

Roheisens, so gestalten sich die Aussichten ganz anders. Dann lassen sich die Martinöfen mit Vorteil durch Apparate ersetzen, in denen elektrische Energie verwendet wird. Ganz besonders rationell wird sich aber die Stahlgewinnung auf elektrischem Wege gestalten, und zwar auch in denjenigen Gegenden, wo Steinkohle in Menge produziert wird, wenn man zur Erzeugung der Elektrizität die Abgase der Hohöfen benutzt. GIn sieht in einer derartig ausgestalteten Anlage einen technischen Betrieb von höchster Vollkommenheit. Ein solcher Betrieb würde aus dem gewöhnlichen Hohofen zum Schmelzen, dem Bessemerapparat zur Herstellung minderwertiger Stahlsorten und Einrichtungen zu Verwendung der Hohofengase zur Erzeugung der elektrischen Energie bestehen, welche wiederum in einem besonderen Läuterungsapparat, in dem die feinen Stahlsorten erzeugt würden, ausgenutzt würde. Eine bessere Ausnutzung der in der Steinkohle aufgespeicherten Energie als eine derartige Anlage lässt sich, wie GIn auf Grund seiner Berechnungen darstellt, überhaupt nicht denken.

✓ Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle.

Von F. ROCHUSSEN.

I. Teil. Allgemeines.

Die rückläufige Bewegung, die das Erwerbs- und Verkehrsleben Deutschlands etwa um die Jahreswende 1900/1901 ergriff und besonders stark sich in der Eisen- und der Textilindustrie fühlbar machte, hat die chemische Industrie verhältnismäßig wenig berührt. Im großen und ganzen ist sie aus den wirtschaftlichen Erschütterungen der letzten Jahre heil hervorgegangen, ein Umstand, der sich auch in den Umsätzen und den finanziellen Ergebnissen der maßgebenden Fabriken kundgibt und durch folgende, verschiedenen Quellen entnommene Zahlenangaben veranschaulicht wird.

Während in der Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe die Umsätze der Hauptsache nach sich gleich blieben oder eine mäßige Steigerung erfuhr, sind die Preise für einzelne wichtige Artikel, wie Vanillin, Cumarin, Heliotropin, dank einem die Nachfrage weit übersteigenden Angebotes beträchtlich gesunken. Eine vorübergehende starke Aufwärtsbewegung erfuhr in den beiden vergangenen Jahren, über die hier kurz Bericht erstattet werden soll, hauptsächlich Pfefferminzöl und das daraus gewonnene Menthol, die beide plötzlich infolge einer in Amerika inszenierten Hause fast den doppelten, ja noch höheren Wert erreichten und zeitweilig kaum zu beschaffen waren. Ganz neuerdings ist der Preis des Nelkenöls und demgemäß auch des Eugenols ebenfalls gestiegen. Ferner scheint für den Kampfer, dessen Gewinnung, Reinigung und Verkauf in Formosa und (seit dem 1. Oktober 1903) in Alt-Japan Monopol der japanischen Regierung ist, eine Aufwärtsbewegung bevorzustehen, eine Befürchtung, die bei der vielfachen Verwendung des Kampfers in den Gewerben keinesfalls zu unterschätzen ist; betrug doch in den ersten drei Quartalen von 1903 die Kampfereinfuhr nach Deutschland 1141 Tonnen. Naturgemäß würde auch eine Preissteigerung des Kampferöls und damit des als Parfüm für billige Schnierseifen sehr geschätzten Safrols und des Heliotropins zu erwarten sein. Erwähnenswert ist, daß seit dem Erlöschen der Patente zur Darstellung des künstlichen Moschus (Trinitrobutyltoluol und verwandte Körper) der Preis von 1900 M auf ca. 125 M pro kg gefallen ist.

Überblickt man die Fortschritte der beiden letzten Jahre auf dem in Frage stehenden Gebiet, so beanspruchen nach Hesse vorzugsweise zwei Umstände unser Interesse. Seit längerer Zeit ist die Technik bemüht, die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden ätherischen Öle systematisch möglichst

	1898	1899	1900	1901	1902	1903 Jan.—Sept.
Zahl der chemischen Betriebe	?	6589	6911	7169	7352	?
darin beschäftigten Vollarbeiter	?	135350	143119	153001	156488	?
Ausfuhrwerte von Rohstoffen und Fabrikaten der chem. Industrie Deutschlands in 1000 Mark	?	409869	397617	408366	430411	?
Einfuhrwerte derselben	?	?	331365	331593	322867	?
Ein- und Ausfuhr ätherischer Öle (außer Terpentin- und Kampferöl).						
Einfuhr, Menge in Tonnen	?	416	421	417	409	315
Werte in 1000 M	?	5938	5631	5192	6309	?
Ausfuhr, Menge in Tonnen	287	351	380	388	425	304
Werte in 1000 M	2871	3862	4634	4658	5683	?
Ausfuhr von Parfümerien, wohlriechenden Fetten und Wässern, Seife in Täfelchen						
Menge in Tonnen	?	?	?	5903	6571	6262
Werte in 1000 M	12972	15415	15048	15678	15570	?

