

- schließt oder über die Umgrenzung dieser Gebiete eine derartige Unklarheit schafft, daß infolgedessen angesichts der Bestimmungen des Artikels 20 die deutschen Erfinder benachteiligt werden müssen,
2. die Beschränkung der Patente auf einen einzelnen chemischen Stoff unter Anwendung ganz bestimmter Ausgangsmaterialien (Artikel 4), die Forderung der vollständigen Kennzeichnung desselben (Artikel 19), sowie die, den allgemein geltenden Auffassungen über die Äquivalenz widersprechende Erteilung von besonderen Patenten für die Verwendung von Äquivalenten den Patentschutz illusorisch und praktisch wertlos machen,
3. gemäß Artikel 20 die Entscheidung über wichtige und schwierige chemische sowie patentrechtliche Fragen derartig in die Willkür der Anmeldebehörde (welche, der Bundesratsbotschaft zufolge, sich überdies mit materiellen Fragen überhaupt nicht befassen sollte) stellt, daß deutschen Erfindern die Erlangung von Patenten außerordentlich erschwert wird,
- kann in dem vorliegenden Entwurf des Schweizer Patentgesetzes keine Erfüllung der in dem Handelsvertrag gestellten, eingangs erwähnten Forderung des Deutschen Reiches gesehen werden.“

## Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle.

Von Dr. F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. den 16./7. 1906.)

Wie die meisten industriellen Gebiete, so bot auch die chemische Industrie im verflossenen Jahr ein erfreuliches Bild reger Tätigkeit. Den Geschäftsberichten der leitenden Firmen ist zu entnehmen, daß der Warenverkehr eine wesentliche Erhöhung erfahren hat; inwieweit zwar die gesteigerten Umsätze auf Rechnung der Tarifänderung vom 1./3. 1906 zu setzen sind, wie groß der Anteil der normalen Umsatzsteigerung daran ist, wird sich mit Sicherheit erst aus den Ergebnissen des laufenden Jahres ersehen lassen, vorausgesetzt, daß die günstige Konjunktur anhält. Die statistische Zusammenstellung auf S. 1927 veranschaulicht den Handelsverkehr Deutschlands insbesondere in den Produkten der Spezialindustrie, über deren wissenschaftliche und technische Fortschritte im Folgenden Bericht erstattet werden soll.

Über die Veränderungen, die die neuen Verträge für die Artikel der Riechstofftechnik bringen, ist im vorjährigen Bericht Mitteilung gemacht worden<sup>1)</sup>; nachzutragen ist, daß die zollfreie Destillation der Gewürzsämereien, deren wertvolle Rückstände bisher vernichtet werden mußten, nach neueren Berichten insofern eine Erleichterung erfahren soll, als nach gehöriger Denaturierung die Rückstände frei gegeben werden sollen. Durch diese Maßnahme wird der heimischen Ölindustrie der Wettbewerb mit der ausländischen, ohne jene Erschwerung arbei-

tenden Konkurrenz nicht unwesentlich erleichtert. In der Position „Gewürzsämereien“ des neuen deutschen Tarifs ist eigentümlicherweise der Artikel Ajowansamen aufgenommen worden, obwohl das daraus gewonnene Thymol alles andere, nur kein Würzstoff ist; andererseits hat man ein wirkliches Gewürz, Dillsamen, frei gelassen.

Von den zollpolitischen Maßnahmen des Auslands sei folgendes mitgeteilt:

Norwegen<sup>2)</sup> sieht in seinem neuen Tarif nachstehende Minimal- bzw. Maximalsätze vor:

Kronen pro 100 kg

Ätherische Öle . . . .	150 K (min.)	200 K (max.)
Harzöle (Bernstein-, Terpentinöl) . . . .	7 „ „	10 „ „
Wohlr. Wässer . . . .	80 „ „	100 „ „
Essenzen u. Äther . . .	345 „ „	380 „ „
Parfümwässer (alko- holhaltige ? Ref.) . . .	325 „ „	365 „ „
Kampfer u. Moschus frei		frei

Die Maximalsätze sollen dann in Kraft treten, wenn zwischen beiden Ländern keine Verträge bestehen, oder alte Verträge ohne Erneuerung abgelaufen sind, oder wenn ein Land norwegische Erzeugnisse ungünstiger tarifiert als andere.

Rumänien erhebt statt 10 bzw. 2,50 Lei nunmehr 20 Lei pro kg für künstliche Riechstoffe.

Rußland<sup>3)</sup> hat im Verkehr mit den meistbegünstigten Ländern seine Zollsätze wie folgt ermäßigt:

Sätze in Rubel pro Pud	vertragsm.	allg. Tarif
Feste Riechstoffe, Vanillin, Cumarin, Heliotropin . .	16,80	26,40
Parfümerien, Pomaden in Gefäßen unter 10 Pfund . .	36,75	52,50
Wohlr. Alkoh. Wässer . . . . .	20,40	52,50
Pomaden in Gefäßen über 10 Pfund . . . . .	15,00	52,50
Flüchtige Öle ohne Alkohol	16,80	26,40
Kosmetische Seife . . . . .	10,80	11,88
Aromatische Wässer, alkoholfrei, außer Pomeranzenblütenwasser . . . . .	6,—	7,95
Pomeranzenblütenwasser . .	4,—	7,95

Ceylon<sup>4)</sup> erhebt für Parfümerien statt bisher 7 Rupien pro Gallone 5 1/2% vom Wert.

