

Die Tätigkeit der Brauversuchsstation des Gewerbemuseums wird durch eine analoge Ausstellung gekennzeichnet.

Unser kurzer Streifzug durch die Landesausstellung ist nun zu Ende. Sollte das entworfene

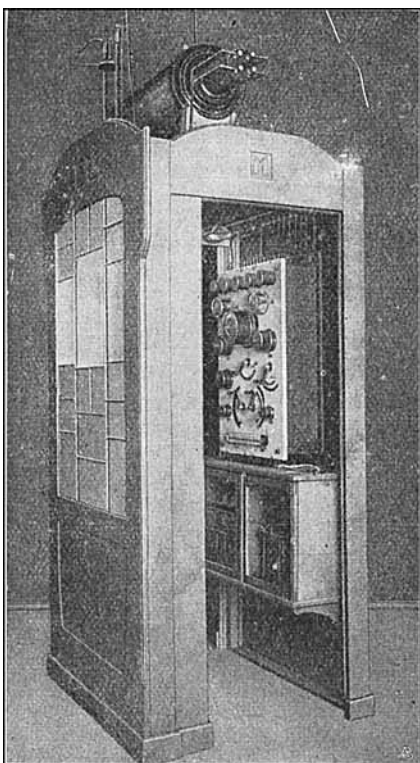
Bild ein lückenhaftes sein, so möge der Leser die Schuld nicht der Berichterstattung allein, sondern auch zum Teil der eigenartigen Gruppierung mancher Gegenstände in der Ausstellung beimesen.
F.

Referate.

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Reiniger, Gebbert & Schall. Neues Röntgen-Schutzhaus.

Das Schutzhaus besteht aus einem rechteckigen Gehäuse, dessen Wände innen mit 1 mm dickem



Bleiblech bekleidet sind. Ein großes Fenster aus Bleiglas gestattet freie Übersicht über das Röntgenzimmer. Auf einer Schmalseite befindet sich eine Türöffnung zum ungehinderten Ein- und Ausgang des Arztes. Zum Einschalten der Röntgenröhre muß sich der Arzt in das Innere des Schutzhauses begeben und hält sich dort bis zum Ausschalten der Röntgenröhre auf. An der Rückseite des Schutzhauses ist das Reguliertableau aufgehängt. Der bzw. die Unterbrecher befinden sich zur Dämpfung des lästigen Geräusches in einem vollständig geschlossenen Glasschrank unter dem Tableau; damit ist der Vorteil verknüpft, den Unterbrecher unter Kontrolle zu haben und bequem regulieren zu können.

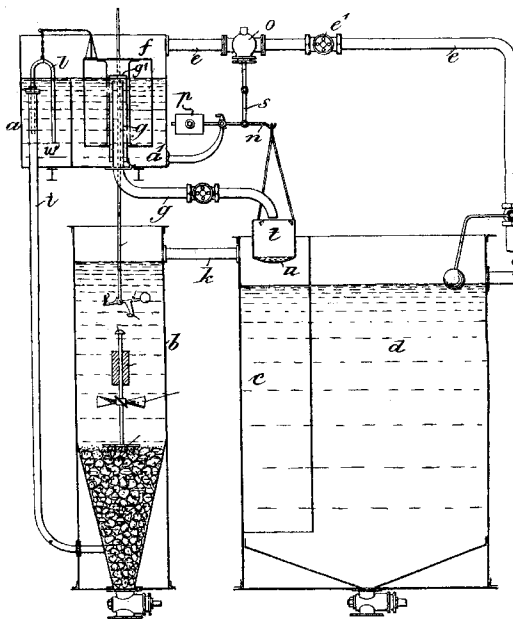
Auf der Decke des Schutzhauses befinden sich

Induktor, Kondensator und Funkenstrecke, letztere von unten einstellbar. Das Schutzhaus steht frei, ohne Befestigung an Fußboden und Wand. Man kann also mit der ganzen Einrichtung leicht den Platz wechseln. Der Apparat wird von der Firma Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, hergestellt.

Li.

Wasserreinigungsvorrichtung, bei welcher das Fällmittel und das Rohwasser aus Meßbehältern gleichzeitig dem Absatzbehälter zugeführt werden. (Nr. 166 854. Kl. 85b. Vom 20./2. 1904 ab. Stanley Howard Hodgkin und Philipp Eliot Hodgkin in Berks [Engl].)

Patentanspruch: Wasserreinigungsvorrichtung, bei



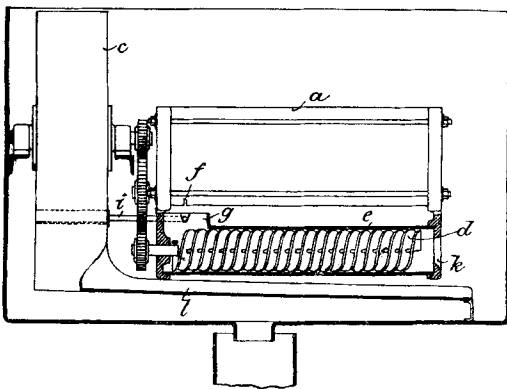
welcher das Fällmittel (Kalkwasser, Sodalösung) und das Rohwasser aus Meßbehältern gleichzeitig dem Absatzbehälter zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der in dem Rohwasserzuflußrohr (e) des Meßbehälters (a) liegende Hahn (o) durch einen zweiarmigen Hebel (n) geschlossen wird, sobald dessen einen Becher (t) tragender Arm durch das in jenen (t) aus dem Meßbehälter (a₁) fließende Rohwasser nach unten bewegt wird. —

Das wesentliche der Erfindung besteht in der Einschaltung eines Hahnes in die Zuflußleitung des Meßbehälters, welcher durch das Gewicht des aus dem Behälter fließenden Wassers selbsttätig geschlossen und nach Aufhören des Abflusses selbsttätig wieder geöffnet wird.
Wiegand.

Wasserreinigungsapparat, bei welchem die Zuführung der trockenen pulverförmigen Fällmittel durch eine Förderschnecke bewirkt wird. (Nr. 168 632. Kl. 85b. Vom 14./6. 1905 ab. Carl Schmidt in Wien.)

Patentanspruch: Wasserreinigungsapparat, bei welchem die Zuführung der trockenen pulverförmigen Fällmittel durch eine im Fällmittelbehälter drehbar angeordnete und durch das zu reinigende Wasser in Bewegung gesetzte Förderschnecke bewirkt wird, gekennzeichnet durch eine Förderbürste (d), welche sich in einem unterhalb des Fällmittelbehälters angeordneten, sie umgebenden Gehäuse (e) dreht, welches mit einer nicht ganz bis zum Boden reichenden Austrittsöffnung (k) versehen ist und in das die Fällmittel mit der entsprechenden Wassermenge eingeführt werden, zu dem Zwecke, diese vollständig in kleine Teilchen zerteilt und aufgelöst bzw. gelöst dem zu reinigenden Wasser zuzuführen. —

Durch die Vorrichtung wird vermieden, daß größere Teilchen des Fällmittels ungelöst bleiben



und beim Ablassen des Schlammes fortgespült werden und verloren gehen. *Karsten.*

Kesselanstrichmittel zur Verhinderung von Kesselsteinansatz. (Nr. 171 617. Kl. 85b. Vom 4./5. 1905 ab. Ludwig Langrehr in Harburg a. E.).

Patentanspruch: Kesselanstrichmittel zur Verhinderung von Kesselsteinansatz, bestehend aus einer Mischung von Graphit und Milch. —

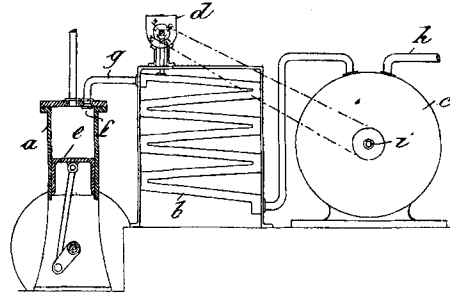
Durch die Milch wird eine feste und innige Verbindung des Graphits mit dem Kesselblech bewirkt, die drei bis vier Monate festhält und die Heizflächen vorzüglich schont. Zweckmäßig werden zu 1 kg Graphit 2 kg Milch, die man eventuell mit 20 g Carbol versetzt, benutzt. *Wiegand.*

Vorrichtung zur Regelung der Brennstoffzufuhr zum Vergaser entsprechend der von der Explosionskraftmaschine ausgeübten Saugwirkung. (Nr. 170 787. Kl. 26c. Vom 7./11. 1903 ab. Dr. Walter Thiem und Dr. Max Töwe in Halle a. S.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Regelung der Brennstoffzufuhr zum Vergaser entsprechend der von der Explosionskraftmaschine ausgeübten Saugwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß durch die von dem Motor während der Saugperiode angesaugte Luft oder durch das angesaugte Gas ein in die Luft- oder Gasleitung eingeschaltetes Flügelrad und durch

dieses ein den flüssigen Brennstoff in den Vergaser führendes Schöpfgrad angetrieben wird. —

Die Brennstoffzufuhr wird ohne Anwendung von Ventilen, die leicht verschmutzen können, geregelt. Auf eine bestimmte angesaugte Luftmenge wird stets eine abgemessene Menge Brennstoff durch

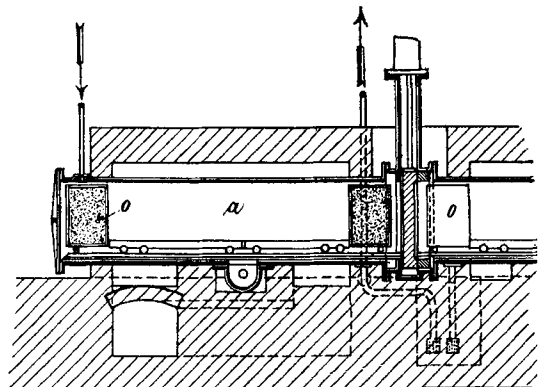


den Brennstoffverteiler d zugeführt. Findet keine Zündung statt, so dehnt sich das verdichtete Gasgemisch aus, ohne daß Luft angesaugt wird, und es findet dann keine Brennstoffzuführung statt. *Karsten*

Glühofen mit Vorwärm- und Kühlretorte. (Nr. 167 836. Kl. 48d. Vom 1./7. 1905 ab. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin.)

Patentanspruch: Glühofen mit Vorwärm- und Kühlretorte, dadurch gekennzeichnet, daß auf beiden Enden der das Glühgut aufnehmenden Wagen schlechte Wärmeleiter (o) angebracht sind, welche die toten Kopfräume der Retorten mit praktisch notwendigem Spielraum ausfüllen, zu dem Zwecke, Wärmeverluste und dadurch verursachtes ungleichmäßiges Glühen zu vermeiden sowie die Schieber zu schonen. —

Die eingebrachten schlechten Wärmeleiter bestehen aus Formsteinmassen oder aus mehrfachen Lagen von Blechplatten, die mit Asbestplatten umkleidet sind, und verhindern einmal Verluste an Wärme und dadurch verursachtes ungleichmäßiges Glühen, schützen aber ferner die Deckel und die



Schieber gegen die Einwirkung der Hitze, so daß diese nur wenig leiden und einer künstlichen Kühlung nicht bedürfen. *Wiegand.*

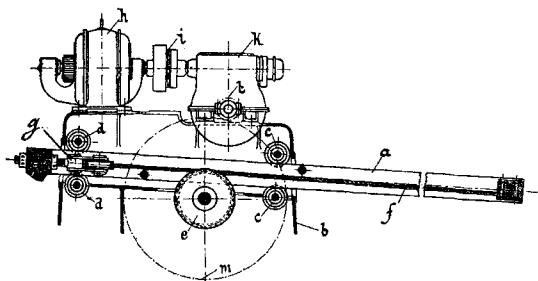
Apparat zur Prüfung von Schmiermitteln. (Nr. 171 181. Kl. 12l. Vom 29./5. 1904 ab. Jakob Walther in Gleiwitz.)