genau, qualitativ wie quantitativ, zu erforschen, für beobachtete Abweichungen von den normalen Eigenschaften Erklärungen zu geben, Verfälschungen aufzudecken und schließlich an der Hand des gefundenen Tat-sachenmaterials das Naturprodukt aus den Komponenten nachzubilden. Naturgemäß beanspruchen derartige ausgedehnte Untersuchungen viel Material und erfordern bei dem recht hohen Wert mancher Öle nicht unbedeutende materielle Aufwendungen. Es sei hier an die Untersuchungen der Firma Schimmel & Co. über neue Bestandteile des deutschen Rosenöls erinnert, zu denen 11 kg Öl im Wert von etwa 13000 M erforderlich waren, oder an die umfangreichen Versuche der Firma Heine & Co., die über die Entstehung der natürlichen Blumendüfte angestellt wurden. Es können daher vorzugsweise nur mit großen Hilfsmitteln ausgestattete Laboratorien derartige Forschungen durchführen. In nicht wenigen Fällen sind sie von Erfolg gekrönt worden, wie die synthetische Darstellung des Rosenöls, des Jasmin-, Hyazinthen-, Orangen- und Kassieblütenöls, des Ylang-Ylang-, des Zimtrinden- und des Citronenöls dargetan. Besondere Förderung erfuhr dieser Zweig der Riechstofftechnik durch die Erteilung sogen. Verwendungs-patente, die teils das fertige synthetische Produkt, bezw. dessen Zusammensetzung, teils den Zusatz einzelner charakteristischer Bestandteile schützen. Von Interesse ist es, daß in manchen sehr geschätzten Riechstoffen man zwei Körpern begegnet ist, die man sonst nur als stinkende Zersetzung- und Fäulnisprodukte kennt: dem Indol des Jasmin- und Orangenblütenöls und dem Skatol des abessinischen Zibets.

Noch ein anderes, bisher noch wenig bebautes Gebiet, das vornehmlich pflanzenphysiologischer Natur ist, ist neuerdings in den Vordergrund getreten: die Frage nach der Bildung der ätherischen Öle in den Pflanzen-teilen. Diesem Arbeitsfeld wandten sich besonders zu die französischen Chemiker Charabot, Hébert und Laloue, von deutschen A. Hesse. Die ersteren¹⁾ richteten ihre Aufmerksamkeit auf Bildung und Verteilung gewisser ätherischer Öle und ihrer Haupt-bestandteile in den Pflanzenteilen und studierten den Einfluß verschiedener minerali-scher Dünger auf Gehalt und Zusam-mensetzung des Öls, speziell bei der Pfefferminze. Bis jetzt sind diese Forschungen nur von wissenschaftlichem Wert; praktische Bedeu-

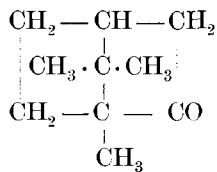
tung haben die Arbeiten Hesses²⁾. Letz-terer fand, daß bei der in Südfrankreich seit alters üblichen Gewinnung der Blütenriech-stoffe durch Enfleurage (Aufstreuen der Blüten auf mit Fett bestrichene Glasscheiben unter Luftabschluß bis zur Sättigung des Fettes und darauf folgende Auswaschung des Riech-stoffs mit Alkohol) gewisse Blüten, wie Jas-min und Tuberose, eine ganz wesentlich — oft um das Neun- bis Zwölf-fache — größere Ausbeute an Riechstoff geben als beim Extraktionsverfahren (Ausziehen der Blüten mit Petroleumäther). Diese eigentümliche Erschei-nung erklärt Hesse mit einem Weiterleben der Blüte nach der Pflücke, das unter be-stimmten, bei der Enfleurage erfüllten Be-dingungen ermöglicht ist und demgemäß eine vermehrte Produktion an Duftstoff zur Folge hat. Hesse unterwirft weiterhin die ver-schiedenen zur Ölgewinnung aus den Pflanzen-teilen üblichen Verfahren der Enfleurage, Extraktion, Dampfdestillation und Mazeration (Ausziehen mit flüssigen Fetten) einer ver-gleichenden Kritik. Wie schon mehrfach be-kannt, liefern diese Methoden aus demselben Material oft Öle ganz verschiedener quanti-tativer Zusammensetzung. Schon bei der Dampfdestillation ist es in dieser Hin-sicht von Bedeutung, ob mit oder ohne Ko-hobation des Destillationswassers gearbeitet wird; das direkt gewonnene, vom Wasser ab-gehobene Öl zeigt gegenüber dem aus dem Wasser destillierten Produkte meist einen nicht unbedeutenden Mindergehalt an Alko-holen (Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Geraniol, Linalool) und an basischen Körpern (Anthranilsäuremethylester, Indol) dagegen einen Mehrgehalt an Estern dieser Alko-hole; eine Erscheinung, die auf der ver-schiedenen Löslichkeit der einzelnen Körper in Wasser beruht und für den Geruch des Öls von großer Wichtigkeit ist. Es ist zu er-warten, daß die von Hesse unternommene wissenschaftliche Erforschung der rein empi-rischen Methoden der französischen Blütenöl-industrie zu technisch wertvollen Ergebnissen führen wird.