Japan<sup>5)</sup> erhöht den Einfuhrzoll auf Kampfer und Borneol von 10 auf 20% des Werts.

Indien soll nach Berichten der Tageszeitungen der Zoll auf Spirituosen und Parfümerien von 6 und 8 Rupien auf 10 und 11 Rupien pro Gallone erhöht werden.

Derselben Quelle entnehme ich, daß der kanadische Finanzminister erklärt haben soll, daß der zwischen Kanada und Deutschland herrschende Zollkrieg nach Fertigstellung des kanadischen Minimal- und Maximaltarifs beendet werden wird.

Eine originelle Praxis befolgt die amerikanische<sup>6)</sup> oberste Zollbehörde bei der Tarifierung des künstlichen Moschus. Der Importeur beantragte Tari-

<sup>2)</sup> Diese Z. 18, 1195 (1905).

<sup>3)</sup> Chem. Industr. 29, 45 (1906).

<sup>4)</sup> Chem. Zeitschr. 5, 187 (1906).

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 30, 354, 519 (1906).

<sup>6)</sup> Diese Z. 18, 1830 (1905).

<sup>1)</sup> Diese Z. 18, 1129 (1905); auch 18, 852, 1121, 1345 (1905).

	Gegenstand	1904	1905
1.	a. Zahl der chemischen Betriebe . . . . .	8 004	8 278
	b. Zahl der darin beschäftigten Vollarbeiter . . . . .	177 461	185 788
2.	a. Einfuhrwert der Rohstoffe und Fabrikate der chemischen Industrie Deutschlands in 1000 M . . . . .	377 628	430 850
	b. Ausfuhrwert derselben . . . . .	473 499	542 341
3.	Ein- und Ausfuhr ätherischer Öle (außer Terpentin-, Kampfer-, Rosmarin-, Wacholderöl)		
	a. Einfuhr, Menge in t . . . . .	462	471
	Wert in 1000 M . . . . .	6 156	6 782
	b. Ausfuhr, Menge in t . . . . .	491	483
	Wert in 1000 M . . . . .	6 874	6 762
4.	Ein- und Ausfuhr alkohol- oder ätherhaltiger Essenzen		
	a. Einfuhr, Menge in t . . . . .	187	191
	Wert in 1000 M . . . . .	1 213	1 024
	b. Ausfuhr, Menge in t . . . . .	271	246
	Wert in 1000 M . . . . .	807	774
5.	Ein- und Ausfuhr von Parfümerien, wohlriechenden Wässern und Fetten, Seife in Täfelchen (auch parfümiert)		
	h. Einfuhr, Menge in t . . . . .	500	547
	Wert in 1000 M . . . . .	2 247	2 574
	b. Ausfuhr, Menge in t . . . . .	7 092	7 798
	Wert in 1000 M . . . . .	12 625	13 680

fierung als „Steinkohlenteerprodukt“, nämlich frei; die Zollbehörde sah den Körper jedoch als „chemisches Präparat“ an auf Grund folgender Überlegung: Die Bestimmung der einzelnen Radikale, die den künstlichen Moschus bilden, ergibt, daß dieser 102 T. Xylolradikal, 57 T. Butylradikal, 138 T. Nitroradikal enthält, es überwiegen demnach die nicht aus dem Steinkohlenteer stammenden Radikale, die die Verzollung als chemisches Präparat rechtfertigen.

Die schon im vorausgehenden Jahr bestehende Knappheit von zwei sehr wichtigen Rohmaterialien, Terpentinöl und Kampfer, hat im letzten Jahr eine Verschärfung erfahren. Die amerikanische<sup>7)</sup> Ausfuhr sank von 16,43 auf 15,61 Mill. Gallonen; andere Quellen kommen kaum für Europa in Frage, da das französische Öl meist im Lande bleibt. Das spanische Öl, das über Antwerpen in den Konsum kommt, spielt ebenfalls keine Rolle auf dem Weltmarkt; die weitaus größte Menge dieser Produkte, 82%, produziert eine Gesellschaft in Bilbao<sup>8)</sup>, die 1903 3146 t Öl und 10 825 t Harz, 1904 3440 bzw. 12 090 t lieferte. Von den immer mehr aufkommen den Ersatzmitteln des Terpentinöls soll weiter unten die Rede sein.