Der Apparat, der in der Patentschrift darge-

stellt und eingehend beschrieben ist, gehört zu denen, bei denen eine lose belastete Scheibe unter Zwischenschaltung eines Schmiermittels gegen eine rotierende Scheibe gepreßt wird, und die Kraft, welche nötig ist, um die lose Scheibe am Mitdrehen zu hindern, als Maß der Reibung gilt. Um bei solchen Apparaten die Materialien der Gleitflächen ändern, ferner verschiedene Schmiermethoden probieren zu können und endlich auch bei höherer Temperatur Versuche zu ermöglichen, sind die Reibungsmaschinen auswechselbar gemacht und von einem offenen Ringzylinder umgeben, der sowohl zur Aufnahme des Schmiermittels und zur Anbringung der zur Schmierung dienenden Einrichtungen, als auch zur Aufnahme des Heizmittels dienen kann. *Karsten.*

Elektrisch betriebene Blockeinschiebevorrichtung für Vorstoßöfen. (Nr. 167 378. Kl. 18b. Vom 19./7. 1904 ab. Gesellschaft für elektrische Industrie in Karlsruhe [Baden].)

Patentanspruch: Elektrisch betriebene Blockeinschiebevorrichtung für Vorstoßöfen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Stirnenden der Stoßstange (a), welche in dem Gestell (b) zwischen zwei Rollenpaaren (c, d) geführt ist, ein um eine



Trommel (e) geschlungenes Drahtseil (f) eingespannt ist, zu dem Zwecke, durch Drehen der Trommel in der einen oder anderen Richtung die Stoßstange vor- und rückwärts schieben zu können. —

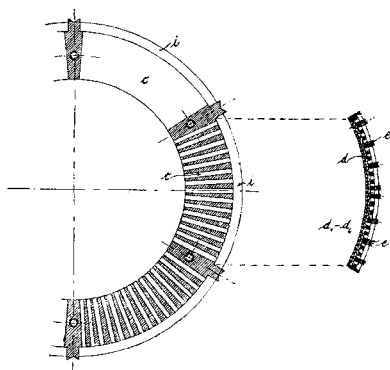
Der günstige Wirkungsgrad wird dadurch erreicht, daß an Stelle der sonst üblichen Zahnstangen, Spindeln usw., nach vorliegender Erfindung ein um eine Trommel gewundenes Drahtseil zur Bewegung der Druckstangen benutzt wird. *Wiegand.*

Schleudertrommel mit doppeltem Siebmantel. (Nr. 170 895. Kl. 89f. Vom 26./7. 1904 ab. A. Wernicke, Maschinenbau - A. - G. in Halle a. S.)

Patentansprüche: 1. Schleudertrommel mit doppeltem Siebmantel, dadurch gekennzeichnet, daß der innere, aus mehreren gleichen Teilen (d¹ bis d⁶) bestehende Siebmantel mit bekannten sektorartigen Ringeinsätzen (c) unmittelbar verbunden ist und mit ihnen zugleich herausgehoben werden kann, während nach dem Herausheben eine Trennung zwischen Siebstücken und Ringeinsätzen dadurch erreicht wird, daß die Siebstücke in radialer Richtung von den Ringeinsätzen abgezogen werden.

2. Ausführungsform der im Anspruch 1 bezeichneten Schleudertrommel, dadurch gekennzeichnet, daß an der Außenfläche des inneren Siebmantels Führungsleisten (e) angeordnet sind, welche mit an der inneren Fläche des feststehenden äußeren Sieb-

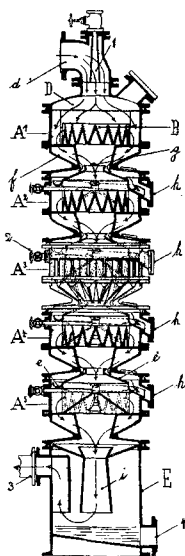
mantels befestigten Führungsleisten in Berührung stehen, zum Zweck, das Herausheben der mit den Innensiebteilen verbundenen Ringeinsätze (c) zu erleichtern. —



Die Anordnung soll die Handhabung beim Einsetzen und Ausheben des Trommeleinsatzes vereinfachen und den Kraftaufwand vermindern. *Karsten.*

Apparat zum Reinigen, Mischen, Anreichern, Absorbieren, Trocknen, Destillieren usw. von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen. (Nr. 170 726. Kl. 12e. Vom 14./2. 1903 ab. Johann Lühne in Aachen.)

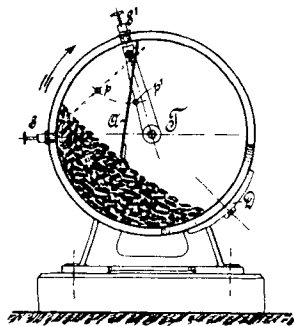
Patentanspruch: Apparat zum Reinigen, Mischen, Anreichern, Absorbieren, Trocknen, Destillieren usw. von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen mit etagenförmig übereinander angeordneten Kammern, bei denen die Abscheidung und Gewinnung der Nebenprodukte durch einen gemeinsamen Abzug oder für jede einzelne Kammer gesondert bewirkt werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kammern kronenartige Einsätze (B) mit dachförmig gestalteten, nach der Mitte bzw. der Peripherie des Apparates führenden, eventuell zu kühlenden oder zu beheizenden Ablaufflächen, welche durch Strahldüsen oder dgl. (1) mit Misch-, Absorptions-, Kühl- oder anderen Substanzen beschickt werden, angeordnet sind, so daß die durch Druck oder Ansaugen durch die Kammern hindurchgeführten Stoffe in geeigneter Weise behandelt werden können.



Die in Behandlung befindlichen Stoffe werden durch die Anordnung der Ablaufflächen zwangsweise verteilt, ohne daß eine Querschnittsverengung und ein Druckverlust, wie bei älteren Apparaten, stattfindet. Die kronenartigen Einsätze ergeben eine vorteilhafte Oberflächenvergrößerung; die tiefen Rinnen sichern die Ablagerung der ausgeschiedenen Substanzen, die aus jedem Behälter gesondert entfernt werden können. *Karsten.*

Beweglicher Siebboden in Dämpf- und Trockenapparaten. (Nr. 172 451. Kl. 16. Gr. 6. Vom 3./5. 1905 ab. Heinrich Meyer in Lüttich.)

Patentanspruch: Beweglicher Siebboden (A) in Dämpf- und Trockenapparaten, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden an Hebeln einer durchgehenden Welle oder an einer gekröpften Welle einseitig drehbar so aufgehängt ist, daß beim Hochstellen der letzteren mittels eines außerhalb des Apparates angeordneten Hebels der Siebboden frei herunterhängen und das gedämpfte Gut sich über die ganzen Mantelheiz-



flächen ausbreiten kann, wodurch der Dämpfer (Fig. 2) in einen Trockner (Fig. 3) verwandelt wird.

Zur Durchführung des Extrahierens und Trocknens beim Verarbeiten von Nahrungsmitteln, Tierkadavern, Fäkalien usw. sollen statt der sonst benutzten zwei Apparate nur einer gebraucht werden, der durch Hochstellung des Siebbodens von einem Extraktionsapparat zu einem Trockenapparat verwandelt wird.

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und verwandten Produkten sowie von rohen Mineralölen. (Nr. 170 332. Kl. 30a. Vom 15./3. 1905 ab. Dr. W. Spalteholz in Amsterdam.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen von schweren Steinkohlenteerölen, Phenolen und verwandten Produkten, sowie von rohen Mineralölen, gekennzeichnet durch die Verwendung der durch Behandeln von Eiweißstoffen, insbesondere Kasein, mit Alkalien oder alkalisch reagierenden Stoffen oder Säuren oder durch Gärung erhaltenen Spaltungsprodukte in alkalischer Lösung als Emulgierungsmittel. —

Während Emulsionen mittels Seifen durch den natürlichen Salzgehalt des Wassers entemulgiert werden, gibt das vorliegende Verfahren noch bessere Resultate als die Emulgierung mittels Kaseinlösungen nach Patent 169 493. Man kann auch Mineralölrückstände leicht in wässrige Emulsionen bringen, welche auch in salzhaltigem Wasser beständig sind.

Karsten.

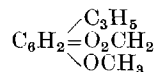
II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

R. Schmidt und K. Weiling. Neue ätherische Öle. (Berl. Berichte 39, 652. 24./2. [8./2.] 1906. Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.)

Aus dem Kaiserl. Biologisch-landwirtschaftlichen Institut in Amani (Deutsch-Ostafrika) gingen den Verf. zwei Ölproben aus gewerblich verwertbaren Pflanzen zu.

1. Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl. (Lauraceae). Ausbeute 0,15%; dünnflüssig, gelb, intensiver Geruch nach Cineol. D_{20}^{20} 0,913; n_D^{20} 1,476; α_D^{20} — 11°, 12'; Kp_{10} 50—160°, davon $3/4$ unter 100°. N- und S-frei. S.-Z. 1,2; E.-Z. 12,5; Estergehalt $C_{10}H_{17}.OCOCH_3$ 4,5%; freie Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 4,5%. Von Bestandteilen wurden nachgewiesen: 0,3% eines Phenols; 1% Myristinaldehyd (F. des Semicarbazons 100—101°; Myristinsäure, F. des Anilids 80—81°); minimale Mengen eines Ketons, dessen Semicarbazon bei 197° schmolz; der Hauptsache nach bestand das Öl aus Verbindungen der Formel $C_{10}H_{18}O$, nämlich Cineol und l-Terpineol; außerdem wurde ein Sesquiterpen (F. des Chlorhydrats 116—117°) aufgefunden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile des Öles sind etwa wie folgt: 0,3% Phenol, 1% Myristinaldehyd, 40% Cineol, 40% Linksterpineol, 10% Sesquiterpen, 4% Ester, geringe Mengen Terpene, Spuren eines Ketons.

2. Öl von *Piper Volkensii* C.D.C., aus den Blättern in einer Ausbeute von 0,3% gewonnen. Eigenschaften: hellbraune Farbe, angenehmer, kräftiger Geruch; D_{20}^{20} 0,934; n_D^{20} 1,5017; α_D^{20} — 8° 24'. Kp_{12} 90—175°. N- und S-frei. Phenole, Aldehyde und Ketone nur in Spuren anwesend. Estergehalt $C_{10}H_{17}O.COCH_3$ 6%; freie Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 14%, davon primäre, wahrscheinlich Citronellol, 4%. Durch Bromierung der Hauptfraktion des verseiften Öls in $CHCl_3$ -Lösung wurden schwerer lösliche Kristalle vom F. 122° und leichter lösliche vom F. 154° erhalten. Erstere ergaben mit Zinkstaub und Eisessig reduziert den ursprünglichen Körper $C_{11}H_{12}O_3$ zurück. Kp_{12} 136—140°; D_{20}^{20} 1,137; n_D^{20} 1,5416; optisch inaktiv. Ein ireses Hydroxyl war nicht vorhanden. Durch Bromieren entstand wieder das Dibromid $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ vom F. 122°. Methoxybestimmung nach Zeisel: 14,1%; ber. für $C_{11}H_{12}O_3$ mit einem Methoxyl 16,1%; möglicherweise liegt ein methoxyliertes Sairol



vor. Das leichterlösliche Bromid (F. 154°) wurde als Hexabromid eines Sesquiterpens, $C_{15}H_{21}$, oder $C_{15}H_{26}$, erkannt, dessen Trichlorhydrat bei 79—80° schmolz. Möglicherweise ist dieses Sesquiterpen identisch mit dem Limen von Burgess und Page. Das Mengenverhältnis beider letztgenannten Bestandteile des Öls dürfte sein: 25% Limen, 45% $C_{11}H_{12}O_3$.

Rochussen.

John C. Umney und C. T. Bennett. Sizilianische ätherische Öle. (Pharmaceutical J. 75, 860. 23./12. [20./12.] 1905. Vortrag. Edinburgh.)

Zur Ausnutzung ihrer Vakuumdestillationsapparate, die während der größeren Hälfte des Jahres (nach der Zitronen- und Orangenölgewinnung) still stehen, hat eine größere sizilianische Firma den Versuch gemacht, einheimische Pflanzen auf ätherische Öle zu verarbeiten. Dargestellt werden folgende:

Pfefferminzöl. Die Stammpflanzen waren englischer Herkunft von Mitcham, doch war das Öl, wahrscheinlich infolge des Einflusses von Klima und Bodenbeschaffenheit, wesentlich vom englischen verschieden; auch unterschied sich das Öl

aus dem ersten Schnitt nicht unerheblich von dem beim zweiten Schnitt gewonnenen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Sommerschnitt Juli 1904: D_{15}^{15} 0,908; $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ —14°; Gesamtmenthol 40,0%; freies Menthol 36,4%; Ester 4,8%; Löslichkeit 1 in 4 Vol. 70%igen Alkohols. — **Sommerschnitt Juli 1905:** D_{15}^{15} 0,920; $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ —23°; Gesamtmenthol 70,5%; freies Menthol 47,8%; Ester 29,4%; Löslichkeit 1 in 2 Vol. 80%igen Alkohols. — **Winterschnitt Dezember 1904:** D_{15}^{15} 0,906; $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ —21°; Gesamtmenthol 41,6%; freies Menthol 36,9%; Ester 6,0%; Löslichkeit 1 in 3 Vol. 70%igen Alkohols. — Auffällig ist bei dem Winteröl der hohe Estergehalt, der indes mit den früher von Charabot gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Infolge dieses Estergehalts konnte kein festes Menthol aus dem Öl ausgeföhren werden.