Seit Jahrzehnten hat ein Problem der Terpenchemie, die Frage nach der Konsti-tution des Kampfers und der ihm nahestehenden Terpenabkömmlinge, die Geister in Anspruch genommen. Seit den ersten Ar-beiten Berthelots, die V. Meyer zuerst zur Aufstellung einer Strukturformel für den Kampfer führten (1870) sind an 40 Jahre verflossen. Seitdem sind über 30 ver-schiedene Kampferformeln aufgestellt worden, als deren wahrscheinlichste sich im Laufe der

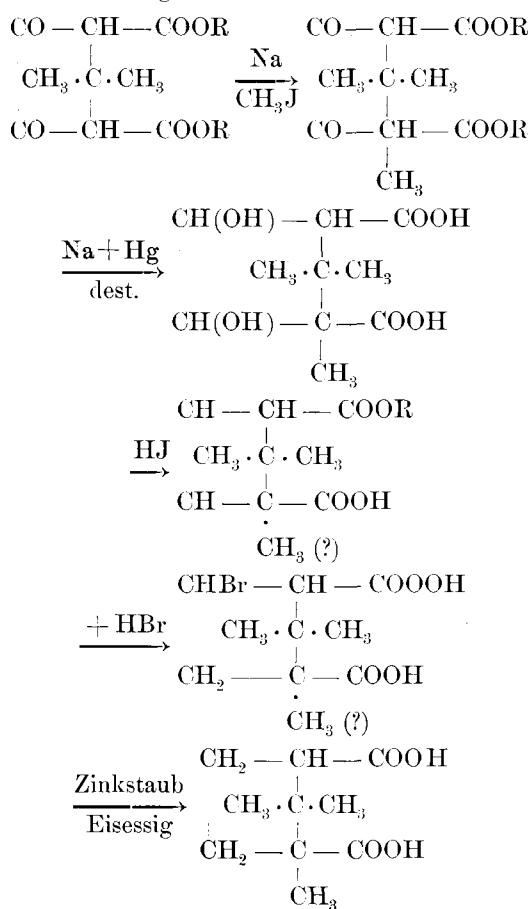
¹⁾ Compt. rend. 132, 159, (1901); 134, 181, (1902), 1228; 136, 360, 1009, 1467, 1678, (1903); 137, 799 (1903).

²⁾ Berl. Berichte 36, 1459 (1903).

letzten Jahre der von Bredt aufgestellte Ausdruck



erwiesen hat. Einen an Gewißheit grenzenden Grad gewann diese Wahrscheinlichkeit durch die Synthese der Kampforonsäure und der Apokampfersäure durch Perkin jun. und durch Komppa. Dem letztgenannten Forscher verdanken wir den vor kurzem veröffentlichten³⁾, noch fehlenden experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Bredtschen Kampferformel. Durch Methylierung und stufenweise Reaktion des Methylesters der bei der Synthese der Apokampfersäure dargestellten Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ gelang es Komppa, synthetisches Kampfersäureanhydrid und synthetische Isokainpfersäure zu erhalten, die, wie die Schmelzpunktbestimmung ergab, identisch waren mit den aus natürlichem Kampfer gewonnenen Produkten. Der Reaktionsverlauf sei durch folgende Formelbilder skizziert:

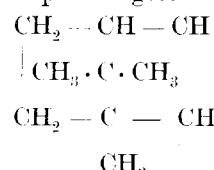


³⁾ Berl. Berichte **36**, 4332 (1903) (Vorläufige Mitteilung).

Eine zusammenfassende Studie über die auf die Kampferforschung bezüglichen Arbeiten ist von Aschan erschienen⁴⁾.

A. Terpene und ihre Abkömmlinge.

Von den häufigeren Bestandteilen ätherischer Öle haben die im allgemeinen leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffe vielfache Bearbeitung gefunden; sie sind meist ein billiges Ausgangsmaterial, lassen sich für gewöhnlich ohne besondere Schwierigkeiten verarbeiten und bieten der Forschung ein dankbares Feld. Eine bemerkenswerte Umlagerung hat Genyresse⁵⁾ bei dem Pinen, dem Hauptanteil des Terpentinöls, beobachtet; er erhielt beim Kochen dieses Kohlenwasserstoffs mit Arsensäure das isomere *l*-Terpinen in einer Ausbeute von 60%. In besonderem Maße beteiligen sich russische Chemiker an der Aufklärung der Strukturverhältnisse der Terpene. Über das von Wagner und Brickner vor längerer Zeit zuerst dargestellte Bornylen, dem festen bei 99° schmelzenden Terpen aus Bornyljodid (Pinenhydrojodid), handeln mehrere Arbeiten von Kondakow, Zelinski, Wagner und anderen⁶⁾, aus denen hervorzuheben scheint, daß dem Bornylen die bisher dem Kampfen zugeschriebene Formel



zukommt. Während Linkspinen aus französischem Terpentinöl eine Drehung

$$[\alpha]_D = -43^{\circ}24'$$

hat, wies ein *l*-Pinen, das Zelinski und Alexandrow⁷⁾ aus russischem Terpentinöl nach mehrmaliger Behandlung mit Chamäleonlösung isolierten, die sehr hohe Drehung

$$[\alpha]_D = -70^{\circ}45'$$

auf. Eine ähnlich hohe Drehung,

$$[\alpha]_D = -90^{\circ}30'$$

zeigte ein Links-Kampfen, das Schindelmeiser⁸⁾ aus dem Öl der sibirischen Tanne erhielt. Bei der Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid erhielten Gray, Henderson und Smith⁹⁾ einen Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ (nicht, wie *l. c.* angegeben, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$).