Die Ursache für die Verteuerung des Kampfers liegt anscheinend weniger in der Monopolisierung des Artikels als hauptsächlich in den Produktionsschwierigkeiten. Nach Angaben des japanischen<sup>9)</sup> Konsuls in Bremen liegen in J a p a n die Schwierigkeiten in dem Mangel an Rohmaterial und in der ungenügenden Vermehrung der Kampferanpflan-

zungen, der durch Auspflanzung junger Bäume abgeholfen werden soll. Auf Formosa sind es die steten Unruhen der wilden Ureinwohner und die Überschwemmungen, die den weiten Transport zur Küste bei den verhältnismäßig wenigen Arbeitskräften erschweren. Ein Bericht des amerikanischen Konsuls Fisher<sup>10)</sup> in Tamsui auf Formosa gibt sehr genaue Einzelheiten über die dortige Kampfergewinnung. Hiernach sollen im vergangenen Jahr 2,4 Mill. Pfund weniger als abgefordert geliefert worden sein; für 1906 wird ein Ausfall von 1—1½ Mill. Pfd. erwartet. Bei normalen Arbeitsbedingungen, die in Bälde eintreten würden, werde mit gesteigerten Lieferungen auch der Preis fallen und somit die Konkurrenz des künstlichen Kampfers ausgeschaltet werden, besonders wenn, wie beabsichtigt, die Kampfergewinnung aus den Blättern und Zweigen in Angriff genommen wird. Wie die Japaner zu Werke gehen, um Konkurrenzmöglichkeiten zu beseitigen, beleuchtet folgende, den „Hamburger Nachrichten“ entnommene Mitteilung. In der chinesischen Provinz Fu-kien erwarb ein japanischer Kaufmann die Alleinkonzession zur Ausbeutung der dortigen Kampferwälder, nutzte sie aber absichtlich nicht aus, um der heimatischen Produktion keinen Wettbewerb zu machen. Der Gouverneur der Provinz suchte, als die Absicht des Japaners durchschaut war, die Konzession zurückzunehmen, wozu der Japaner sich erst nach Zahlung von 160 000 Doll. (?) bereit erklärte; indessen ist das Endurteil des chinesischen Obergerichts noch nicht gefällt. Nicht unwahrscheinlich dürfte die Annahme sein, daß der japa-

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 30, 189 (1906).

<sup>8)</sup> Mitt. d. Brit. Ausw. Amtes, Nr. 3352, durch J. Soc. Chem. Ind. 24, 568 (1905).

<sup>9)</sup> Apothekerztg. 19, 500 (1905).

<sup>10)</sup> Chemist and Druggist 67, 975 (1905); diese Z. 19, 261 (1906).

nische Kaufmann im Einverständnis mit seiner Regierung gehandelt hat.

Bei solchen Bestrebungen ist es zu begrüßen, wenn man außerhalb Japans Versuche macht, den Kampferbaum anzupflanzen, wie z. B. in Deutsch-Ostafrika.

Daß unter diesen Umständen der künstliche Kampfer die besten Aussichten hat, ist ohne weiteres einleuchtend. Allerdings besteht dieselbe Schwierigkeit bezüglich seines Ausgangsstoffs, des Terpentins, das stetig im Preis steigt. Die technische Darstellung des synthetischen Kampfers ist wiederum Gegenstand zahlreicher Patente, die alle zu besprechen der Raum mangelt. Die meisten von ihnen sind im Besitz der Firmen Schering und Boehringer; sie behandeln, entsprechend den beiden Phasen der Umsetzung, teils die Reaktion des Pinenhydrochlorids mit Alkalien, teils die Oxydation des Borneols bzw. Isoborneols zu Kampfer. Prinzipiell neue Verfahren sind nicht bekannt geworden; die Erfindertätigkeit wandte sich vornehmlich der Ausarbeitung und Verbesserung bekannter Methoden zu.

Zur Oxydation wird Isoborneol<sup>11)</sup> auf 160° erhitzt und Luft oder Sauerstoff darüber geleitet; das Dampfgemisch wird sodann über eine auf 180° erhitzte Cu-Spirale geführt und dann abgekühlt. Es resultieren neben unverändertem Isoborneol 6% Kampfer bei Anwendung von Luft, 20% mit Sauerstoff. Fast quantitativ, mit über 95% Ausbeute, verläuft die Oxydation von feingepulvertem Isoborneol in Benzol- oder Petrolätherlösung mit neutraler wässriger Permanganatlösung, ebenso bei Behandlung einer Emulsion von Borneol oder Isoborneol in Wasser-Petroläther mit Ozon.

Kampfen liefert unter diesen Bedingungen nur Kampfenilol und Formaldehyd. Direkt vom Kampfen oder vom Isobornylacetat, also ohne vorherige Verseifung, kann man mittels Chromsäure, Salpetersäure, Caro'scher Säure zum Kampfer gelangen. Die Firma Boehringer<sup>12)</sup> oxydiert Borneol oder Isoborneol mit Chlor mit oder ohne Ausschluß von Wasser, ebenso mit nitrosen Gasen. Damit der entstehende Kampfer nicht weiter oxydiert wird, muß das in Arbeit genommene Chlor abgewogen werden; die Ausbeute wird als quantitativ bezeichnet. Richardson<sup>13)</sup> stellt Borneol und dessen Ester dar durch Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit Alkalien und Alkaliformiat oder -oxalat; Dubosc und Picquet<sup>14)</sup> wenden das Formiat allein an. Zum selben Zweck verwendet die Soc. gén. pr. l. fabric. des matières plast.<sup>15)</sup> Nikotin (!). Béhal, Magnier und Tissier<sup>16)</sup> benutzen als HCl-absplattendes Agens Bleiacetat und Essigsäure, mit oder ohne Anwendung von Druck; die Oxydation des erhaltenen Esters vollzieht sich in Acetonlösung mit  $\text{KMnO}_4$  bei Gegenwart von Essigester. Das als Nebenprodukt erhaltene Kampfen wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Aceton-Eisessiglösung wieder in Isobornylacetat übergeführt. Vom theo-

retischen Standpunkt ist das Verfahren von Hesse bemerkenswert, der Mg-Pinenhydrochlorid mit Sauerstoff behandelt und Borneol in fast quantitativer Ausbeute erhält. (Vgl. Schering, Franz. Pat. 359 547 und D. R. P. Anm. H. 34 971.) Die Reinigung des Kampfers bewirkt Hesse<sup>17)</sup> durch gelindes Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die Verunreinigungen verharzt, den Kampfer jedoch nicht angreift und beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet.