Origanumöl. Ein Muster dieses Öls hatte: D_{15}^{15} 0,920, sehr schwache Linksdrehung, Phenolgehalt 44%, meist Carvakrol; Löslichkeit 1 in 2 Vol. 80%igen Alkohols, nicht in 70%igem. 48% des Öls siedeten unter 220°. Als Stammpflanze dieses Öls, das niedrigeren Carvakrolgehalt aufweist gegenüber den meisten anderen Origanumölen, scheint *O. creticum* in Betracht zu kommen.

Geraniumöl, von auf trockenem Boden gewachsenen Pelargoniumarten gewonnen, da es wegen der Feinheit des Aromas dem Öl aus bewässerten Pflanzen bedeutend überlegen war, trotz der durch die sehr geringe Ausbeute (0,07%) bedingten hohen Kosten. Das dunkelgrüne, in seinen Eigenschaften dem französischen Geraniumöl nahestehende Öl hatte folgende Konstanten: D_{15}^{15} 0,895; $[\alpha]_D$ wegen der Farbe nicht bestimmbar; Gesamtgeraniol 71,9%, Ester (als Tiglinat ber.) 35,6%; Löslichkeit 1 in 2 Vol. 80%igen Alkohols, nicht in 70%igem Alkohol.

Poleiöl von *Mentha pulegium* hatte D_{15}^{15} 0,927, $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ + 35°, 75% Pulegon.

Zitronenblätteröl (vgl. Litterer, diese Z. 19, 200 [1906]): D_{15}^{15} 0,873; $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ + 26°; Aldehyde, hauptsächlich Citral, 29%; Ester 9,4%; Alkohole 38,9%. Die niedrigst siedende Fraktion, Kp. 175—180°, enthielt gegen 30% Limonen. Bei den hohen Preisen für Lemongrasöl könnte genanntes Öl als Quelle für Citral in Frage kommen, da es in reichlicher Menge dargestellt werden kann, falls nicht die Entfernung der Blätter den Zitronenbäumen Schaden bringt.

Nepetaöl. Dieses Öl unterschied sich von den bisher bekannten zwei Arten Nepetaöl durch seine Konstanten, wahrscheinlich stammte es von dem an Polei erinnernden *N. requieni*. D_{15}^{15} 0,927; $[\alpha]_{D_{100}}^{100}$ + 12°; Alkohole (Menthol) 22,2%; Ester (Menthylacetat) 3,3%; ferner kleine Mengen eines nach Pulegon oder Menthon riechenden Ketons; Löslichkeit 1 in 2 Vol. 70%igen Alkohols.

Rockussen.

Roure-Bertrand fils. Wissenschaftliche und industrielle Berichte. II. Serie, Nr. 2. Oktober 1905. Grasse.

Diese Berichte, sich in Form, Inhalt und Zweck an die Schimmelschen Berichte anlehnend, geben außer einer Übersicht über die wissenschaftlichen und technischen Fort-

schritte der Riechstoff- und Terpenchemie vorzugsweise Mitteilungen über die im Laboratorium der Firma vorgenommenen, für die Praxis wichtigen pflanzenphysiologischen Arbeiten. Auch der vorliegende Bericht enthält mehrere Arbeiten dieser Art:

Mollard. Über die „*Menthe basilique*“. Mit diesem Namen bezeichnet man in Grasse eine in den dortigen Pfefferminzpflanzungen sehr häufig betrachtete Verkümmierungsform der Pfefferminze, die ihren Namen von ihrem an abgeblühtes Basilikumkraut erinnernden Aussehen erhalten hat. Die Verschiedenheit kennzeichnet sich äußerlich dadurch, daß die Stengel, statt Blüten anzusetzen, steril bleiben und nur dichtes Blattwerk produzieren; auch verlieren Blatt und Stengelquerschnitt ihre bekannten charakteristischen Formen. Für die Praxis ist von besonderer Bedeutung, daß Ausbeute und Zusammensetzung des Öls eine Verschlechterung erfahren. Dem Pariser Prof. der Botanik Molliard gelang der Nachweis, daß diese Veränderung der Pfefferminzpflanze von bestimmten Insekten, den zur Gruppe der Phytoptiden, der Familie der Eriophyen gehörigen Acarien hervorgerufen werden, die schon beim Austreten der ersten Zweigspitzen aus der Erde die Pflanze überfallen und sich darin festsetzen. Verwandte Eriophyen sind von anderen Forschern auf anderen Labiaten, wie sonstigen Mentharten, Quendel, Doste, nachgewiesen worden. Da Mittel zur Ausrottung dieser die Pfefferminzkulturen schwer schädigenden Parasiten bislang noch nicht bekannt sind und da die Insekten augenscheinlich im Stengel und in der Wurzel zu überwintern vermögen, empfiehlt es sich bei Anlage von Pfefferminzpflanzungen nur Wurzeln aus nicht infizierten Feldern zu verwenden.

Charabot und Hébert. Über die Aufzehrung von Riechstoffen während der Zeit, in welcher die Blüte ihre Funktionen erfüllt. (Vgl. auch Bl. Soc. chim. Paris (3) 33, 1121 [1905].)

Anschließend an frühere Arbeiten über Bildung und Verteilung des ätherischen Öls in den grünen Teilen und den Blüten des Basilikumkrautes stellten die Verff. fest, welchen Einfluß die systematisch durchgeführte, täglich wiederholte Entfernung der Blütenstände auf die Pflanze und insbesondere das Öl und dessen Zusammensetzung ausübt. Zum Vergleich dienten einerseits Pflanzen vor der am 4. VII. einsetzenden Blüte, andererseits Kontrollpflanzen, die man blühen ließ; Ende der Blüte etwa am 15. IX. Das Ergebnis der sehr eingehenden, mit reichlichem Zahlenmaterial belegten Untersuchung läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die Unterdrückung der Blütenstände bewirkt eine Vermehrung des ätherischen Öls um 82% und des Gewichts der Pflanze um 39%. Beide Mehrleistungen müssen als Äquivalent für die nicht geleistete Arbeit der Befruchtung angesehen werden. In den abgepflückten Blütenständen ist mehr Öl enthalten, als in den alten Blüten der Kontrollpflanzen bei Beendigung der Versuchsreihe (am 15. September). Da bekanntlich im späteren Stadium der Fruchtbildung ein Zurückwandern des Öls in die grünen Teile zu erfolgen pflegt, ist in diesen Teilen der Kontrollpflanzen mehr Öl enthalten als in den kastrierten Pflanzen; immochin steht dieses Plus

in keinem Verhältnis zu der Entwicklung der grünen Organe. Bezüglich der Zusammensetzung des Öls ist hervorzuheben, daß das Mengenverhältnis der Komponenten im Öl aus Blättern und Stengeln bei beiden Pflanzenreihen keinen nennenswerten Unterschied aufweist, während die Öle aus den ausgewachsenen und den abgepflückten Blütenständen sich insoweit unterscheiden, daß ersteres reich an Terpenverbindungen, insbesondere an Verbindungen außer Linalool, ist letzteres Öl reich an Estragol.

Bildung, Verteilung und Zirkulation des ätherischen Öls und seiner Bestandteile in den Blüten und Zweigen des süßen Orangenbaumes. (Vgl. auch das Ref. über die Arbeit von Litterer, diese Z. 19, 199/200 [1905].)

Die Blätter und Stengel dieses Baumes wurden in drei Wachstumsstadien zur Untersuchung gezogen: 1. ganz junge, Ende Mai gepflückte Zweige, 2. junge, Mitte Juni gepflückte Zweige, 3. zwei- bis vierjährige stärkere Zweige. Blätter wie Stengel wurden getrennt verarbeitet und genau auf beiderseitiges Gewichtsverhältnis, auf Feuchtigkeit, Öl- und Aschengehalt usw. untersucht. Aus den zahlreichen Bestimmungen, die sich an die früheren bei anderen Pflanzen beschriebenen Versuchen anlehnen, ließen sich die älteren Beobachtungen wiederum bestätigen: Die Bildung von ätherischem Öl ist in den jungen Organen lebhafter als in den vollentwickelten. Der Stengel ist ärmer an Riechstoffen, speziell an Citral, als das Blatt. Die Menge des während des Wachstums im Stengel zurückbleibenden Öls nimmt stetig ab.

Weiterhin befaßt sich der vorliegende Bericht eingehend mit den Ergebnissen der südfranzösischen Blütenerte: Rosen, Narzissen, Jasmin, Tuberosen u. a. Mit gelungener Ironie wird das Verfahren der syndizierten Orangenblütenproduzenten gegeißelt, die eine maßlose, jedoch zum Teil erfolglose Preiserhöhung genannter Blüten ins Werk gesetzt hatten. Eine Reihe photographischer Abbildungen veranschaulicht die Ylang-Ylangölgewinnung auf den Philippinen; die andere Hälfte des Berichtes nimmt eine umfangreiche, sorgfältige Berichtserstattung über die letzten wissenschaftlichen Arbeiten über ätherische Öle ein. *Rochussen.*

Wilh. Vaubel. Zur Kenntnis der Terpentintöle des Handels. (Pharm.-Ztg. 51, 257. 21./3. 1906. Darmstadt.)

Nicht das polarimetrische Verfahren, sondern die Feststellung der Bromaufnahme ist zur Wertbestimmung der Terpentintöle des Handels geeignet, wobei, wie folgt, zu verfahren ist: 1—2 g Terpentintöl werden in Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung fügt man ca. 100 ccm Wasser, 5 g Bromkalium, 10 ccm Salzsäure oder die entsprechende Menge Schwefelsäure und so viel einer bekannten Kaliumbromatlösung, bis bleibende Bromreaktion eintritt. Diese Bestimmung beansprucht nur $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. *Fritzsche.*

M. Herzfeld. Zur Kenntnis der Terpentintöle des Handels. (Pharm.-Ztg. 51, 265. 24./3. 1906. Berlin.)

Die verbesserte Vaubelsche Bromierungs- methode¹⁾ ist zeitraubend und nicht hinreichend

scharf genug, um Verfälschungen zu erkennen. Vertritt nach wie vor für die refraktometrische Prüfung ein, die es ermöglicht, binnen weniger Minuten sagen zu können, ob ein reines Terpentintöl vorliegt oder nicht. *Fritzsche.*

Dr. Richard Böhme. Über die Bestimmung von Petroleum, Petroldestillaten und Benzol in Terpentintöl, Kienöl und in Terpentintölersatzmitteln. (Chem.-Ztg. 30, 633—635. 27./6. Dresden, Labor. der Lack-, Firnis- und Farbenfabrik von Knauth & Weidlinger.)