⁴⁾ Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. Braunschweig, Fr. Viweg & Sohn.

⁵⁾ Compt. rend. **134**, 360, (1902).

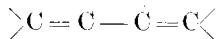
⁶⁾ Journ. pr. Ch. **67**, 280 (1903). Chem.-Ztg. **27** (1903), 720.

⁷⁾ Chem.-Ztg. **26**, 1224 (1902).

⁸⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 75 (1903).

⁹⁾ Proc. Chem. Soc. **19**, 195 (1903); Journ. chem. soc. **83/84**, 1299 (1903).

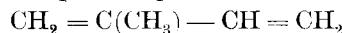
Die Chemie des Phellandrens, eines bisher als einheitlich angesehenen Terpens, ist neuerdings wesentlich geklärt worden durch Arbeiten von Wallach¹⁰⁾ und von Semmler¹¹⁾. Schon Schreiner¹²⁾ hatte auf die Abweichungen des Schmelzpunkts des für dieses Terpen charakteristischen Nitrits hingewiesen, für den Differenzen bis zu 25° gefunden wurden. Bei der Reduktion der Nitrite des Phellandrens aus dem Öl von Eucalyptus amygdalina und von Phellandrium aquaticum war Wallach zu zwei verschiedenen Diaminen gekommen, und Semmler gelang es, durch Oxydation des Rohphellandrens aus Eucalyptusöl die Existenz zweier Phellandrene nachzuweisen, von denen das eine ein sogen. Pseudoterpen ist, d. h. ein Terpen mit einer an ein Kohlenstoffatom des Ringes doppelt gebundenen Methylengruppe. Der Ort beider doppelten Bindungen wurde durch das Verhalten beider Isomeren bei der Oxydation bestimmt. Als geeignetes Reduktionsmittel für Terpene und deren Derivate empfiehlt Semmler¹³⁾ Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol, bei deren Anwendung Umlagerungen oder Bindungsverschiebungen ausgeschlossen sind. Diese Methode führt zum Ziel, wenn ein System konjugierter Doppelbindungen



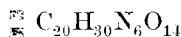
in einem Körper vorliegt; fehlen diese, wie bei Limonen und Terpinolen, so läßt sich nach diesem Verfahren keine Reduktion bewirken.

Die Sesquiterpene, Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, über deren Konstitution fast nichts bekannt ist, lenken neuerdings die Aufmerksamkeit einiger Forscher, insbesondere von Schreiner und von Semmler, auf sich. Im Hinblick auf die große Zahl der bekannt gewordenen Glieder dieser Klasse weist Schreiner¹⁴⁾ in einer längeren Reihe von Aufsätzen darauf hin, daß hier möglicherweise ähnliche Verhältnisse obwalten, wie vor den grundlegenden Arbeiten Wallachs bei den eigentlichen Terpenen $C_{10}H_{16}$, daß nämlich einem und demselben Kohlenwasserstoff von verschiedenen Seiten verschiedene Namen gegeben seien infolge geringer, wohl meist durch mangelnde Reinheit bedingter Unterschiede. Schreiner stellt sich die dankenswerte Aufgabe, eine möglichst erschöpfende Beschreibung aller bekannten Sesquiterpene,

ihrer Darstellung und ihrer Konstanten zu geben, um auf Grund dieses Materials der Frage der Identität einzelner Glieder dieser Gruppe näher zu treten. Seiner Auffassung nach werden, wie bei den Terpenen, auch die Sesquiterpene sich auf eine verhältnismäßig geringe Zahl weniger Isomeren zurückführen lassen. Schreiner gruppirt sie in fünf Klassen, je nach der Anzahl der Kohlenstoffringe und der doppelten Bindungen. Solche mit niedrigem Siedepunkt und geringem spezifischem Gewicht sind entweder vollständig olefinischer Natur oder enthalten nur einen Kohlenstoffring, während den höher siedenden und spezifisch schwereren Formeln mit mehreren Ringgebilden zugeschrieben werden. Zu ganz ähnlichen Anschauungen ist Semmler¹⁵⁾ gekommen, der sich die Sesquiterpene (und die Terpene) durch Zusammentritt von drei (bezw. zwei) Molekülen des Hemiterpens Isopren