Eine bedeutende Menge Kampfer findet zur Herstellung von Zelluloid Verwendung; dessen Ersatz durch Borneol ließen sich Béhal<sup>18)</sup> und seine oben genannten Mitarbeiter patentieren.

Die Gewinnung von veichenähnlich riechenden Stoffen und nahestehenden Produkten ließen sich schützen: Knoll & Co.<sup>19)</sup> (Darstellung von Hydraten des Pseudojonons), die Höchster Farwerke<sup>20)</sup> (Riechstoffe aus Pseudocyclocitral und Aceton, aus Cyklogeraniolidenaldehyd und Aceton), Knoevenagel<sup>21)</sup> (Ringschließung mittels HBr-Eisessig bei niedriger Temperatur), Dupont<sup>22)</sup> (Kondensation von Citral mit Monochloraceton), Maschmeier<sup>23)</sup> (Kondensation von Citral mit Halogenessigestern und folgende Ringschließung).

Heine & Co.<sup>24)</sup> arbeiteten Methoden zur Gewinnung und Isolierung des Nerols aus Linaloe-Petitgrain-, Lavendel- und anderen linaloolhaltigen Ölen aus. Protokatechualdehyd als Ausgangsmittel für Vanillin stellen Schimmel & Co.<sup>25)</sup> dar durch Behandlung des Heliotropins mit Chloriden des Schwefels und nachfolgende Zerlegung der gechlorten Methylengruppe mit Wasser; Fr. Fritzsche & Co.<sup>26)</sup> verwenden als Aufspaltungs- und gleichzeitig Lösungsmittel Natriumbisulfit.

Das vielbearbeitete Problem der Wiedergewinnung primärer Alkohole aus ihren Oxydationsprodukten ist durch Bouveault und Blanc gelöst worden, die durch Reduktion der Ester der zugehörigen Säuren zu ein- oder mehrwertigen Alkoholen<sup>27)</sup> gelangten. Bei den aromatischen Säuren (Benzoesäure, Toluylsäuren usw.) jedoch versagt die Methode; hier füllt ein neues Verfahren von Mettler<sup>28)</sup> die Lücke aus. Mettler reduziert die Säuren selbst, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder in alkoholischer HCl gelöst, durch elektrolytischen Wasserstoff mit Bleikathoden; als Nebenprodukte treten die Äther der Alkohole, bei Anwendung von alkoholischer HCl auch der entsprechende Äthyläther des Alkohols auf.

Sehr zahlreich sind die Anwendungen der überaus fruchtbaren Grignard'schen Reaktion. Houben<sup>29)</sup> stellte mit ihrer Hilfe aus leicht zer-

17) D. R. P. 164 507.

18) Franz. Pat. 349 970.

19) D. R. P. 164 366.

20) D. R. P. 158 075, 164 505.

21) Franz. Pat. 348 484.

22) Franz. Pat. 355 315.

23) Franz. Pat. 354 050.

24) D. R. P. 165 894—165 896.

25) D. R. P. 165 727.

26) D. R. P. 166 358.

27) D. R. P. 164 294.

28) D. R. P. 166 181.

29) D. R. P. 162 863.

11) Schering, D. R. P. 157 590, 158 717, 161 306, 161 523, 166 722 und Auslandspatente.

12) Franz. Pat. 352 888 und Zusatzpatente.

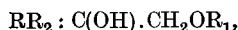
13) Engl. Pat. 5549 (1904).

14) Franz. Pat. 349 852.

15) Franz. Pat. 349 815.

16) Franz. Pat. 349 896 und Zusätze.

setzlichen Alkoholen (vornehmlich tertiären und gewissen Terpenalkoholen) Säureester dar, indem er die Alkohole mit beliebigen Mg-Verbindungen  $\text{RMgCl}$  behandelte und die resultierende Doppelverbindung mit Säurechlorid oder -anhydrid umsetzte. Grignard<sup>30)</sup> selbst stellte aus halogenisierten Alkoholen  $\text{XCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  mit überschüssigem  $\text{R}_1\text{MgX}_1$  zweiwertige Alkohole  $\text{R}_1\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  dar. Von Alkoxyacetonen  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OR}_1$  ausgehend, gelangten Béhal und Sommelet<sup>31)</sup> mit Verbindungen  $\text{R}_2 \cdot \text{MgX}$  zu Glykoläthern



die in bekannter Weise beim Kochen mit Säuren  $\text{R}_1\text{OH}$  abspalten und Aldehyde  $\text{RR}_1 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$  liefern.

