, Inaugural-Dissertation*, Göttingen 1872, S. 16.

¹⁵ Ebd., S. 16f.

¹⁶ Ferdinand Tiemann und Wilhelm Haarmann, „Über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7 (1874), S. 608–623.

¹⁷ Elisabeth Vaupel, „Betört von Vanille. Seit 500 Jahren begehrt – und immer noch Forschungsthema“, *Kultur & Technik*, 26/1 (2002). S. 47–51.

¹⁸ Walter Wetzell, *Naturwissenschaften und chemische Industrie in Deutschland: Voraussetzungen und Mechanismen ihres Aufstiegs im 19. Jahrhundert*, Stuttgart 1991.

¹⁹ Otto N. Witt, „Ferdinand Tiemann. Ein Lebensbild“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 34/3 (1901), S. 4402–4455.

²⁰ Hans Heinrich Landolt, „Gedächtnisrede Ferdinand Tiemann“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 32 (1899), S. 3239–3249.

²¹ Deutsches Reichspatent 579.

²² US Patent No.: 151,119 (May 19, 1874); Wilhelm Haarmann, „Patent No.: 709“, *Chemical News and Journal of Physical Science*, 30 (1874), S. 230.

²³ Vaupel, *Betört von Vanille*, S. 47–51.

²⁴ Margot Vogelmann, „Aus der Geschichte der Riechstoffindustrie“, *Chemiker Zeitung*, 99 (1975) S. 49–53.

²⁵ Ferdinand Tiemann und Wilhelm Haarmann, „Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8 (1875), S. 1115–1122.

²⁶ Ferdinand Tiemann und Wilhelm Haarmann, „Über die Bestandteile der natürlichen Vanille“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 (1876), S. 1287–1292.

²⁷ Karl Reimer, „Über eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 (1876), S. 423f.

²⁸ Karl Reimer und Ferdinand Tiemann, „Über die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenole“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 (1876) S. 824–828; Karl Reimer und Ferdinand Tiemann, „Über die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxy Säuren in alkalischer Lösung“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 (1876), S. 1268–1278.

²⁹ Karl Reimer, *Bildungsweise aromatischer Aldehyde*, S. 423f.

³⁰ Ferdinand Tiemann, „Über eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol und über die Synthese der Ferulasäure“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 (1876), S. 52–54.

³¹ Deutsches Reichspatent 93,938.

³² Vaupel, *Betört von Vanille*, S. 47–51.

³³ Ebd., S. 44–55.

³⁴ Deutsches Reichspatent 63,007.

³⁵ Deutsches Reichspatent 80,195.

³⁶ Vgl. Kuhse, *Wilhelm Haarmann*, 2012, S. 66.

- ³⁷ Deutsches Reichspatent 92,794 / Britisches Patent 27,236 / Britisches Patent 164,715.
- ³⁸ *Semi-Annual Report of Schimmel & Co. (Fritzsche Brothers)*, hrsg. v. Schimmel and Company, Miltitz near Leipzig, London and New York. 1904, S. 131.
- ³⁹ William H. Perkin, „On the Artificial Production of Coumarin and Formation of its Homologues“, *Journal of the Chemical Society*, 22 (1868), S. 53–63.
- ⁴⁰ Ferdinand Tiemann und Hermann Herzfeld, „Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 10 (1877), S.283–288.
- ⁴¹ Deutsches Reichspatent 73,089.
- ⁴² Britisches Patent 26,350.
- ⁴³ Otto Nicolaus Witt, *Die chemische Industrie auf der columbischen Weltausstellung im Jahr 1893*, Berlin 1893, S. 159–167.
- ⁴⁴ Albert Ganswindt, *Die Riechstoffe. Ihre Geschichte, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung, ihre Eigenschaften, ihre Prüfung und ihre Anwendung in der Parfümerie, Kosmetik, Pharmazie, Medizin, Technik und Likörfabrikation*, 8. Aufl., Leipzig 1922.
- ⁴⁵ Georg Cohn, „Synthetische Riechstoffe“, *Handbuch der kosmetischen Chemie*, hrsg. von Hans Truttwin, Leipzig 1920, S. 209–242.
- ⁴⁶ Ebd., S. 241.
- ⁴⁷ Albert Hesse, „Bilder aus der Riechstoffindustrie“, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 25 (1912), S. 337–365; Eugénie Briot, „From Industry to Luxury. French Perfume in the Nineteenth Century“, *Business History Review*, 85 (2011), S. 273–294.
- ⁴⁸ Günter Feustel, „Vom Parfümeur zur elektronischen Nase. Die Geschichte der Parfümerie. Teil 1 – Die Gründerzeit der Parfümindustrie“, *SÖFW-Journal*, 125 (1999), S. 30–40.
- ⁴⁹ Karl Fritzsche, *Der Werdegang der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft im Zeitraum von 100 Jahren*, Miltitz 1929, S. 11–21.
- ⁵⁰ *Wiener Weltausstellung: Amtlicher Katalog der Ausstellung des Deutschen Reiches*, Berlin 1873, URL: <http://opacplus.bsb-muenchen.de/title/BV013539859/ft/bsb11164509?page=5>, (Zuletzt aufgerufen: 17.03.2020, 00:40 Uhr)
- ⁵¹ Beer und Remane, *Otto Wallach*, 2000, S. 173–183.
- ⁵² Ebd., o. S.
- ⁵³ Ebd., S. 50.
- ⁵⁴ Ebd., S. 102.
- ⁵⁵ Otto Wallach, „Über die Bestandteile einiger ätherischer Öle“, *Liebigs Annalen der Chemie*, 225 (1884), S. 314f.
- ⁵⁶ Otto Wallach, „Über Terpene und Campher“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 24 (1891), S. 1525–1579.
- ⁵⁷ Friedrich W. Semmler, „Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Konstitution der α -Santalol- und α -Santalen-Reihe. Die Konstitution der Sesquiterpenalkohole und Sesquiterpene)“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43 (1910), S. 1893–1898.
- ⁵⁸ Albert Ellmer, „Otto Wallach und seine Bedeutung für die Industrie der ätherischen Öle“, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 44 (1931), S. 929–940.

⁵⁹ Adolf Windaus, „Otto Wallach“, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen. Geschäftliche Mitteilungen aus dem Berichtsjahr*, 31 (1930), S. 58–65.

⁶⁰ Ganswindt, *Die Riechstoffe*, 1922, S. 184f.

Klaus Stanzl
Robert Koch Str. 20
70563 Stuttgart
klaus.stanzl@icloud.com