entstanden denkt. In naher Beziehung zu den Terpenen steht der Kautschuk, ein Polymeren, das sich aus dem eben genannten Isopren leicht durch Verharzung bildet, und bei der Destillation wieder in niedrigermolekulare Terpene zerfällt. Bisher hatte man diesen Körper für ein ringförmig gebautes Polymeres angesehen; neuere Untersuchungen von Weber¹⁶⁾ und von Harries¹⁷⁾ führten hingegen zu der Annahme, daß die Kohlenstoffatome im Kautschukmolekülkettenförmig aneinandergelagert seien, und zwar ließen sich auf je einen Komplex von zehn C-Atomen zwei doppelte Bindungen nachweisen. Behandelt man den Parakautschuk nach Harries mit salpetriger Säure, so bilden sich, je nach den Reaktionsbedingungen, Nitrosite von Tetra-, Tri- und Diterpenen; auf der fast quantitativen Bildung eines Nitrosits der Zusammensetzung



konnte Harries mit Erfolg eine Methode zur Analyse technischer Kautschukwaren gründen. Durch Polymerisation cyclischer Terpene, wie Limonen und Dipenten, bei hohen Temperaturen ließen sich keine mit N_2O_3 unter denselben Bedingungen reagierende Produkte gewinnen.

Von den cyclischen Terpenalkoholen sind für die Richestofftechnik von besonderer Wichtigkeit Menthol, Borneol und Terpineol. Die vielfache arzneiliche Verwendung des

¹⁰⁾ Liebigs Ann. **324**, 269 (1902).

¹¹⁾ Berl. Berichte **36**, 1749 (1903).

¹²⁾ Pharm. Archives **4**, 90 (1901).

¹³⁾ Berl. Berichte **36**, 1033 (1903).

¹⁴⁾ Pharm. d. Archives **4**, 141, 161 (1901); **6**, 24, 33, 48, 56, 65, 81, 107, 116, 129 (1903).

¹⁵⁾ Berl. Berichte **36**, 1038 (1903).

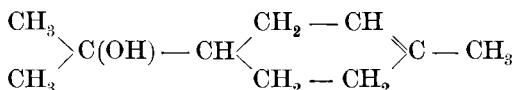
¹⁶⁾ Pharm. Review **21**, 79 (1903).

Berl. Berichte **36**, 3108 (1903).

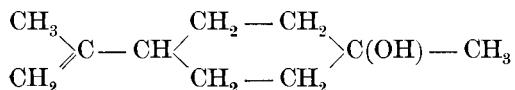
¹⁷⁾ Berl. Berichte **35**, 3256, 4429 (1902); **36**, 1937 (1903).

erstgenannten Körpers ist bekannt, auch zum Zwecke der innerlichen Desinfektion. Die für letzteren Zweck erforderliche Wasserlöslichkeit des Präparats bewirken Einhorn und Jahn¹⁸⁾ durch Überführung in die Glykokoll-ester des Menthols; ein Verfahren von Crésantignes¹⁹⁾, Menthol durch Mischung mit Quillajatinktur löslich zu machen, dürfte sich wegen der Giftigkeit genannter Tinktur kaum zur innerlichen Darreichung empfehlen. Borneol bildet in Form seines festen Essigsäureesters den charakteristischen Träger des „Fichtennadel“- und „Tannenduft“-aromas. Terpineol, aus dem Pinen des Terpentinöls gewonnen, erfreut sich großer Beliebtheit als Basis des Fliederparfüms. In dem flüssigen Terpineol des Handels, aus dem Wallach vor Jahren ein festes Terpineol vom Schmelzpunkt 35° nachwies, fanden Stephan und Helle²⁰⁾ ein Isomeres vom Schmelzpunkt 32°, welches sich von dem ersten durch die Lage der doppelten Bindung und die Stellung des Hydroxyls unterscheidet:

Terpineol vom Schmelzpunkt 35°:



Terpineol vom Schmelzpunkt 32°:



Festgestellt wurde diese Formel durch Oxydation des neuen Isomeren mittels Permanaganat, die wesentlich verschiedene Produkte lieferte. In geruchlicher Hinsicht stehen beide feste Terpineole dem Handelsöl nach und beanspruchen daher einstweilen vorwiegend wissenschaftliches Interesse.

Eine wichtige Rolle spielen die olefinischen Alkohole Linalool, Geraniol und Citronellol. Der Essigester des Linalools ist der Hauptbestandteil des Bergamott- und des Lavendelöls; außerdem kommt der Alkohol sowohl frei als verestert, in geringer Menge in einer sehr großen Anzahl anderer Öle vor. Der Nachweis dieses Alkohols, von dem bisher kein festes Derivat bekannt war, wurde meist geführt durch Oxydation zum Aldehyd Citral und durch Kondensation des letzteren mittels β -Naphtylamin und Brenztraubensäure zu der bei 197° schmelzenden Citrylnaphtocinchoninsäure von Döbner. Da jedoch Geraniol bei der Oxydation ebenfalls Citral liefert, so konnte nur bei Abwesenheit dieses Alkohols