Über die wichtigsten pflanzenphysiologischen Arbeiten von Charabot und seinen Mitarbeitern Hébert und Laloue ist schon laufend Bericht erstattet; nachzutragen ist eine Veröffentlichung von Charabot und Hébert<sup>32)</sup> über den Einfluß des Lichtabschlusses auf das Wachstum und die Ölbildung der Basilikumpflanze. Normal bei Lichtzutritt sich entwickelnde Pflanzen nahmen während der 8 Wochen dauernden Blüteperiode um das 19-fache ihres Gewichtes zu, unter Lichtabschluß gezogene nur um das 3-fache. Die Ölmenge nahm bei ersteren um das 11-fache zu, bei den dunkel gehaltenen Stauden verminderte sie sich auf  $\frac{5}{3}$  des ursprünglichen Gehaltes, und zwar fast ausschließlich auf Kosten der Terpenverbindungen, während der Estragolgehalt ungefähr derselbe blieb.

Eine Reihe neuer blausäureliefernder Glykoside sind in der Berichtszeit bekannt geworden. Bourquelot und Hérissé<sup>33)</sup> fanden in der Nelkenwurz (*Geum urbanum*) ein bei der Hydrolyse Eugenol abspaltendes Glykosid; Bourquelot und Houdas ein solches in den oberirdischen Teilen des schwarzen Holunders (*Sambucus nigra*); Guignard in den Blättern des roten Johannisbeerstrauchs; Jouck<sup>34)</sup> in den Blättern des Faulbaums, ferner Jouck<sup>35)</sup> sowie Hérissé<sup>36)</sup> in denen des Kirschlorbeerbaums (*Prunus Laurocerasus*). Das Sambunigrin wie auch das Prulaurasin gaben bei der Spaltung  $\text{HCN}$ , Benzaldehyd und Glykose, sie erwiesen sich isomer mit dem Amygdonitril von E. Fischer. Ein Aceton lieferndes Glykosid fand van Itallie<sup>38)</sup> in den Blättern der Akelei-Amstel (*Thalictrum aquilegifolium*).

Gegen die von Charabot und Rocherolles angenommene Gesetzmäßigkeit bei der Destillation zweier mit Wasser nicht mischbarer

Flüssigkeiten nahmen von Rechenberg und Weißwange<sup>39)</sup> Stellung.

Bekannt ist die therapeutische Verwendung des Kampfers und seiner Derivate. Gottlieb<sup>40)</sup> hat die am geschwächten Herzen sich äußernde stimulierende Wirkung besonders bei Warmblütern verfolgt und festgestellt, daß das Flimmern des Warmblüterherzens bei einer großen Anzahl positiv tödlicher Reizungen durch Kampfer völlig aufgehoben wird. In Salbenform perkutan angewandt, soll nach Schuppenhauer<sup>41)</sup> bei Behandlung der Lungentuberkulose und bei Bronchitiden der Kampfer schon durch bloße Einreibung wirken; Hautreize wurden nicht wahrgenommen. Borneol und dessen Ester, in Mengen von 0,8—1,75 g pro kg dem Tierkörper einverleibt, beeinflussen, wie Prachet und Chevalier<sup>42)</sup> beobachteten, vornehmlich das Zentralnervensystem; in kleineren Dosen äußerten Kampfer, Borneol und die als Sedativa bekannten Ester des letzteren hypnotische, analeptische und stimulierende Wirkung. Wegen ihrer Reizwirkung auf die Darmschleimhaut müssen die Ester mit Öl verdünnt gegeben werden. Der Valeriansäureester des Borneols, „Bornyval“, wurde von Beerwaldt und von Krogh<sup>43)</sup> seines herznervenberuhigenden Effekts gerühmt; Schumann<sup>44)</sup> fand den Ester gar in einem Fall von Betnässen bewährt. Als neues Präparat kommt der Salicylsäureester<sup>45)</sup> des Borneols, „Salit“, als Hautmittel gegen Gelenk- und Muskelrheumatismus auf den Markt. Von erheblichem praktischen Interesse ist die mehrfach gemachte Beobachtung über die Giftigkeit des Isosafrols. Bei einem durch Überkochen des Kesselinhaltes damit bespritzten Arbeiter erschienen später, außer den lokalen Schmerzen, an nicht getroffenen Hautstellen Schwellungen und nesselartige Ekzeme<sup>46)</sup>. Im Anschluß an einen praktischen Fall untersuchte Waldvogel<sup>47)</sup> bei Kaninchen die Wirkung von eingeatmetem und von subkutan injiziertem Isosafrol und fand eine erhebliche Schädigung des Nervensystems sowie der Gefäße und Zellen der wichtigsten Bauchorgane; subkutan bewirkte es Venenerweiterung, die sich schon bei der Applikation auf die bloße Haut äußerte. Bei den von Zeit zu Zeit wieder auftauchenden sogenannten Vanillevergiftungen, die in Wirklichkeit auf Zersetzung der Eiweißkörper der Vanillespeisen zu beruhen schienen, ist die Feststellung von Kotake<sup>48)</sup> von Interesse, daß

<sup>39)</sup> J. prakt. Chem. **72**, 478 (1905).

<sup>40)</sup> Z. f. exp. Path. u. Therap. **2**, 385 (1905).