Zur Bestimmung des Gehalts genannter Öle an Petroleum und Benzin ist das Herzfeldsche Verfahren — Schütteln von 10 ccm Öl mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, Einfüllen in Glashahn- bürette, Nachspülen mit 10 ccm Säure, Ablassen der Säure nach 12 Stunden, Schütteln des Rückstandes mit 3—4 ccm rauchender H_2SO_4 , Ablassen nach 5 Stunden, Ablesung des Volumens an unange- griffenem Öl — das empfehlenswerteste; nachteilig ist in der Praxis die lange Dauer der Bestimmung, die fast 20 Stunden erfordert. Die direkte Behandlung des zu untersuchenden Öls mit rauchender Säure, die Verf. probeweise vornahm, lieferte, wie schon Herzfeld fand, zu niedrige Werte für Benzol, auch für Petroleumdestillate, da gewöhnliche Handelsdestillate schon von konzentrierter Säure, erst recht von rauchender Säure angegriffen werden. Die Herzfeldsche Methode versagt darum bei solchen Gemischen, deren einzelnen Bestandteile von der Säure verharzt werden. Terpentinersatz- mittel, die mehr als 50% Petroleumdestillate ent- halten, müssen anders behandelt werden, als solche, die nur 10—30% enthalten, da in Gemischen mit weniger Terpentintöl der relative Überschuß an Säure zur Verharzung der Petrolöle dient und somit ein scheinbares Minus an diesen Körpern resultiert. Verf. verfährt zur Bestimmung wie folgt: In ein „Petrolkohlenwasserstoffkölbchen“ (Preßler, Leip- zig), ein etwa 40 ccm fassendes Kölbchen mit 10 ccm fassendem, in $\frac{1}{5}$ ccm geteilten Hals, werden zu einem Gemisch von 5 ccm rauchender und 15 ccm kon- zentrierter Säure (D. 1,84) unter Kühlung 10 ccm des Untersuchungsobjekts fließen gelassen. Nach gründlichem Umschwenken läßt man 1 Stunde stehen und füllt dann längs der Kolbenwandung, um Mischung zu vermeiden, mit konzentrierter Säure nach; Ablesung des unangegriffenen Teiles kann nach 3 Stunden erfolgen. Öle mit 30 und mehr Proz. Kohlenwasserstoffen scheiden sich nach 4—5 Stunden vollkommen; solche mit einem ge- ringeren Gehalt müssen 6 Stunden oder länger stehen. Nach übereinstimmenden Bestimmungen von Herzfeld und Utz scheiden auch unver- fälschte Terpentintöle bei diesem Verfahren durch- schnittlich 9% unangegriffenes Öl ab, so daß bei hohem Terpentingehalt scheinbar ein Plus an Ben- zin usw. resultiert, das jedoch aus den eingangs erwähnten Gründen mit zunehmendem Benzinge- halt geringer wird und schließlich bei etwa 50% Benzin in ein Minus übergeht. Zur Orientierung ist daher obiger Versuch mit dem Säuregemisch (20 ccm Säure) auszuführen; man erhält dabei Abschei- dungen von 0,8—4,5% und kann den ungefähren Gehalt an Petrolkohlenwasserstoffen nach folgender Tabelle berechnen:

¹⁾ Pharm.-Ztg. 23, 251 (1882).

Abscheidung	Kohlenwasserstoffgehalt
1,25 ccm	5%
1,70 „	10%
2,00 „	15%
2,50 „	20%
2,8 „	25%
3,35 „	30%
3,75 „	35%
4,15 „	40%
4,5 „	45%

Da nach *Utz* manche reine Terpentinöle beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu 1,6 ccm abscheiden, so empfiehlt es sich, bei derartigen niedrigen Zahlen, etwa bis 1,8 ccm, das Abgeschiedene nach dem Waschen mit Wasser refraktometrisch zu untersuchen. Der Brechungsexponent eines reinen Terpentin- oder Kienöls ist nach der Behandlung mit Säure größer als vorher; Petrol- oder Benzinzusatz bewirkt das Entgegengesetzte, da diese Kohlenwasserstoffe nur geringe Brechung haben; jedoch bei Zusätzen von nur etwa 10% heben sich beide Einflüsse auf, und der Unterschied in der Brechung ist sehr klein. Auch können sich die verschiedenen hohen Indizes von Benzol (hoch) und von Petroldestillaten (niedrig) gegenseitig aufheben. Die Bestimmung des Benzols nach *Herzfeld* mit konzentrierter Säure allein ist ungenau, da bei 30–35° selbst reines Benzol von der Säure aufgenommen wird, unreine Benzole werden schon in der Kälte sehr stark angegriffen. Weniger starke Säure (D. 1,74) wirkt kaum auf Benzol ein, greift aber auch Terpentinöl nicht an. In einigen Fällen tat die Bestimmung der Bromzahl (= Anzahl Gramme Brom, die 1 ccm Öl aufnimmt) nach *Schreiber* und *Zetzsch* gute Dienste, die bei der Untersuchung von benzin- oder harzölhaltigen Ölen gut stimmende Werte lieferte und der Einfachheit und Zeitersparnis halber dem *Vaubel*schen Verfahren vorzuziehen ist. Die Bromzahlen für reines amerikanisches Terpentinöl fand *Verf.* zu 2,23–2,25; Kienöl 1,85; doppelt rektifiziertes Kienöl 1,93–1,995; Harzöl, gelb 1,018, doppelt rektifiziert 1,333. Bei der Bestimmung der Bromzahl von künstlichen Gemischen dieser Öle mit verschiedenen Benzin wurden fast durchgehend gute Resultate erhalten.

Eine sehr ausführliche Tabelle (über spezifische Gewichte, Drehung, Bromzahl, Ölabscheidung nach der Behandlung mit verschiedenen starken Schwefelsäuren, Brechung vor und nach der Verharzung mit Säure) die im Original einzusehen ist, dient zur Veranschaulichung der zahlreichen Versuche des Verfassers.

Rochussen.

In einer Nachschrift (*Chem.-Ztg.* **30**, 697 [1906]) bestätigt *Herzfeld* die Beobachtungen von *Böhme* betreffs der Fehler der Methode bei einem Benzinüberschuß; andererseits geben geringe Mengen von Benzin sich nach dieser Methode, für die *Herzfeld* nunmehr einen in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Scheidetrichter anwendet, der die Bestimmung in wenigen Minuten auszuführen gestattet, nicht zu erkennen, und können, wenn der Brechungsindex auf ihre Anwesenheit schließen läßt, nur durch Fraktionierung nachgewiesen werden. In zweifelhaften Fällen empfiehlt sieh den mit H_2SO_4 erhaltenen Rückstand nicht

allein refraktometrisch, sondern auch nach *Burton* mit rauchender HNO_3 zu prüfen.

Rochussen.

W. H. Simmons. Äthylalkohol im Rosenöl. (*Chem. and Drugg.* **68**, 20. 6./1 [1906]. London.) In zwei verschiedenen Lieferungsmustern von Rosenöl einer bekannten Marke fanden sich geringe Mengen Alkohol (0,65–1%), die wahrscheinlich ohne betrügerische Absicht zugesetzt waren und möglicherweise vom Flaschenreinigen stammten. Durch Destillation wurde derselbe entfernt und durch den niedrigen Brechungsindex 1,365 und die Jodoformbildung identifiziert. Der Vergleich der Kennzahlen der Kauf- und der Lieferungsmuster ergab eine nur geringe Abweichung des Index, der von 1,4634 auf 1,4597 bzw. 1,4613 auf 1,4602 fiel. Der vom *Verf.* für reines Rosenöl früher angenommene untere Grenzwert des Index, 1,4592, ist zu niedrig, statt dessen setzt er 1,4600 als Minimum.

Rochussen.

Ernest J. Parry. Sandelholzöl. (*Chem. and Drugg.* **68**, 72. 20./1. [1906]. London.)

Eine vorläufige Mitteilung über eine von *Parry* bemerkte Verfälschung von Sandelöl (deutscher Herkunft) mit *Terpineol* und sehr wahrscheinlich auch mit leicht löslichen Fraktionen von westindischem Sandelöl.

Rochussen.

E. Parry. Verfälschtes Sandelöl. (*Chemist and Druggist* **68**, 211. 3./2. 1906.)

Es gelang *Verf.*, in einem verfälschten Öl deutscher Herkunft, dessen Konstanten D_{15}^{20} 0,97, d_p –14°, Löslichkeit 1 in 5 Vol. 70%igen Alkohols; Santalolgehalt scheinbar 93,5%, gebundenes Santalol 3,5% waren, einen fremden Bestandteil mit Sicherheit nachzuweisen. Durch fraktionierte Destillation wurde bei 220° *Terpineol* isoliert (D_{15}^{20} 0,943, n_D^{20} 1,4832, Nitrosochlorid F. 115° statt 113°, Geruch). Vermutet wird ferner die Gegenwart von rektifiziertem, hochprozentigem, leichterlöslichem westindischen Sandelöl.

Rochussen.

William H. Walker, Elmer W. Wiggins und Edward C. Smith. Die Destillationsprodukte von Fichtenholz. (*The Chemical Engineer* **3**, 78–84. Dezember 1905.)

Verf. haben Fichtenstümpfe und -wurzeln aus den nordamerikanischen Südstaaten, die infolge von Waldbränden größtenteils mehr oder weniger verkohlt waren, mittels Dampf destilliert und dabei folgende Resultate erzielt:

Arbeit:	Anfangs- temperatur	Klares Öl %	Gelbes Öl %	Harz %
I–VI	155°	1,96	0,81	3,97
VII–X	174°	3,15	0,58	5,38
XII–XIII	200°	2,50	0,64	2,80

Folgende Schlußfolgerungen werden hieraus gezogen: 1. Die besten Bedingungen sowohl für Terpentin wie für Harz bestehen in einer Anfangstemperatur von 175° mit darauf folgendem bis zu 200° überhitztem Dampf. Bei 2 Stunden langem Beibehalten dieser Temperatur steigt die Ausbeute nicht weiter, sondern hört schließlich ganz auf, falls die Temperatur nicht weiter gesteigert wird. Wird die Temperatur gleich über 200° erhöht, so wird die Ausbeute nicht verbessert, das Terpentin erhält eine schlechte Färbung und einen brenzlichen Ge-

ruch. Auch der Harzertrag nimmt mit hoher Temperatur ab, da es sich zersetzt und mit dem Terpentin übergeht. 2. Die bei den verschiedenen Arbeiten erhaltenen Öle sind identischer Natur, ausgenommen bei Anwendung übergroßer Wärme, bei welcher das Öl einen brenzlichen Geruch annimmt. 3. Das Harzholz ist für die Terpentinegewinnung im Vergleich zu dem Stumpfholz von geringem Wert. Das daraus erhaltene Öl war von schlechter Farbe und unangenehmem Geruch, auch war die Ausbeute gering. — Die Fraktionierung des Terpentin- oder klaren Öls ergab 80% unter 163°. (Normales Terpentin des Handels soll 85% ergeben.) Das spez. Gew. stellt sich durchschnittlich auf 0,865—0,867, was genau dem spez. Gew. des Terpentins des Handels entspricht. In Hinsicht auf Farbe zeichnet es sich vor letzterem aus, einzelne Proben waren wasserklar, während andere einen schwachen gelblichen Stich hatten. In Hinsicht auf Geruch unterscheidet sich das Öl merklich von gewöhnlichem Terpentin, der Geruch ähnelt demjenigen des Holzes; er war mehr ätherisch und daher angenehmer und weniger stechend. Proben auf freie Säure hatten ein negatives Resultat, die Werte stellten sich auf 0,0077 und 0,0079%. Verseifung mit alkoholischem Kalium und Titrieren mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl ergab ungefähr 7% Ester, als Bornylacetat berechnet. Eine gleichzeitig analysierte Probe von kommerziellem Terpentin enthielt 1,44% Ester. Behandlung mit verd. Kaliumpermanganatlösung lieferte 92,8% eines wasserklaren Öles ohne unangenehmen Geruch. Verdampfungsproben dieses „Holzterpentins“ ergaben 98,98% flüchtige Stoffe und 1,02% Rückstände in einem Falle und 99,28 bzw. 0,71% in einem anderen Falle. — Die Fraktionierung des gelben Öles lieferte 60% bei 209—211°, fast alles Öl siedete zwischen 200—214°. Wurde das Öl mit Alkohol verdünnt, mit trockenem HCl-Gas gesättigt und abgekühlt, so verfestigte es sich zu einer Masse weißer Kristalle (wahrscheinlich Terpineol), die bei 50° schmolzen.

Die trockene Destillation lieferte folgende Resultate:

Arbeit:	Gew. des Holzes %	Gas %	Roh- produkt %	Teer %	50%ige Saure %	Öl %	Holz- kohle %
I	2,0	43,9	34,2	19,5	1,18	3,0	23,9
II	2,0	28,7	46,9	25,9	1,70	2,5	24,5
III	2,0	25,9	39,6	19,8	1,32	2,6	34,5
IV	2,0	24,1	51,4	26,8	1,86	3,6	23,3

Bei der Arbeit I wurde die Temperatur 2 Stunden lang auf 300° gehalten; bei den anderen Arbeiten wurde langsam auf 175° erhitzt und die Temperatur 1 Stunde lang auf dieser Höhe gehalten, worauf sie auf etwas über 300° erhöht wurde. Die Resultate ergeben, daß hohes und schnelles Erhitzen größere Gasmengen liefert, während niedrige Temperaturen zu Beginn die Ausbeute an Teer und Säure erhöhen.