aus dem positiven Ausfall der (mit nicht unbeträchtlichen Substanzverlusten verbundenen) Reaktion mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Linalool geschlossen werden. Walbaum und Hüthig²¹⁾ fanden in dem bei 65° schmelzenden Phenylurethan ein charakteristisches Derivat des Linalools, das aus den aktiven oder den inaktiven Formen mit Carbanil sich glatt darstellen ließ. Zweifellos ist diese Verbindung des Linalools zum Nachweis desselben geeigneter als das von Silberrad²²⁾ empfohlene Hexanitrodiphenylurethan, dessen Schmelzpunkt überdies nicht angegeben ist. Einen neuen Terpenalkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$, Nerol, fanden Hesse und Zeitschel²³⁾ im Orangenblütenöl und von Soden und Zeitschel²⁴⁾ im Petitgrainöl; in seinen Eigenschaften nähert es sich dem Geraniol, von dem es sich aber durch die Unfähigkeit, mit Chlorcalcium zu kristallisieren, unterscheidet. Auch wird der Geruch als feiner und milder bezeichnet. Als charakteristischen Abkömmling des Nerols geben von Soden und Treff²⁵⁾ das Diphenylurethan vom Schmelzpunkte 53° an. Neben diesem Alkohol fanden Hesse und Zeitschel im Neroliöl einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, Nerolidol, der infolge seines sehr schwachen Geruches für das Aroma des Öls von untergeordneter Bedeutung ist. Von den alkoholischen Bestandteilen des Rosenöls sind die wichtigsten Geraniol, Citronellol und primärer Phenyläthylalkohol. Während von den beiden ersten nichts Wesentliches von Belang zu melden ist, ist für den Phenyläthylalkohol eine von Bouveault²⁶⁾ angegebene Darstellungsmethode zu erwähnen, welche es ermöglicht, diesen besonders für das Aroma des Rosenwassers bedeutungsvollen Körper in verhältnismäßig guter Ausbeute durch die Reduktion des Äthylesters der Phenylessigsäure mittels Natrium und Alkohol zu gewinnen. Denselben Alkohol suchten Grignard und Tissier²⁷⁾ durch Kondensation von Benzylchlorid, Magnesiummetall und Trioxymethylen darzustellen; in dem von ihnen erhaltenen festen Isomeren erkannten Tiffeneau und Delange²⁸⁾ p-Tolylalkohol, der aus der Organomagnesiumverbindung durch eine merkwürdige Umlagerung sich bildete.

²¹⁾ J. prakt. Chem. 67, 323 (1903).

²²⁾ Chem. News 88, 216 (1903).

²³⁾ J. prakt. Chem. 66, 481 (1902).

²⁴⁾ Berl. Berichte 36, 265 (1903).

²⁵⁾ Chem.-Ztg. 27, 897 (1903).

²⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 136, 1676 (1903); 137, 60 (1903).

²⁷⁾ Bll. Soc. chim. Paris (3) 29, 953 (1903).

²⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 137, 573 (1903).

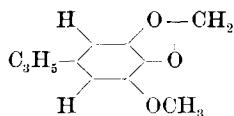
¹⁸⁾ Ar. d. Pharmacie 240, 644 (1902).

¹⁹⁾ Rép. Pharm. 1903, Nr. 1.

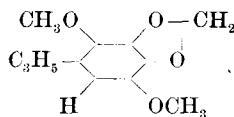
Pharm. Ztg. 28, 78 (1903).

²⁰⁾ Berl. Berichte 35, 2147 (1902).

Über die Konstitution einiger in ätherischen Ölen vorkommender Phenoläther bringen mehrere Arbeiten von Thoms²⁹⁾ und seinen Mitarbeitern Aufklärung. Auf Grund von Tatsachen, die bei der Einwirkung von HNO_3 auf höhermolekulare Phenole beobachtet wurden, ließ sich für das Myristicin des Macis- und Muskatblütenöls die Formel



und für das Apiole des deutschen Petersilienöls die Formel



nachweisen. In großen Mengen wurde Myristicin neben Palmitinsäure im französischen Petersilienöl aufgefunden, das sich von dem deutschen Öl ferner noch durch den geringen Gehalt an dem um eine Methoxylgruppe reicherem Apiole unterschied. Den Hauptbestandteil des Anisöls, das Anethol, hat Klages³⁰⁾ synthetisch aus Anisol und Propionylchlorid mittels AlCl_3 dargestellt, indem er aus dem zuerst dargestellten Keton den zugehörigen sekundären Alkohol gewann, diesen ins Chlorid überführte und aus letzterem HCl abspaltete. Das synthetische Produkt erwies sich in allen Punkten als identisch mit dem natürlichen Anethol.

Die leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds, der in großen Quantitäten als künstliches Bittermandelöl in der Parfümerie und der Seifenfabrikation Verwendung findet, zu Benzoesäure ist allgemein bekannt. Daß er, auch in verschlossenen Gefäßen, durch das Licht verändert wird, haben Ciamician und Silber³¹⁾ dargetan, welche nach längerer Belichtung des Aldehyds die Bildung eines Polymeren der Formel $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})_9$ konstatierten.