<sup>41)</sup> Allg. med. Centr.-Ztg. **74**, 103 (1905); nach Chem.-Ztg. **29**, 60 (1905).

<sup>42)</sup> Bll. gén. therap. **149**, 828; Chem.-Ztg. **29**, 222 (1905).

<sup>43)</sup> Allg. med. Centr.-Ztg. **74**, Nr. 23, nach Pharm. Centralh. **46**, 917 (1905).

<sup>44)</sup> Z. f. prakt. Ärzte **14**, Nr. 14 (1905); diese Z. **18**, 1822 (1905).

<sup>45)</sup> Fortschr. d. Medizin **18**, Nr. 18 (1905), nach Therap. Monatsh. **19**, 638 (1905).

<sup>46)</sup> Münch. med. Wschr. 1905, Nr. 5 nach Pharm.-Ztg. **50**, 146 (1905).

<sup>47)</sup> Münch. med. Wschr. 1905, 206, nach Therap. Monatsh. **19**, 271 (1905).

<sup>48)</sup> Z. f. physiol. Chem. **45**, 320 (1905), nach J. Am. Chem. Soc. **88**, 845 (1905).

<sup>30)</sup> D. R. P. 164 883.

<sup>31)</sup> Franz. Pat. 347 399 und Zusatz.

<sup>32)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 455 (1905).

<sup>33)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 870 (1905).

<sup>34)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 16, 59, 236, 598 (1905).

<sup>35)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 488, 1193 (1905).

<sup>36)</sup> Ar. d. Pharmacie **243**, 421 (1905).

<sup>37)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 959 (1905).

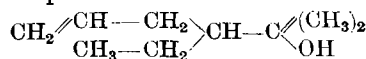
<sup>38)</sup> J. pharm. chim. (6) **22**, 337 (1905).

Vanillin im Tierkörper zu Vanillinsäure oxydiert wird, die mit Glykuronsäure gepaart den Organismus verläßt.

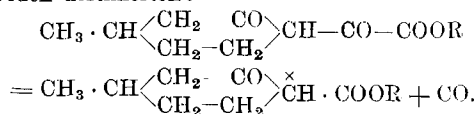
Zahlreiche Tierexperimente haben den Beweis erbracht, daß die Giftwirkung der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile im allgemeinen auf die Einwirkung auf bestimmte Organe, vornehmlich auf Leber und Zentralnervensystem, beruht. Eine besondere Art der Giftwirkung, die van de Velde<sup>49)</sup> seit längerer Zeit studiert hat, besteht in der Fähigkeit der Öle, die roten Blutkörperchen aufzulösen. Wenn auch diese Schädigung gegenüber denen der anderen Zellen in Wirklichkeit nicht in Betracht kommt, so bieten doch die Versuche des genannten Forschers theoretisches Interesse, um so mehr, als die Intensität der Hämolyse vergleichend gemessen werden konnte. Die Bestimmung geschah in der Weise, daß zu 2,5 ccm einer 5%igen Aufschwemmung von defibriertem Rinderblut in physiologischer NaCl-Lösung zusammen 2,5 ccm einer Mischung wechselnder Mengen physiologischer NaCl-Lösung und einer 0,05%igen Lösung des zu untersuchenden Öls in 50%igem Alkohol gegeben wurden. Je nach dem Gehalt der letzteren 2,5 ccm Mischung an ätherischem Öl trat in der Gesamtmischung (5 ccm) Hämolyse ein, und da die hämolytische Kraft des Alkohols von van de Velde früher bestimmt worden war, so ließ sich diese aus der Rechnung eliminieren und so der relative cytolytische Wert des betreffenden ätherischen Öls feststellen. Van de Velde bezog diesen auf die Wirkung von 100 g absoluten Alkohols als Einheit. Eine ausführliche Tabelle läßt ersehen, daß die Hämolyse bei den ätherischen Ölen bedeutend eher eintritt als bei Alkohol; so entsprechen der Wirkung von 100 g C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O beispielsweise 4,78 g Erdbeer- oder Himbeeröl, 2,33 g Bittermandelöl oder Benzaldehyd, 0,2 g Anisöl und Anethol. Die Erwartung des Autors, mit Hilfe dieser Methode ein Verfahren zur Bestimmung von ätherischen Ölen in Gemischen ausarbeiten zu können, kann Verf. nicht teilen, da z. B. Liköre, die van de Velde in erster Linie im Auge hat, nur sehr wenig Öl und zudem meist ein Ölgemisch enthalten, bei dem die Methode versagen muß.