Die Destillation des Teers lieferte folgendes Resultat:

Gewicht des behandelten Teers	360 g
„ von Säure und Wasser	24 „
„ „ Öl	140 „
„ „ Kreosot in Öl	32 „
„ „ des festen Rückstandes	196 „

Die nachstehende Tabelle enthält die durchschnittliche Ausbeute der verschiedenen Produkte aus 1 cord Holz = 6000 Pfd. = 2721,558 kg:

Bei Dampfdestillation:

Produkt	Menge	%
Terpentin	94,25 l	3,0
Gelbes Öl	16,65 „	0,56
Harz	144,245 kg	5,3

Destillation von Harz:

Harzgeist (rosin spirit)	9,46 l	0,3
Harzöl	41,26 „	1,5
Blaues Öl	26,04 „	1,0
Grünes Öl	21,20 „	0,8
Pech	5,443 kg	0,2

Trockene Destillation von Holz:

grauer essigsaurer Kalk	20,956 kg	—
helles Öl	69,65 l	2,34
Holzkohle	476,273 kg	17,5
Gas	106,189 ccm	2,0
Holzteer	552,023 kg	20,28

Destillation von Holzteer:

Kreosotöl (15%)	138,799 kg	5,1
Holzpech	234,054 „	8,6

Aus Kreosotöl:

Kreosot	20,820 kg	0,76
---------	-----------	------

Die Resultate liefern nach Ansicht der Verff. den Beweis, daß das mittels Dampfdestillation aus dem „lightwood“ gewinnbare Terpentin in jeder Beziehung dem gegenwärtigen Handelsartikel ebenbürtig ist, mit Ausnahme des etwas verschiedenen Geruchs, der es jedoch, wenigstens fürs erste, verhindern mag, weiten Absatz zu finden. D.

E. Berté. Neue Methode für Aldehydbestimmung im Zitronenöl. (Gaz. chim. ital. 35, II, 237 [1905].)

Diese Methode gründet sich darauf, daß ein ätherisches Öl, welches ein gewisses Drehungsvermögen hat, nachdem es von den Aldehyden befreit ist, ein anderes Drehungsvermögen besitzen wird; aus der Differenz dieser beiden Drehungsvermögen kann man die Aldehydmengen ableiten. Die Methode wird praktisch folgendermaßen durchgeführt. Zu 10 ccm des Öles trägt man eine gesättigte Kaliumbisulfitlösung in einen Erlenmeyer'schen Kolben; man schließt mit einem mit Glasröhre versehenen Stopfen und erwärmt im Wasserbade unter Rühren; man läßt erkalten, erwärmt noch fünf Minuten und läßt wieder erkalten. Man schüttelt dann die Masse aus; die Masse wird also in zwei Schichten geteilt werden, deren obere das ätherische Öl, die untere die Aldehydbisulfitverbindung enthält. Man wäscht mit Wasser, filtriert das Öl in Gegenwart von wenig wasserfreiem Natriumsulfat und prüft im Polarimeter. Wenn α das Drehungsvermögen des Öles ist, A das Drehungsvermögen des von den Aldehyden befreiten Öles, C die Menge der Aldehyde in Prozenten, ist C durch folgende Formel gegeben:

$$C = \frac{100(A - \alpha)}{A} \quad \text{Bolis.}$$

H. Mann. Muskon. (Seifens.-Ztg. u. Chem. Revue 33, 54. 24./1. 1906.)

Der Firma Schimmel & Co. ist es gelungen, aus dem Moschus den Träger des charakteristischen

Geruchs zu isolieren. Der Körper, „Muskon“ genannt, ist ein Keton und stellt ein farbloses Öl von feinstem Moschusgeruch dar mit folgenden Kennzahlen:

$$\text{Kp.}_2 \text{ 142—143}^\circ; \text{D}^{15}_4 \text{ 0,9268; } \alpha_D - 10^\circ 6'; \\ n^{25}_D \text{ 1,47 900.}$$

Der Geruch des Ketons ähnelt sehr dem des Abelsonschussamens. Die leichte Löslichkeit des Muskons in Alkohol ermöglicht die sofortige Herstellung einer gebrauchsfertigen Moschusinfusion und erspart somit Zeit und Mühe. Eine Lösung von Muskon in 50%igem Alkohol¹⁾ wird seitens der Erfinderin als „Muskonlösung“ zum Preis von 500 M pro kg in den Handel gebracht und hat gleichen Geruchswert wie 150 g exviesierter Tonkin-Moschus.

Mit dem „künstlichen Moschus“ (Trinitrobutyltoluol und Homologen) hat das neue Produkt nichts zu tun. Eine ausführliche wissenschaftliche Mitteilung von Schimmel & Co. ist demnächst zu erwarten.

Rochussen.

Ph. Eberhardt. Über eine neue Art der Gewinnung von Sternanisöl. (Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 407. 12./2. 1906.)

Genanntes Öl wurde bisher ausschließlich aus den Früchten gewisser Illiciumarten destilliert. Ein genaues, an Ort und Stelle vorgenommenes Studium der Blätter ergab, daß in den Mesophyllzellen zahlreiche Öltröpfchen eingeschlossen sind, die durch Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Blätter in einer Ausbeute von 200 Tropfen (etwa 20 g) pro kg gewonnen wurden. Farbe und Geruch des Öls waren gut; nur war der Erstarrungspunkt niedriger, 13° statt 16° des Fruchtöls. Letzteres hat jedoch häufig den E. 18°, so daß durch Verschneiden von Blätter- und Fruchtöl leicht der handelsübliche E. 16° erzielt werden kann. Da die Fruchternte meist nur alle 3 Jahre befriedigend ausfällt, hat die Gewinnung des Blätteröls erhebliches praktisches Interesse, mit der man eine Vermehrung der Produktion mindestens um zwei Drittel erreichen kann. Um den Baum nicht in der Blüte und der Nahrungsaufnahme zu schädigen, wird die Blattpflücke nur einmal im Jahre, etwa um die Mitte der regenlosen Zeit, vorgenommen.

Rochussen.

C. Edward Sage. Ceylon-Citronell und Lemongrasöl. (Chemist and Druggist **68**, 355. 3./2. 1906. London.)

Verf. untersuchte zwei von der Versuchsstation der Regierung in Peradeniya destillierte Öle. Erstgenanntes Öl hatte folgende Eigenschaften: D^{15}_4 0,884, $\alpha_D - 3^\circ 3'$, Citronellal 36%, Geraniol 41%, Schimmels Test: trübe Lösung. Bei der Fraktionierung wurden die einzelnen Anteile frei von fetten Ölen und von Mineralöl befunden. Anschließend an dieses Ergebnis polemisiert Verf. gegen genannten Test als Wertmesser für die Qualität eines unverfälschten Citronellöls.

Das Lemongrasöl war von ausgezeichnetem Geruch, doch von dunkler Farbe und hatte folgende Kennzahlen: D^{15}_4 0,899, Aldehyd (Citral) 66,5%, optische Drehung $-0,2^\circ$. Im Verhältnis von 1:1—1:10 mit 70-, 80- oder auch 90%igem

Alkohol vermischt, gab das nur trübe Mischungen; nur mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt entstand eine klare Lösung, die sich aber auf Zusatz von mehr Alkohol wieder trübte. Paraffin (Petroleumdestillate? Ref.) wie auch fette Öle waren abwesend; die Vakuumdestillation verlief normal. Wegen der mangelhaften Löslichkeit kann das Öl nicht mit dem ostindischen Öl konkurrieren; immerhin zeigt vorliegender Fall, daß reine Öle sich in mancher Beziehung von Handelsölen unterscheiden können.

Schimmel & Co. (Bericht April 1906, 12) bemerken zu diesen Ausführungen, daß sie für die Beurteilung eines Citronellöls nicht ausschließlich den Ausfall des Tests, sondern den Gehalt des Öls an „Gesamtgeraniol“ (Geraniol plus Citronellol) in erster Linie für maßgebend halten. Da aber die Bestimmung des Geraniols in der Handelspraxis zu zeitraubend ist, wurde genannter Test zurzeit als bequeme und expeditiv Prüfungsmethode vorgeschlagen, die sich auch für ihren Zweck durchaus bewährt hat. Da das von Sage untersuchte Öl auch sonst, abgesehen vom Ausfall des Tests, sich anders verhält wie zweifellos reine Öle, deren D^{15}_4 0,900—0,915, Gesamtgeraniolgehalt meist 60%, sehr vereinzelt 70% beträgt, so liegt für Sage keine Veranlassung vor, gegen den Test zu polemisieren.

Bezüglich des von Sage untersuchten Lemongrasöls bemerkt genannte Firma, daß die schlechte Löslichkeit das Öl gegenüber den ostindischen Handelsölen ohne weiteres als minderwertig charakterisiert.

Rochussen.

John C. Umney und C. T. Bennett. Das Öl des falschen Sadebaums (Juniperus Phoenicea). (Pharmaceutical J. **75**, 827—829. 16./12. [12./12.] 1905. London.)

Gegenüber der weitverbreiteten Ansicht, daß das südfranzösische Sadebaumöl von Juniperus Phoenicea nur stark mit Terpinenöl verfälscht in den Handel kommt, stellen Umney und Bennett durch sorgfältigen Vergleich der Pflanze wie auch eines reinen Öls mit englischem und deutschem Öl aus Juniperus Sabina fest, daß genanntes Öl über 75% Pinen enthält. Hierdurch erklären sich die erheblichen Unterschiede in den Kennzahlen des „echten“ und des „falschen“ Öls; so betrug das spez. Gew. bei den echten Ölen 0,909 bzw. 0,920, beim Phöniceaöl 0,892; die optische Drehung $+68^\circ$ und $+42^\circ$ bzw. $+4^\circ 30'$; die Löslichkeit in 90%igem Alkohol 1:1 und 1:1 bzw. 1:1,5. Dem hohen Pinengehalt entsprach ein geringer Gehalt an Estern und an Gesamtsabinol, der $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{3}$ vom Gehalt des Sabinäöls betrug. Da das Sabinol der pharmakologisch wertvolle Bestandteil des Öls ist, so ist eine offizinelle Verwendung des südfranzösischen Öls an Stelle des echten unstatthaft.

Rochussen.

K. Feist. Das ätherische Öl von Cardamine amara L¹⁾. (Apothekerztg. **20**, 832. 14./10. 1905. Berlin.)

In Schlesien wird das bittere Schaumkraut, Cardamine amara L., an Stelle von echter Brunnenkresse-

¹⁾ Nicht, wie im Original zu lesen; eine 50%ige Lösung in Alkohol (Privatmitteilung).

¹⁾ Festschrift von J. Gadamer der 34. Hauptversammlung d. Deutsch. Apoth.-Ver.

Nasturtium officinale R. Br., als schlesische Brunnenkresse im Haushalte verwendet.

Beide Kräuter besitzen auch botanisch so verwandte Eigenschaften, daß sie leicht verwechselt werden können. Verf. erbringt dadurch chemisch ein Unterscheidungsmittel, indem er nachweist, daß der scharf schmeckende Bestandteil der schlesischen Brunnenkresse sekundäres Butylsenföl ist, während echte Brunnenkresse Phenyläthylsenföl enthält. Er fand im frischen Kraute von Cardamine amara L. 0,0357% sekundäres Butylsenföl; letzteres ist auch nach A. W. Hofmann²⁾ ein Bestandteil von Cochlearia off. L. *Fritzsche.*

P. A. A. F. Eyken. Über das Öl aus dem Holze von *Gonostylus Miquelianus* T. & B. (Recueil trav. chim. Pays-Bas 25, 44 [1906]. Utrecht.)

Dieses zur Räucherungszwecken dienende Holz, ebenfalls Kajoe garoe genannt, entwickelt seinen Geruch nur langsam. Das aus altem Holz in Buitenzorg destilliertes Öl war fest, F. 66–68°; Kp. 280–290°; $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol + 35°. Nach Entfernung der Harze durch Behandlung der ätherischen Öllösung mit Kali und zweimaliger Destillation war das Öl farblos; doch zersetzte es sich bei dernachfolgenden Dampfdestillation zu einem sauren Destillat und einem harten, harzigen Rückstand. Der feste Körper des Öls, aus Essigsäure und aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 82°, siedete bei 164–166° (17 mm) und ergab bei der Verbrennung die Formel $C_{15}H_{26}O$; $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol + 30°. Es lag somit ein neuer Sesquiterpenalkohol, „Gonostylol“, vor. Mit Ameisensäure behandelt, spaltete der Alkohol H_2O ab unter Bildung von „Gonostylen“ $C_{15}H_{24}$, D^{15} 0,9183; $[\alpha]_D$ + 40°; Kp. 137–139° (17 mm). Bemerkenswert sind die entgegengesetzten Drehungen für Guajol und Guajen, –30° und –40,35°. Die Molekularrefraktion, 66,7, läßt auf zwei Doppelbindungen schließen (ber. für $C_{15}H_{22}$: 66,15). Es gelang daraus weder ein festes Chlorhydrat, noch ein festes Bromid, noch auch nach der Bertram-Walbaum-Methode einen Alkohol darzustellen. *Rochussen.*

F. W. Semmler. Zusammensetzung des ätherischen Öls der Eberwurz (*Carlina acaulis* L.). (Berl. Berichte 39, 726. 24./2. [13./2.] 1906. Berlin.)