Von den Ketonen der Terpene Reihe ist der Kampfer das wichtigste. Die einzigen Produktionsgebiete sind Japan und Formosa; von den Monopolbestrebungen in diesen Ländern ist schon oben die Rede gewesen. Welche Bedeutung der Kampfer für den Handel hat, mag aus den folgenden Zahlen ersehen werden: von Januar bis einschl. September des abgelaufenen Jahres betrug die Einfuhr nach Deutschland 1141,3 t, die Ausfuhr dorther 354,4 t. Große Sensation mußte daher ein Verfahren³²⁾ der Ampère

Electrochemical Co. in Ampère, New-Jersey (V. St. A.), erregen, auf das in fast allen Ländern mit chemischer Industrie Patente angemeldet oder erteilt wurden. Hier-nach soll sich aus Terpentinöl durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—130° neben Pinyloformiat und -oxalat, Borneol und Kampfer bilden. Erstes läßt sich durch Oxydation leicht in Kampfer überführen, der sich im ganzen in einer Ausbeute von gegen 38% darstellen läßt. Das nach diesem Verfahren hergestellte Produkt ist von mehreren bekannten amerikanischen Chemikern untersucht und, abgesehen von seiner Inaktivität, als völlig identisch mit dem natürlichen Laurineen-Kampfer erkannt worden. Trotz der vielversprechenden Ankündigungen ist das synthetische Produkt, das die genannte Firma angeblich in Mengen von 1 t täglich erzeugt, in Europa noch nicht auf den Markt gekommen. Sollte die Kalkulation der Gesellschaft richtig sein, und der Kampfer sich zu einem konkurrenzfähigen Preis darstellen lassen, so könnten die Berechnungen der japanischen Regierung unangenehm durchkreuzt werden, und amerikanische Blätter sehen schon das klägliche Ende der Monopolherrschaft nahe. Die Angaben der Patentschrift über den Reaktionsverlauf sind nicht ganz verständlich; die für „Pinyloformiat“ und „Pinyloxalat“ angegebenen Eigenschaften klingen etwas unwahrscheinlich, und eine direkte Bildung von Kampfer, wie dort angegeben, konnte Schindelmeiser³³⁾ nicht bestätigen. Sehr wahrscheinlich verläuft die Reaktion derart, daß das im Terpentinöl enthaltene Kampfen sich mit der aus der Oxalsäure abgespaltenen Ameisensäure zu Isobornylformiat verbindet, eine Esterifikation, die bekanntlich analog beim Erwärmen von Kampfen mit Eisessig und Schwefelsäure (Bertram und Walbaum³⁴⁾) oder Eisessig und Zinkchlorid (Ertschikowski³⁵⁾) eintritt. Durch nachfolgende Behandlung mit Kalk wird dieser Ester zu Isoborneol verseift, das durch Oxydationsmittel in Kampfer übergeführt wird. Wenn das Verfahren sich bezahlt machen soll, muß das Ausgangsmaterial schon sehr reich an Kampfen sein, und es liegt die Vermutung nahe, daß die Angaben der Patentschrift sich eher auf die Kampfenfraktion des Terpentinöls, als auf das Gesamtöl beziehen. Von wissenschaftlichem Interesse ist die von Léser³⁶⁾ bewirkte Synthese des Menthons, des dem vorgenannten

²⁹⁾ Berl. Berichte 36, 854, 1714 (1903).

³⁰⁾ Berl. Berichte 35, 2262 (1902).

³¹⁾ Berl. Berichte 36, 1575 (1903).

³²⁾ D. R. P. 134 553.

³³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 954 (1903).

³⁴⁾ J. prakt. Chem. 49, 1 (1894).

³⁵⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 28, 132 (1896).

³⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 134, 1115 (1902).

Menthol entsprechenden Ketons, aus dem synthetisch erhältlichen Methylcyklohexanon. Von der Magnesiumverbindung des Bromkampfers ausgehend, hat Signe Malmgren³⁷⁾ zahlreiche Synthesen ausgeführt, die aufs neue die hohe Reaktionsfähigkeit der Grignardschen Organomagnesiumkörper belegen. Geschwefelte Abkömmlinge des Kampfers sind durch Lowry und Donington³⁸⁾, sowie durch Wuyts³⁹⁾ bekannt geworden. Erstere stellten durch Reduktion der Kampfersulfosäure ein Kampferthiol der Formel $C_{10}H_{15}O \cdot SH$ dar, das durch die Bildung von Pb- und Hg-Salzen seine Mercaptanatur dokumentierte. Wuyts ließ auf Kampfer Schwefelammonium einwirken und gelangte zu einem Gemenge von Bornylpolysulfiden ($C_{10}H_{17}$)₂S_n mit Thiokanipfer $C_{10}H_{16}S$, und Thioborneol $C_{10}H_{17} \cdot SH$; letztere beiden Körper konnten bei vermindertem

³⁷⁾ Berl. Berichte 35, 3910 (1902); 36, 2608 (1903).

³⁸⁾ J. chem. soc. 83, 79 (1903).

³⁹⁾ Berl. Berichte 36, 863 (1903).