Die forschende Tätigkeit auf dem Gebiet der Terpene und ätherischen Öle war auch im vergangenen Jahre sehr rege, wenn sie im Allgemeinen auch nicht Ergebnisse von der Bedeutung wie im vorhergehenden Jahr zeitigte. Sehr häufige Anwendung fanden die Grignard'sche Reaktion und die Sabatier-Senderens'sche Methode zur Reduktion aromatischer Verbindungen; von den Resultaten dieser Arbeiten wird im folgenden bei den einzelnen Körperklassen die Rede sein. Mit der Synthese von Terpendervaten beschäftigte sich weiterhin W. H. Perkin<sup>50)</sup> und seine Schule, dem wir die synthetische Darstellung des Terpeneols aus  $\Delta_1$ -Tetrahydro-p-toluylsäure verdanken. Von der  $\Delta_3$ -p-Säure ausgehend gelangte er auf analoge Weise zum isomeren  $\Delta_3$ -p-Menthenol-8, von der Hexahydrosäure zum gesättigten p-Menthanol-8; beide Alkohole gaben bei der Wasserabspaltung die entsprechenden

$\Delta_{(8,9)}$ -ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Vergleichsweise werden die korrespondierenden aromatischen Verbindungen aus Toluylsäure sowie die entsprechenden aliphatischen Verwandten



und Abkömmlinge dargestellt; wie aus der Formel ersichtlich, steht der olefinische Alkohol bis auf den Ringschluß dem Terpeneol nahe und ähnelt diesem auch im Geruch. Immerhin besteht, im Einklang mit den Forderungen der Theorie v. Baeyers, ein innigerer Zusammenhang zwischen den aliphatischen und den alicyclischen Verbindungen als zwischen diesen und den rein aromatischen. Aus den ortho- und metasubstituierten Säuren wurden die zugehörigen o- und m-Menthenole (-Menthanole), ferner aus den Benzoessäuren die um eine Methylgruppe ärmeren Alkohole dieser Reihe, „Normenthenole“, gewonnen. Auf anderem Wege erhielt Perkin ein tertiäres Menthol, indem er 1,4-Methylcyclohexanon (aus  $\alpha$ -Oxy-hexahydro-p-toluylsäureester mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt) mit JMeCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kondensierte. In ähnlicher Weise synthetisierten Kötzt<sup>51)</sup> und Hesse das gewöhnliche d-Menthon, indem sie 1,3-Methylhexanon bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Oxalester kondensierten und den entstehenden Diketonsäureester bei gewöhnlichem Druck destillierten:



Der als ein cyclisch substituierter Acetessigester anzusehende Ester gab mit Na und Isopropyljodid einen an dem  $\times$ C-Atom isopropylierten Ester, dessen Säure bei der Ketonspaltung d-Menthon lieferte. Bei der Reduktion entstand ein Gemenge mehrerer Menthole, darunter gewöhnliches l-Menthol.

Neue sekundäre und tertiäre Alkohole stellten Sabatier und Mailhe<sup>52)</sup> ebenfalls durch Vermittlung der Grignard'schen Reaktion dar, indem sie einerseits Cyclohexanon mit Halogenmagnesiumalkylaten und -arylaten, andererseits Cyclohexyl-Mg-halogenide mit Aldehyden und Ketonen in Reaktion brachten. Im ersten Fall erhielten sie tertiäre Alkohole der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: (R)(OH), im anderen Fall aus Aldehyden sekundäre Alkohole C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.CHOH.R, aus Ketonen tertiäre der Form C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C(OH):RR'. Mit ZnCl<sub>2</sub> gingen die tertiären Alkohole leicht in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über. Diese Reaktionen vollziehen sich keineswegs sehr glatt, es treten oft Nebenreaktionen auf, indem z. B. bei der Synthese der sekundären Alkohole<sup>53)</sup> die den Alkylhalogeniden entsprechenden Alkylene auftreten; in manchen Fällen ist dieser Reaktionsverlauf überwiegend. Von den zahlreichen Umsetzungen der Cyclohexanole und -hexanone mögen noch kurz erwähnt werden: Freundler und Darnand<sup>54)</sup>, Kondensation

<sup>49)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 975 (1905).

<sup>50)</sup> J. chem. soc. **87**, 639, 655, 661, 1066, 1083 (1905).

<sup>51)</sup> Liebigs Ann. **342**, 306 (1905).

<sup>52)</sup> Bull. Soc. chim. Paris (3) **33**, 74 (1905).

<sup>53)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 298 (1905).

<sup>54)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 593 (1905).

der Cyklohexylhalogenide mit Cyanessigestern und mit Malonestern; Brunel<sup>55)</sup>, Cyklohexanol- und -hexandiolderivate aus Cyklohexen; Haller und March<sup>56)</sup>, Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Hexanolnatriumverbindungen und von Alkoholen auf Hexanone.

Die zu diesen zahlreichen Synthesen verwendeten cyclischen Alkohole und Ketone bzw. deren Homologe, von denen nur 1,3-Methylcyklohexanon vor Jahren von Wallach durch Spaltung des Pulegons dargestellt war, sind erst in den letzten Jahren durch die von Sabatier und seinen Mitarbeitern angegebene Reduktionsmethode zugänglich geworden. Ihr Verfahren besteht bekanntlich darin, daß Dämpfe von Phenolen, wie Phenol selbst, den Kresolen usw., mit H-Gas gemischt über auf 160—220° erhitztes Nickelpulver geleitet werden, je nach der Reaktionsfähigkeit des betreffenden Phenols. Außer den Hexahydrophenolen (Cyklohexanolen) entstehen in geringer Menge auch die zugehörigen Ketone. Holleman, van der Laan und Slijper<sup>57)</sup> untersuchten die Hydrierungsbedingungen des Phenols näher und erhielten bei 140—150° ein Gemenge von Alkohol und Keton, aus dem sie letzteres durch Kondensation mit Benzaldehyd entfernten; bei dreimaligem Überleiten über Cu mit Luft bei 300° erhielten sie Cyklohexanon, bei 330° entstand viel Cyklohexan. Neuerdings ist diese Reaktion auf einige höhere Phenole ausgedehnt worden; die dabei erhaltenen Resultate sind insofern von Interesse, als manche der dargestellten cyclischen Alkohole in Beziehungen zu gewissen Terpenalkoholen zu stehen scheinen. So erhielt Brunel<sup>58)</sup> aus Thymol einen mit Menthol stellungsisomeren Alkohol Thymomenthol, der sich durch das Succinat oder Phthalat hindurch in ein isomeres  $\beta$ -Thymomenthol überführen ließ. Beide Isomeren lieferten bei der mit Chromsäure vorgenommenen Oxydation dasselbe Keton, Thymomenthon, das jedoch reduziert nur  $\beta$ -Thymomenthol zurückgab.