Das Öl war vom Verf. schon im Jahre 1889 untersucht worden; neben einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ wurde ein O-haltiger, hocho siedender Körper, schwerer als Wasser, als Hauptbestandteil nachgewiesen. Diesem erteilte Gadamers später die Formel $C_{14}H_{12}O$. Die vorliegende Untersuchung Semmlers ergab im wesentlichen Folgendes:

Das Sesquiterpen, Carlinen, ist zu 12–15% im Öl enthalten; Kp.₂₀ 139–141°, $D^{23,8}$ 0,8733, n_D 1,492; die hieraus berechnete Molekularrefraktion stimmt auf ein zweifach ungesättigtes, also monozyklisches Sesquiterpen. Weiter wurde in geringen Mengen Palmitinsäure, F. 62–62,5° nachgewiesen. Der Hauptbestandteil, Carlinaoxyd, durch öftere Vakuumfraktionierung abgeschieden, hatte Kp.₂₀ 167–168°, D_{17}^{17} 1,066, n_D 1,586, und war optisch inaktiv. Die Analysen führten zur Formel $C_{13}H_{16}O$. Alle Versuche, die Natur des Sauerstoffatoms festzustellen, schlugen fehl, da der Körper weder mit Hydroxyl-, noch mit Keton-

reagenzien sich umsetzte. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand Tetrahydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{14}O$, das auf dem Wege des oxydativen Abbaues γ -Phenylbutter- bzw. Benzoesäure gab und durch Synthese als 1-Phenyl-3- α -furyl-propan identifiziert wurde. Für das Carlinaoxyd ergibt sich demgemäß die Formel $C_6H_5 \cdot C_3H_2 \cdot C_4H_3O$, und die Bestimmung der Molekularrefraktion ließ auf das Vorliegen von 7 Doppelbindungen schließen. Somit kommt dem Carlinaoxyd der Ausdruck $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot C_4H_3O$ zu. Verf. weist zum Schluß auf das öfter beobachtete Vorkommen von Furanderivaten in ätherischen Ölen hin, deren Bildung nicht immer auf Zersetzung von Kohlehydraten zu beruhen braucht, wie das Vorkommen des Carlinaoxyds beweist. *Rochussen.*

E. Belloni. Über das Öl der Knospen von *Pinus maritima* Mill. (Vortrag vor der chem. Gesellschaft Mailand am 4./11. 1905. Ann. Soc. chim. Milano 11, Heft 6 [1905]. Analyt. Labor. d. Hauses Carlo Erba.)

Zur Untersuchung gelangte das Öl aus den frischen und aus den getrockneten Spitzen der südfranzösischen Strandkiefer. Das erstere Öl, in einer Ausbeute von 0,681% erhalten, hatte D^{15} 0,8810; $[\alpha]_D$ –26,52°; Säurezahl 0; Esterzahl 7,90, entspr. 2,77% Bornylacetat; Verseifungszahl ebenfalls 7,90; Alkohole, verestert 2,13% (frei nicht bestimmt). Die entsprechenden Zahlen des Öls aus trockenen Knospen waren: Ausbeute 0,517%; D^{15} 0,8963; $[\alpha]_D$ –22,36°; S.Z. 5,43; E.Z. 8,27, entspr. 2,92% Bornylacetat; V.Z. 13,70; Alkohole, verestert 2,28%, frei 11,90%. Die Öle, die die allgemeinen Eigenschaften der Koniferendestillate aufweisen, waren löslich in (gleichen Volumen ? Ref.) absolutem und 95%igem Alkohol, in 10 Vol. 90%igem, nicht aber in 80%igem Alkohol. Beide Öle enthielten 60–80% Terpene, das aus trockenem Material destillierte mehr; Hauptbestandteil 1-Pinen, Kp. 155–157°, D^{15} 0,8619, $[\alpha]_D$ –29° 30'. Außerdem ist Limonen oder Dipenten anwesend, nicht aber Phellandren und Sylvestren. Die höher siedenden Fraktionen vom Kp. 190–260° enthielten rund 37% Ester, zu deren zweimaliger Bestimmung 30 ccm der Fraktion diente; eine Identifizierung desselben konnte, da die (von anderer Seite längst als unbrauchbar erkannte [Ref.]) Trennungsmethode von Duyk nicht zum Ziel führte, mangels Material nicht festgestellt werden. Die freien Säuren, 1,4% des Öls aus trockenen Knospen, waren hauptsächlich Kaprylsäure; die Untersuchung der gebundenen Säuren führte nur zu Gemengen, deren Silbersalze bei der Analyse angenäherte Werte für Essigsäure, Propionsäure, Kaprylsäure, Laurinsäure ergaben. *Rochussen.*

Rabak. Erigeronöl. (Nach Oil and Colourmans Journal 1906, 543. 24./2.)

Die frischen Blätter von *Erigeron canadense* lieferten 0,66%, die trockenen 0,26% des Öles. Der Charakter der Öle ergibt sich aus folgenden Analysenergebnissen:

	Frische Blätter	Trockne Blätter
Spez. Gew.	0,8614	0,8610
Optisches Drehungsvermögen + 67° 16'		+ 76° 37'
Säurezahl	—	—
Esterzahl	108	52
Acetylzahl	108	86
Aldehyde	0,77%	0,44%

²⁾ Berl. Berichte 7, 513.

Das Öl aus getrockneten Blättern enthielt etwas Terpeneol. Mü.

P. A. F. Eyken. Über das Vorkommen von Guajol in einem wohlriechenden Holz von Neu-Guinea. (Recueil trav. chim. Pays-Bas 25, 40 [1906]. Utrecht.)

Vor einigen Jahren hatte van Romburgh aus dem Kajoe garoe (wohlriechenden Holz) von Makassar auf Neu-Guinea durch Dampfdestillation ein festes, kristallinisches Öl erhalten, das vom Verf. untersucht wurde. Der feste Körper, in der üblichen Weise durch Auspressen usw. gereinigt, ergab sich durch den F. 93°, die opt. Drehung $[\alpha]_D - 29,8^\circ$, die Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung als Guajol zu erkennen; Vergleich mit Guajol aus Guajakholzöl bestätigte diese Vermutung. In den flüssigen Anteilen des Öls wurden Ameisen- und Essigsäure nachgewiesen; die niedrigsiedenden Fraktionen (Kp. 180°, 210—215°) wurden nicht weiter berücksichtigt. Später stellte sich Eyken das Öl aus 7 kg Holz selbst dar; Ausbeute 90 g = 1,3%. Als Stammpflanze des Holzes vermutet Verf. eine Konifere, möglicherweise eine Juniperusart. Auch das selbst destillierte Öl wurde bald fest und schied Guajol ab, doch enthielt es keine unter 160—170° bei 17 mm übergelenden Substanzen. Da die nur wenig höher als Guajol siedenden Fraktionen flüchtig blieben, so empfiehlt es sich, zur Herausarbeitung des Guajols nicht zu fraktionieren, sondern abzukühlen. Beide Öle hält Eyken für identisch; die Verschiedenheiten erklärt er durch den Altersunterschied. Rochussen.

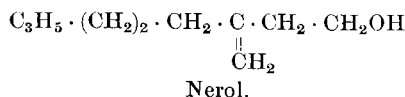
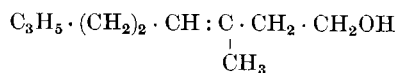
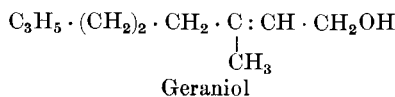
Emil Knoevenagel und Oskar Samel. Über ein Hydrat des Carvons. (Berl. Berichte 39, 677. 24./2. [5./2.] 1906. Heidelberg.)

Durch Schütteln von Carvon mit 40%iger H_2SO_4 hatten Rupe und Schlochoff (Berl. Berichte 38, 1719 [1905]) in einer Ausbeute von 55% ein Oxydihydrocarvon dargestellt, indem sich an die Doppelbindung der Seitenkette die Elemente des Wassers anlagerten. Denselben Körper, von ihnen „Carvonhydrat“ genannt, stellten die Verf. in einer Ausbeute von 80% indirekt dar, indem sie Carvon mit Alkalibisulfiten in lösliches carvonhydrosulfosaures Alkali und letzteres mit Alkalien in Oxydihydrocarvon, von ihnen „Carvonhydrat“ genannt, überführten. Im Gegensatz zu den Angaben von Rupe und Schlochoff ist das Produkt in Wasser unlöslich; im übrigen decken sich die Eigenschaften beider. Bei der Destillation, auch im Vakuum, spaltet sich leicht Wasser ab unter Bildung von Carvon und Carvakrol; ebenso beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf dem Dampfbad; mit $KHSO_4$ auf 170° erhitzt, entsteht quantitativ Carvakrol. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird Dihydrocarveolhydrat, aus letzterem mit Eisessig und Chromsäure Dihydrocarvonhydrat gebildet, das auch aus dem Carvonhydrat selbst durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischem Kali erhalten wird. Rochussen.

H. v. Soden und W. Treff. Über die Darstellung des reinen Nerols. (Berl. Berichte 39, 906. 10./3. [1./3.] 1906. Lab. von Heine & Co., Leipzig)

In weiterer Ausführung ihrer bisher nur kurz veröffentlichten Untersuchungen berichten die Verf. über die Trennung des Nerols vom Geraniol

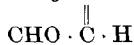
und über die Eigenschaften des reinen Nerols. Zur Trennung beider bedienten sich Verf. der Diphenylurethane, die aus dem schon geraniolhaltigen Nerol durch Umsetzung mit Diphenylharnstoffchlorid in Pyridinlösung gewonnen und durch Lösen in der zehnfachen Menge heißen Petroläthers und Abkühlen voneinander getrennt wurden. Das schwererlösliche Geranyldiphenylurethan vom F. 81—82° fiel zuerst aus, zuletzt das Nerylderivat vom F. 52—53°. Durch öftere Behandlung der Urethangemische von gleichen Schmelzpunkten ließ sich eine weitere Trennung der Zwischenfraktionen erreichen, so daß schließlich resultierten: 24% Geranyldiphenylurethan, 61¼% Gemisch, 63% Neryldiphenylurethan, 63⅓% Verunreinigungen, Verlust usw. Fast dieselben Zahlen wurden bei Anwendung von Methylalkohol als Trennungsmittel erhalten. Durch Kochen der alkoholischen Lösung des Urethans mit alkoholischem Kali wurde fast quantitativ Nerol zurückgewonnen, wobei auf die Entfernung der letzten Reste Diphenylamin besonders Wert zu legen ist. Nach der Reinigung durch den sauren Phtalsäureester und durch öfteres Fraktionieren wurden folgende Kennzahlen für reines Nerol bestimmt: $D_{16}^{20} 0,8813$, $d_4^{20} 0$, Kp. 755 224 bis 225°, Kp. 25 125°. Durch Acetylieren entstand quantitativ das Acetat $C_{10}H_{17}OCOCH_3$, $D_{15}^{20} 0,916$, Kp. 25 134°, Kp. 3 93—94°, V.-Z. 286,2. Zur Charakterisierung eignet sich außer dem Diphenylurethan das von den Verf. zuerst dargestellte Tetrabromid $C_{10}H_{18}OBr_4$, das durch Zutropfen der berechneten Menge Brom zu einer $CHCl_3$ -Lösung von Nerol, Waschen mit Petroläther und Umkristallisieren aus wenig Essigester und viel Petroläther in Form langer, seidenglänzender Kristalle vom F. 118 bis 119° erhalten wurde. In gleicher Weise wurde aus durch das Urethan gereinigtem Geraniol ein Tetrabromid, warzenförmig vereinigte Nadeln vom F. 70—71°, dargestellt. Die Oxydation des Nerols, bisher nur mit geraniolhaltigem, also nicht einwandfreiem Material vorgenommen, ergab mit kalter 0,15%iger Chromsäure 33% eines stark citralartig riechenden Öls, das mit Cyanessigsäure in die Kondensationsprodukte der beiden Komponenten Citral a und Citral b zerlegt werden konnte, und mit Semicarbazid zwei Semicarbazone vom F. 171° (Citral b) und 125° lieferte. Hauptsächlich entstand Citral b, während Geraniol vornehmlich in Citral a übergeht. Über die gegenseitigen Beziehungen der beiden, einander so ähnlichen Alkohole äußern sich die Verf. dahin, daß der Unterschied in der Lagerung der Hydroxylgruppe zunächst gelegenen Doppelbindung zu suchen ist:



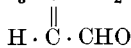
Rochussen.