Druck destilliert und durch Fällung mit Bleiacetat getrennt werden. Der Geruch beider Thiokörper, die vielleicht pharmakologisches Interesse verdienen, wird merkwürdigerweise als nicht unangenehm bezeichnet.

Die oben erwähnte Grignardsche Synthese aus Halogenkörpern mittels Mg hat einer Reihe von Forschern gedient zur Darstellung von Carbonsäuren gewisser Terpenabkömmlinge. So stellte Zelinski⁴⁰⁾ Kampfocarbonsäure dar aus Bromkampfer, Mg und CO_2 ; die Ausbeute erreichte die des bekannten Verfahrens von Brühl jedoch nicht. Aus Menthylbromid und Bornyljodid erhielt er ebenso Menthan-, bzw. Kampfancarbonsäure⁴¹⁾ und Houben und Kesselkau⁴²⁾ gelangten, vom Pinenhydrochlorid ausgehend, ebenfalls zu einer kristallisierten Kampfan-carbonsäure.

⁴⁰⁾ Berl. Berichte 36, 208 (1903).

⁴¹⁾ Berl. Berichte 35, 441 (1902).

⁴²⁾ Berl. Berichte 35, 2519, 3695 (1902).

Sitzungsberichte.

✓ Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg den 4. 17. 12. 1903.

W. Markownikoff macht über Heptanaphtylene Mitteilung. Es werden die Darstellungsmethoden der Methylcyklohexene beschrieben und kritisch behandelt. Besonders eingehend berichtet der Verfasser über die Methylcyklohexene — 1,2 und 3,4. — W. Ipatieff berichtet über katalytische Zersetzung von Alkoholen bei hohen Temperaturen und unter Druck. Bei Erwärmung von Alkoholen in verschlossenem Kupfer- oder Eisenrohr mit geglühtem, aber in Salzsäure und Ätznatron löslichem Aluminiumoxyd, entstehen Äther und Äthylenkohlenwasserstoffe: so liefern Äthyl-, bzw. Methylalkohol bei 490—500° Äthyl-, bzw. Methyläther. Isobutyl- und Isoamylalkohol, sowie die beiden ersten bei höherer Temperatur, liefern mehr Äthylenkohlenwasserstoffe und weniger Äther. Mit Zinn oder Eisen als Katalysator bilden die Alkohole Aldehyde und Wasserstoff; bei Steigen der Temperatur entstehen in wachsender Menge Grenzkohlenwasserstoffe. Die Untersuchung solcher pyrogenetischer Vorgänge unter hohem Druck kann, nach dem Verfasser, auf die Bildung von Naphta in der Natur Licht werfen. — Sch. Jocitsch berichtet über zahlreiche Synthesen, die mittels den von ihm entdeckten (diese Z. 1902, S. 257) Magnesiumacetylenverbindungen ausgeführt wurden. Unter anderen beschreibt der Verfasser die Reaktion zwischen Magnesiumbromphenylacetylen und Äthylformiat: es entstehen ein Aldehyd (wenn 1 Molekül) oder ein Alkohol (wenn 2 Moleküle der magnesiumorganischen Verbindung auf 1 Molekül des Esters

genommen werden). Weiter wurden aus Methyläthyl-, Methylpropylketon, Pinakolin, Methylcyklohexanon und Benzaldehyd durch Einwirken mit Dibromdimagnesiumacetylen und die entsprechenden γ -Glykole mit Acetylenbindung dargestellt und untersucht. Auch die Wirkung von Brom und Jod auf die Acetylenmagnesiumverbindungen wurde der Untersuchung unterworfen. Brom bildet mit Dibromdimagnesiumacetylen Tetrabromäthylen und eine schwere, sich auf der Luft entzündende Flüssigkeit — wahrscheinlich Dibromacetylen CBr_2CBr mit Magnesiumbromphenylacetylen — Bromphenylacetylen (flüssig, Siedep. 88—90° unter 13 mm Druck). Jod gibt mit der ersten Verbindung Dijodacetylen, mit der zweiten Kristalle (Schmelzp. 99—100°). — S. Przybytek teilt in seinem und J. Aparins Namen über das Fettöl der Erdbeeren (*Fragaria vesca*) mit. Dasselbe gehört zu den trocknenden Ölen; nach Verseifung des Öles wurden die erhaltenen Säuren untersucht. Der größte Teil derselben⁽⁴³⁾ besteht aus Leinölsäure; die Untersuchung der anderen wird fortgesetzt. In P. Melikoffs und P. Kasanetzkys Namen wird über die Struktur der Fluorvanadinverbindungen mitgeteilt. — S. Tanatar hat eine vorläufige Mitteilung über das Atomgewicht von Beryllium, das er auf Grund seiner, sowie Lacombes und Urbains Untersuchungen für $Be = 18,2$ (und Beryllium für vierwertig) hält, eingesandt. — E. Eltschaninoff berichtet über Oxydation der Legierungen von Kupfer und Zinn. Die Versuche wurden mit einer Legierung von 80% Cu und 20% Sn, die in eine 10prozentige Magnesiumchloridlösung gebracht und lang-