Aus Carvacrol entstanden nach derselben Methode ebenfalls zwei isomere Carvacromenthole Haller<sup>59)</sup> und Martine<sup>60)</sup> erhielten aus dem in der Seitenkette ungesättigten Pulegon durch schrittweise Reduktion erst das gesättigte Keton Pulegomenthon, weiter den Alkohol Pulegomenthol; dieser erwies sich als ein Gemenge von gewöhnlichem l-Menthol mit festem  $\alpha$ - und flüssigem  $\beta$ -Pulegomenthol. Die Autoren geben genau die Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Dauer der Reaktion, Schnelligkeit des zufließenden Pulegons usw. an. Nach Mailhe<sup>61)</sup> lassen sich nach diesem Verfahren auch Oxime zu Aminen reduzieren.

Zusammenfassend behandelten die Entdecker

<sup>55)</sup> Ann. Chim. 6, 200, 288 (1905).

<sup>56)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 127, 130, 474 (1905).

<sup>57)</sup> Recueil trav. chim. Pays-Bas 24, 19 (1905).

<sup>58)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 252, 792 (1905).

<sup>59)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 141, 1245 (1905).

<sup>60)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1298 (1905).

<sup>61)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, 962 (1905).

Sabatier und Sendereus<sup>62)</sup> ihre Methode in einem vor der Pariser Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage.

(Schluß folgt.)

## Über die Vorgänge im Gloverturm und in den Bleikammern.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 18./10. 1906.)

Es ist gewiß zu begrüßen, wenn an der in den letzten Jahren geführten Erörterung über den Bleikammerprozeß sich verschiedene Stimmen beteiligen, sofern diese in einer oder der anderen Richtung auf Sachkenntnis Anspruch erheben können. Man muß aber dann in erster Linie verlangen, daß die Teilnehmer an der öffentlichen Diskussion die Arbeiten der anderen Teilnehmer gründlich studieren und wirklich zu verstehen suchen. Wenn sie dieser Forderung nicht entsprechen und vielmehr die Ansichten derer, die sie bekämpfen wollen, mißverstehen und entstellen, so verursachen sie nicht nur ihren Gegnern durch die Notwendigkeit einer Berichtigung eine unnötige Belästigung, sondern auch dem gesamten Lesepublikum einen Verlust an Zeit und nehmen in den Zeitschriften den immer knapper werdenden Raum zu Unrecht in Anspruch.

Diesen Vorwurf wird man dem Vortrage nicht ersparen können, den Herr Dr. M. Neumann zu Cronberg i. T. bei der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehalten hat und der in dieser Z. 19, 1702 ff (1906) abgedruckt ist. Ich will mich nicht darauf einlassen, die Verbesserungsvorschläge dieses Herrn für den Gloverturm zu kritisieren, von denen er selbst zugibt, daß sie den meisten Fachgenossen paradox erscheinen werden. Die in meinen Jahren noch verfügbare Arbeitskraft muß ich für andere Aufgaben reservieren, die ich für dankbarer halte. Aber leider zwingt mich der Grundsatz: qui tacet, consentire videtur, zur Abwehr der zahlreichen, natürlich unbeabsichtigten, aber nach meiner Ansicht durchaus nicht entschuldbaren Entstellungen meiner Ansichten, die sich in M. Neumanns Aufsatz vorfinden.

Gleich auf der ersten Seite (S. 1702) findet sich eine ganze Anzahl solcher Entstellungen. Es ist schon auffallend, daß Neumann bei der Erwähnung der bei Kammertemperaturen vollständigen Dissoziation des  $\text{N}_2\text{O}_3$  nur von „Ramsay und anderen spricht“, welche diese aufgefunden und mich zur Änderung meiner früheren Kammertheorie veranlaßt haben sollen, wobei es also nicht herauspringt, daß jene Dissoziation erst durch die von mir mit Porschnow angestellten exakten Arbeiten endgültig nachgewiesen worden und erst infolge dieser Arbeiten bis auf die neueste Zeit (Raschig) ohne Widerspruch angenommen worden ist. Aber geradezu falsch ist es, wenn es unmittelbar darauf heißt, ich habe durch eine „fast ganz neue, mit Bercl aufgestellte Theorie (diese

<sup>62)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, Beiheft I (1905).