O. Zeitschel. Über Nerol und seine Darstellung aus Linalool. (Berl. Berichte **39**, 1780—1792. 12./5. [2./5.] 1906. Dresden und Leipzig, Lab. von Heine & Co.)

Gegenüber der Auffassung von v. Soden und Treff (Berl. Berichte **39**, 906 [1906]; vgl. vorstehendes Ref.), daß Geraniol und Nerol sich durch die Lage der einen Doppelbindung unterscheiden, kommt Zeitschel zu dem Schluß, daß beide Alkohole geometrisch-Isomere sind, und zwar soll die Isomerie bedingt sein durch die Drehung der einen Doppelbindung, genau wie Tiemann und Kerschbaum die Isomerie der beiden Citrale erklären:

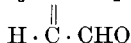


Citral a = Geranial.



Citral b = Neral.

Diesen beiden Ausdrücken entsprechen die vom Verf. für die korrespondierenden Alkohole angenommenen Formeln. Reduziert man Citral, so erhält man, neben Geraniol, Nerol, das durch das Tetrabromid vom F. 119° nachgewiesen wurde. Die Entstehung der beiden stereomeren Alkohole läßt sich durch Annahme eines intermediär auftretenden glykolartigen Zwischenproduktes erklären, das nach zwei verschiedenen Richtungen Wasser abzuspalten vermag. Entscheidend für die Zuteilung der einen oder anderen Formel für das Nerol war der Umstand, daß Nerol mit verd. Schwefelsäure außerordentlich leicht in Terpinhydrat übergeht, und zwar doppelt so schnell als Linalool, 9 mal schneller als Geraniol. Auf Grund der somit konstatierten größeren Labilität des Nerols erteilt ihm Zeitschel die Formel:



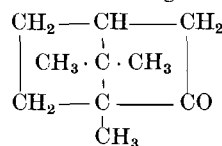
Im Einklang mit dieser Auffassung stehen die bei der Oxydation des Nerols von v. Soden und Treff gemachten Beobachtungen, daß Citral a (Geranial) nur in untergeordneter Menge entsteht, dagegen Citral b anscheinend Hauptprodukt und deshalb das wahre Neral ist. Der definitive Beweis kann erst durch schrittweise Oxydation erbracht werden, wobei dieselben Abbauprodukte wie bei Geraniol zu erwarten sind. Rochussen.

H. v. Soden und W. Treff. Über die Identität des künstlichen und natürlichen Nerols. (Berl. Berichte **39**, 1792—1793. 12./5. [2./5.] 1906. Leipzig, Lab. v. Heine & Co.)

Im Anschluß an vorstehende Abhandlung und an ihre früheren Arbeiten (Berl. Berichte **39**, 906 [1906]; vgl. obiges Referat) haben Verff. künstliches, aus Linalool durch Umlagern mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestelltes Nerol durch das Diphenylurethan gereinigt und dessen völlige Identität mit dem natürlich vorkommenden Nerol durch das Diphenylurethan und das Tetrabromid nachgewiesen. Rochussen.

J. Bredt. Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. (Aus der Festschrift für Adolf Wüllner 13./6. 1905. Aachen.)

Der Verf., der Begründer der neueren Kampferforschung, gibt nach einer allgemeinen, die Begriffe „optische“ und „geometrische“ Isomerie erläuternden Einleitung einen Rückblick auf die stereochemische Erforschung des Kampfermoleküls. Ausgehend von der von ihm aufgestellten Formel



weist der Verf. nach, daß der Kampfer, der mit zwei asymmetrischen, unter sich gleichen Kohlenstoffatomen theoretisch in vier optisch aktiven Formen auftreten müßte, von denen zwei auch geometrisch Isomere liefern müßten, infolge der richtenden Einflusses der Brückenbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ nur zwei optisch Isomere liefern kann und insofern eine Ausnahme von der van't Hoff'schen Regel bildet. Diese schon 1895 von Aschan in allgemeiner Form vertretene Anschauung wurde später von anderer Seite bestätigt. Am zweckmäßigsten veranschaulicht man sich die räumlichen Verhältnisse beim Kampfer und den zyklischen Systemen überhaupt durch die Kekulé'schen Atommodelle, Kugeln mit 4 gleichlangen, nach den Ecken eines Tetraeders gerichteten Valenzstäbchen. Konstruiert man mit ihnen ein räumliches Bild des Kampfers, so findet man, daß die besonderen sterischen Verhältnisse seines Mol. das Auftreten von mehr als zwei optisch aktiven Formen unmöglich machen. Ausgehend von der Konfiguration (der räumlichen Anordnung der Atomgruppen) im bicyklischen Dihydrokampfen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ erörtert Bredt das gegenseitige Verhältnis der beiden isomeren, nahe verwandten Alkohole Borneol und Isoborneol. Für den ersten ist seine Natur als sekundärer Alkohol allgemein anerkannt; letzterer wird von einer Reihe von Forschern als tertiärer, im Kohlenstoffbau verschiedener Alkohol angesehen. Bredt erklärt den Unterschied beider Alkohole, die er beide für sekundäre ansieht, stereochemisch, indem er im Isoborneol das reaktionsfähige Hydroxyl dem Kohlenstoffring zugewandt denkt, wodurch die Beweglichkeit und leichte Abspaltbarkeit plausibel erscheint. Im Borneol ist das Hydroxyl dagegen vom Ring abgewandt und ist demnach stabiler gelagert. Für beide Isomere gibt Bredt die Bezeichnung Endo- und Exoborneol. Bei den Kampferderivaten mit nur einem Kohlenstoffring (Kampfersäure, Homo- und Apokampfersäure) liegen die Isomerieverhältnisse einfacher; so ist z. B. die symmetrisch gebaute Apokampfersäure durch intramolekulare Kompensation optisch inaktiv, dagegen in zwei geometrischen Isomeren (Cis- und Cis-trans-isomeren) existenzfähig. Wie beim Kampfen (Dihydrokampfen) so schwindet auch hier mit der Asymmetrie im Aufbau des Mol. die optische Aktivität.

Zahlreiche Figuren im Text und eine Tafel mit vierfarbig ausgeführten Formelbildern veranschaulichen die Gedanken des Verf. aufs beste. Rochussen.

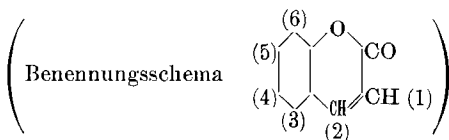
Jules Garçon. Fabrikation von künstlichem Kampfer.
(Génie civ. 48, 335. 17./3. 1906.)

Nach einer Besprechung der verschiedenen Arbeiten, durch welche die Darstellung des Laurineenkampfers im Laboratorium ermöglicht ist, beschreibt Verf. die sechs patentierten industriellen Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kampfer. Von diesen scheinen zurzeit drei von besonderer technischer Bedeutung: das Verfahren der *A m p e r e E l e c t r o - C h e m i c a l C o.*, das in Portchester (V. St. A.) ausgeübt wird, das Verfahren von *B é h a l*, das von der *C o m p a g n i e l' O y o n n i t h e* in Monville-les-Rouen benutzt wird, und das *S c h e r i n g s c h e* Verfahren, welches die *L a i r e* in seiner Riechstofffabrik in Calais ausübt. Letzteres Verfahren beruht bekanntlich darauf, daß Isoborneol, fein pulverisiert und in einer nicht oxydierbaren Flüssigkeit gelöst, oxydiert wird entweder mit Permanganat in alkalischer Lösung oder mit Ozon oder auch mit Sauerstoff oder Luft in Gegenwart von katalytischen Stoffen; die Ausbeute ist im ersten Falle 95—100%. Verf. macht zum Schluß darauf aufmerksam, daß sich der Preis des Koniferenharzes, das das Rohprodukt für die Industrie des künstlichen Kampfers bildet, in den letzten drei Jahren mehr als verdoppelt hat; wenn diese Industrie sich entwickelt, kann man voraussehen, daß der Bedarf daran nicht gedeckt werden kann.

Wth.

K. Fries und W. Klostermann. Über Cumarine aus m-Kresol. (Berl. Berichte 39, 871. 10./3. [28./2.] 1906. Marburg.)

Veranlaßt durch die Veröffentlichung der gleichartigen Arbeiten von *C h u i t* und *B ö l s i n g* (s. o.) geben die Verf. die Resultate ihrer vor längerer Zeit abgeschlossenen Untersuchung bekannt. Werden nach der Methode v. *P e c h m a n n s* aus Phenol, o- oder p-Kresol mit Äpfelsäure oder Acetessigester die homologen Cumarine dargestellt, so erhält man nur geringe Ausbeuten; glatt dagegen führt genannte Methode beim m-Kresol zum Ziel. Verf. bestätigten die von *C h u i t* und *B ö l s i n g* gemachte Beobachtung hinsichtlich der Nichteinheitlichkeit der *S c h m i d t s c h e n* Homosalicylaldehyde (s. u.), deren Trennung, ebenso wie die der entsprechenden Cumarine, leicht gelang. Nach genanntem Verfahren werden dargestellt: aus m-Kresol und Äpfelsäure 4-Methylcumarin; aus Acetessigester: 2,4-Dimethylcumarin; aus Methylacetessigester: 1,2,4-Trimethylcumarin



Diese methylierten Cumarine unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu Alkoholaten; das Monomethylderivat geht in die entsprechende Cumarinsäure bzw. deren Ester über, Dimethylcumarin liefert eine dimolekulare Verbindung von noch unaufgeklärter, ketonartiger Konstitution; Trimethylcumarin ist beständig. Die beiden ersten geben in der Kalischmelze die korrespondierenden Salicylsäuren; das Triderivat ist wiederum beständig.

Rochussen.

Ph. Chuit und Fr. Bölsing. Neue Cumarine und einige ihrer Derivate. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 35, 76. 5./2. 1906. Genf.)

Höhere Homologe des Cumarins sind bisher nur wenige dargestellt worden. v. *P e c h m a n n* gelangte, von Thymol und Äpfelsäure ausgehend, zum o-Methyl-p-isopropylcumarin. *S c h o t t e n* erhielt aus p-Methylsalicylaldehyd nach *P e r k i n* ein untrennbares Gemenge von methyliertem Cumarin und Triacetat des Aldehyds. Auch *S c h m i d t s* Methylcumarin aus m-Methylsalicylaldehyd, das angeblich bei 90° schmolz, ergab sich als ein Gemenge vom 2 Isomeren zu erkennen. Zur Darstellung der höheren Homologen bedienten sich die Verf. der *K n o e v e n a g e l s c h e n* Methode der Kondensation der Aldehyde oder ihrer Anilide mit Malonsäure bzw. deren Ester. Was den Geruch betrifft, so stehen in dieser Beziehung die homologen Cumarine dem eigentlichen Cumarin nach. Dargestellt wurden aus o-, m- und p-Kresol nach der *R e i m e r s c h e n* Methode die vier isomeren Homosalicylaldehyde, die mit Malonsäure bzw. deren Ester kondensiert, homologe Cumarincarbonsäuren bzw. deren Ester lieferten. Mit Acetessigester nach v. *P e c h m a n n* und *D u i s b e r g* kondensiert entstanden isomere Methylacetocumarine. Bezüglich der Einzelheiten der Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

In einer späteren Arbeit (Bll. Soc. chim. Paris (3) 35, 129 [1906]) machen dieselben Verf. Mitteilung über die Isomeren der sich vom m-Kresol ableitenden Homosalicylaldehyde. *T i e m a n n* und *S c h o t t e n* gaben für das von ihnen nach der Chloroformsynthese dargestellte Produkt den F. 54° an, bezweifelten jedoch die Einheitlichkeit ihres Körpers; ebenso wenig war das aus diesem Aldehyd dargestellte Cumarin, wie oben gezeigt, einheitlich. *C h u i t* und *B ö l s i n g* gelang die Trennung beider Aldehyde im Kleinen durch fraktionierte Kristallisation ihrer Oxime aus Alkohol bei starker Kälte, im Großen durch teilweise Absättigung mit Natronlauge, wobei anfänglich nur der Aldehyd vom F. 59° gelöst wird, und das Isomere vom F. 32° sich in Kristallen abscheidet. Auch durch Wasserdampfdestillation des Gemenges mit Na₂CO₃-Lösung, bei der das niedrigschmelzende Isomere übergeht, das hochschmelzende, weil stärker sauer, zurückbleibt, kann eine Trennung erzielt werden. Ebenfalls durch fraktionierte Kristallisation der Kalksalze läßt sich das Gemisch zerlegen. Dem hochschmelzenden Aldehyd kommt die Formel C₆H₃CH₃OH⁽⁴⁾COH⁽³⁾ zu, dem niedrigschmelzenden die Formel C₆H₃CH₃OH⁽²⁾COH⁽¹⁾. Zur Charakterisierung wurden die K-, Na-, Ba- und Ca-Salze, die Oxime, Phenylhydrazone, Semicarbazone, endlich die Methyläther beider Isomere dargestellt.

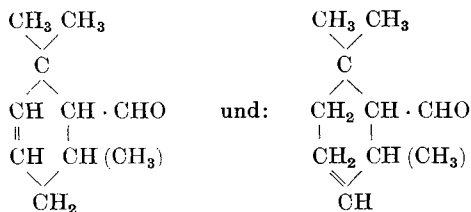
Rochussen.

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten cyclischen Aldehyd. (Nr. 164 505. Kl. 12o. Vom 11./6. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten cyclischen

Aldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Aceton oder dessen Homologe mit dem Aldehyd bzw. dem Gemenge der Aldehyde, welche sich aus der gemäß Patent 148 260 erhältlichen Trimethyleyklohexencarbonsäure gewinnen lassen, kondensiert. —

Der Aldehyd, der wahrscheinlich ein Gemenge der Verbindungen:



bildet, wird durch Destillation des Kalksalzes der Trimethyleyklohexencarbonsäure mit ameisensaurem Kalk unter vermindertem Druck erhalten und wird als Pseudocyclocitral bezeichnet. Seine Unterschiede vom Cyclocitral sind in der Patentschrift eingehend beschrieben. Die Kondensation mit Aceton liefert einen Riechstoff, Pseudocyclocitraliden-aceton, der unverdünnt nach Zedernholz, verdünnt aber intensiv nach Veilchen und Teerosen riecht. Seine Unterschiede vom Jonon sind näher beschrieben. Die Bildung eines Riechstoffs ist insofern überraschend, als andere hydrierte cyclische Aldehyde (Patente 121 975 und 142 139) mit Aceton kondensiert keine Riechstoffe liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin. (Nr. 162 822. Kl. 12o. Vom 30./10. 1903 ab. *F r a n z F r i t z s c h e & C o.* in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin durch Erhitzen mit wässrigen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die verdünnten wässrigen Säuren einwirken läßt, ohne 12 Atm. oder 190° zu überschreiten. —

Das Verfahren gestattet die glatte Zerlegung des Heliotropins in Protokatechualdehyd und Formaldehyd bzw. Methylalkohol mit nahezu quantitativer Ausbeute an Protokatechualdehyd, während bei höheren Drucken entsprechend einer Temperatur von 195—200° zwar das Heliotropin zersetzt wird, aber nur Spuren von Protokatechualdehyd entstehen. *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 166 358. Kl. 12o. Vom 11./3. 1904 ab. Dieselben. Zusatz zum Patente 162 822 vom 30./10. 1903, s. vorstehendes Ref.).

Patentansprüche: 1. Ausführungsform des durch Patent 162 822 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren die Spaltung des Heliotropins in Gegenwart von solchen Stoffen ausführt, welche Lösungsmittel für Heliotropin sind.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel wässrige Lösungen von Bisulfiten verwendet, welche ohne Zusatz von Säuren auf Heliotropin spaltend wirken. —

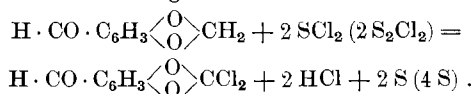
Die Anwesenheit des Lösungsmittels begünstigt die Spaltung des Heliotropins, die sich noch weiter treiben läßt als bei dem Verfahren

des Hauptpatentes, ohne daß sich Nebenprodukte bilden. *Karsten.*

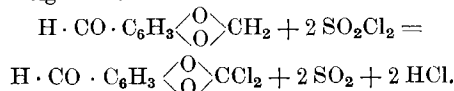
Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid. (Nr. 165 727. Kl. 12o. Vom 18./10. 1904 ab. *S c h i m m e l & C o.* in Miltitz-Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man Piperonal oder Piperonalchlorid mit fertiggebildeten oder entstehenden Halogenverbindungen des Schwefels oder mit Sulfurylchlorid mit oder ohne Lösungsmittel behandelt und den entstehenden gechlorten Methylenäther des Piperonals oder Piperonalchlorids in bekannter Weise durch Kochen mit Wasser in Protokatechualdehyd überführt. —

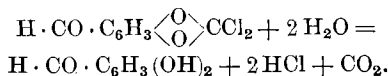
Die Reaktion verläuft bei Anwendung von Zweifach-Chlorschwefel bzw. Einfach-Chlorschwefel nach der Gleichung:



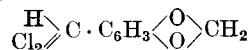
Bei Anwendung von Sulfurylchlorid ist der Verlauf folgender:



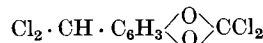
Der entstandene gechlorte Methylenäther zerfällt beim Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung:



Analog verläuft die Reaktion, wenn man von Piperonalchlorid



ausgeht. Die Chlorschwefelverbindungen können auch erst während der Reaktion gebildet werden, indem man beispielsweise in ein auf 130° erhitztes Gemisch von Piperonal und Schwefel Chlor einleitet. Gegenüber den bekannten Verfahren, bei denen zunächst aus Piperonal mittels Salzsäure oder Phosphorpentachlorid Dichlorpiperonalchlorid



gebildet wurde, hat das Verfahren den Vorzug der besseren Ausbeute, sowie der Vermeidung einer Bildung schwefelhaltiger organischer Verbindungen oder von Phosphortrichlorid, dessen Entfernung Schwierigkeiten machte. *Karsten.*

Verfahren zur Verhinderung der Zersetzung der wertvollen Substanzen in Pflanzenteilen. (Nr. 166 353. Kl. 12c. Vom 24./2. 1903 ab. *J e a n H o n o r é E d o u a r d C r e s p* in Grasse [Alpes-Maritimes, Frankr.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhinderung der Zersetzung der wertvollen Substanzen in Pflanzenteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzenteile möglichst unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der lebenden Pflanze in an sich bekannter Weise mit harten Körpern gemischt und in einer geeigneten Vorrichtung fein zerrieben werden, zum Zwecke, die Gewebsteile vollständig zu zerstören und dadurch eine Zersetzung der in der lebenden

Pflanze gebildeten Stoffe vor der erst später erfolgenden Extraktion zu verhindern. —

Zweck des Verfahrens ist, zu verhindern, daß in den abgetrennten Pflanzenteilen noch Lebensvorgänge in abnormer Weise verlaufen, die zu einer Zersetzung führen können, die die Qualität der erhaltenen Produkte beeinträchtigt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols

$C_{10}H_{18}O$ (Nerol). (Nr. 165 894. Kl. 12o. Vom 17./12. 1902 ab. Heine & Co. in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) aus dem durch Verseifung der Einwirkungsprodukte von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder linaloolhaltige Öle erhaltenen Gemisch von Terpenalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Alkoholgemisch durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid oder von Anhydriden anderer zweibasischer Säuren die sauren Ester der primären Alkohole herstellt, diese nach vorausgegangener Reinigung mit Alkalien verseift, das Produkt im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert und aus dem so erhaltenen Gemisch des Alkohols mit Geraniol das letztere durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorcalcium entfernt. —

Das Phtalsäureanhydrid reagiert nur mit den primären Alkoholen unter Bildung saurer Phtalsäureester. Das unangegriffene Anhydrid wird durch Ausfrierenlassen unter Zugabe von Petroläther entfernt, das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert und die zurückbleibenden sauren Ester in Natriumsalze übergeführt. Nach der Verseifung werden die Alkohole gereinigt und aus dem erhaltenen Gemisch von Geraniol und Nerol das erstere mittels Chlorcalciums, das damit eine in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht, entfernt. *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 165 895. Kl. 12o. Vom 16./1. 1903 ab. Zusatz zum vorst. Patente.)

Patentanspruch: Die Anwendung des durch Patent 165 894, Kl. 12o geschützten Verfahrens der Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) auf die Verarbeitung der Einwirkungsprodukte von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf die Ester des Linalools oder ätherische Öle, welche diese Ester enthalten. —

Das Verfahren liefert das gleiche Produkt wie das des Hauptpatents. Unter Linalool sind alle ungesättigten aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ zu verstehen, die bei 195–200° sieden und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben, also auch Coriandrol, Nerolol, Lavendol, Auranliol u. a. Von den Ölen, die nach dem Verfahren verarbeitet werden können, ist z. B. Petitgrainöl zu nennen. *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 165 896. Kl. 12o. Vom 16./1. 1903 ab. Zusatz zum Patente 165 894, s. oben.)

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 165 894 und 165 895, Kl. 12o geschützten Verfahrens zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) aus Linalool und seinen Estern, sowie diese Körper enthaltenden ätherischen Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von

Essigsäure und Schwefelsäure andere Fettsäuren und Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, oder den letzteren analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid oder organische Säuren allein, so Essigsäure oder Ameisensäure, mit oder ohne Unterstützung der Reaktion durch Anwendung von Acetaten oder von Druck, und an Stelle von Essigsäureanhydrid allein dieses Anhydrid in Gegenwart von Acetaten, wie Natriumacetat, oder Anhydride anderer Fettsäuren oder aromatischer Säuren, sei es für sich oder in Gegenwart von Acetaten oder den Salzen anderer organischer Säuren, verwendet.

Insbesondere verwendbar ist das Phtalsäureanhydrid, bei dessen Benutzung zur Umlagerung ein weiteres Anhydrid erspart wird. Die Reinigung der Phtalestersäuren kann anstatt durch Ausschütteln mit Äther durch Destillation mit Wasserdampf geschehen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol.

(Nr. 166 722. Kl. 12o. Vom 6./12. 1904 ab. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin. Zusatz zum Patente 161 523 vom 18./5. 1904; s. diese Z. 18, 1452 [1905]).

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 523 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kampfer, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isoborneol durch Borneol ersetzt, indem man das Gemisch von Borneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft, sei es mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen, erwärmt. —

Das Borneol wird ebenso wie das Isoborneol zu Kampfer oxydiert. Als Nebenprodukte entstehen nur geringe Mengen von Kohlensäure und Wasser neben unverändertem Borneol. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung von Kampfer. (Nr. 164 507.

Kl. 12o. Vom 19./5. 1904 ab. Dr. Albert Hesse in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Kampfer, darin bestehend, daß der Kampfer in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Zersetzung der Verunreinigungen event. schwach erwärmt, die Verunreinigungen oder deren Zersetzungsprodukte in bekannter Weise (Dekantieren, Filtrieren, Ausschütteln usw.) entfernt und aus der schwefelsauren Lösung der Kampfer durch Verdünnen mit Wasser oder durch Extrahieren mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen wird. —

Die Löslichkeit des Kampfers in verdünnter Schwefelsäure, nicht nur in Vitriolöl, war nicht bekannt. Das Verfahren eignet sich besonders für künstlich dargestellten Kampfer, da das bei der Oxydation entstehende Gemisch von Kampfer mit Borneol bzw. Isoborneol ohne Trennung von den anhaftenden Mangan- oder Chromverbindungen verarbeitet werden kann. Aus der schwefelsauren Lösung erhält man den Kampfer durch Verdünnen mit Wasser als feinpulverigen weißen Niederschlag, der gegenüber kristallinischem Kampfer den Vorzug hat, beim Lagern nicht oder nur wenig zusammenzubacken. *Karsten.*