

gestellt, daß die Emulsionen der spezifisch so leichten Fettarten mit schweren Kohlenwasserstoffen, resp.  $\text{CS}_2$ , sich ebenfalls unterhalb der wässerigen Schicht ansammeln und nur eine ganz geringe Menge davon durch anhaftende Luft nach oben steigt. Bei Anwendung von Wasser zum Ausschütteln erhält man allerdings nur sehr geringe Wirkung. Mit verdünntem Kalkwasser aber, also mit schwach alkalischer Flüssigkeit, wurde kräftige voluminöse Fällung und mit verdünnter Säurelösung eine durchscheinende Lage von Fett erhalten.

Mit konz. Alkali- oder Säurelösungen entstehen zähere Emulsionen, die bedeutende Mengen Lösung festhalten können.

In Benedikts „Analyse der Fette und Wachsarten“ wurde dann gefunden, dass derartige bereits zur Entfernung von Fettsäuren aus Ölen benutzt wird: „Schüttelt man 1 Vol. Öl mit 4 bis 5 Vol. Natriumbicarbonat und läßt einen Tag stehen, so ist säurefreies Öl in ziemlich klarer Schicht von der klaren Salzlösung abgeschieden. — Bei säurehaltigem Öl ist die oberste Schicht der Flüssigkeit trüb und besteht hauptsächlich aus Öl, die mittlere ist milchig trüb, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife“<sup>6)</sup>.

Hier werden also Seifen abgeschieden, oben dagegen Stoffe, wie Fett und Paraffin.

#### Nachtrag.

Früher wurde angegeben, daß es möglich sei, den Gehalt (z. B.) einer Gelatinelösung dadurch zu bestimmen, daß man diejenige Verdünnung der Lösung aufsucht, die noch eine gewisse geringe Menge von Ausscheidung ergibt.

Es ist tatsächlich nicht schwer, eine entsprechende Verdünnung zu finden, und man wird dadurch bei solchen Lösungen, die nur wenig Gelatine führen, ihren Gehalt daran (oder an Glutin, wenn der Glutiningehalt der zur Basis genommenen Gelatine bekannt war) recht wohl mit geringem absolutem Fehler ermitteln können. Da aber der Übergang von den geringsten Ausscheidungen zu ihrem Ausbleiben natürlich ein allmählicher ist, und demnach geringere Unterschiede in der Verdünnung das Bild der Ausscheidung kaum verändern können, so schließt die Methode einen Fehler ein, der bei der Untersuchung stärkerer Lösungen zu Mißerfolgen führen kann. — Im übrigen hängt selbstverständlich der Ausfall solcher Bestimmungen von der Gleichmäßigkeit in der subjektiven Beobachtung ab.

Bemerkt sei, daß man bei Behandlung kleiner Proben, z. B. solcher von 10 ccm, bessere Resultate erhält, als bei Verwendung größerer, z. B. 50 ccm betragender. Auch empfiehlt sich geringes Ansäuern der Probelösungen. — In größeren Proben kann man Gelatine noch in der Konzentration von 2,5 mg pro 1 l erkennen, es ist aber, wie leicht einzusehen ist, unvorteilhaft, die Grenze für deutliche Beobachtung unnötig weit herabzudrücken.

Stärkere Lösungen ergeben zähe, homogen erscheinende Kohlenwasserstoffemulsionen. In einigen Fällen wurde deren Volumen gemessen. Zu dem Zweck wurden 50 ccm-Proben der gleich zu bezeich-

nenden Gelatine- und Leimlösungen in einem 100ccm-Meßkolben behandelt und die Ablesungen gemacht, nachdem keine Verschiebung der Trennungsfläche der Schichten mehr stattfand.

Die mit 13 ccm Petroleum geschüttelten Proben beanspruchten folgende Anzahl Kubikzentimeter, wobei zu berücksichtigen ist, daß außerdem etwas Substanz auf den oben bestehen bleibenden Schaum entfällt:

g in 1 l	Gelatine	Leim
10	16	16
5	16	15
2,5	16	16.

Behandlung schwach saurer oder alkalischer Lösungen derselben Gehalte lieferten sehr nahe dieselben Volumina. — Auch ein größerer Flüssigkeitsquerschnitt änderte an den Verhältnissen nichts. Es fand nämlich weder ein besseres Zusammensinken der Emulsion, noch eine schnellere Trennung der Schichten statt, wenn 500 ccm der Lösungen in einem weiten, kalibrierten Zylinder ausgeschüttelt wurden.

Das Volumen der Ausscheidung, auf 100 Volumenteile Lösung bezogen, betrug bei der Lösung von 5 g Gelatine in 1 l nach obigen Zahlen also 32, während 26 Vol.-% Kohlenwasserstoff angewendet worden waren, und der analoge Versuch an 500 ccm Lösung ergab 34 Teile Emulsion.

Zu bemerken ist endlich, daß bei diesen Versuchen in den wässerigen Schichten Trübungen verblieben, die nur sehr allmählich aufstiegen und am folgenden Tage einen weißlichen Schimmer zurückließen, sowie daß bei der Behandlung der Lösungen die Stoffe nur teilweise ausgefällt wurden. Es bleibt um so mehr von ihnen im Wasser zurück, je mehr ursprünglich in Lösung war.

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

Von Dr. F. ROCHUSSEN.

(Schluß von S. 1931.)

### Spezieller Teil.

Über die vielumstrittene Frage nach den zwischen Pinen, Kampfen, Borneol und Isoborneol herrschenden Beziehungen ist mehrfach gearbeitet worden. Die Auffassungen der einzelnen Forscher widersprechen einander zum Teil direkt, namentlich bezüglich der Natur des letztgenannten Körpers als sekundären oder tertiären Alkohol, sowie seiner Beziehungen zum Kampfen.

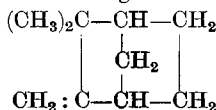
Für Pinen betont Kondakow<sup>63)</sup> die Notwendigkeit, bei seinen Umsetzungen zu differenzieren zwischen Reaktionen der Diagonalbindung (Oxydation zu Pinenglykol) und solchen der Doppelbindung, zu welchen er die Addition von  $\text{HCl}$ ,  $\text{Br}_2$ , auch die Bildung von Terpeneol durch Anlagerung und Abspaltung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rechnet. Auch sei nicht außer Acht zu lassen, daß Umlagerungen einzelner substituierender Atomkomplexe möglich seien.

Bezüglich des Kampfens gehen die Meinungen

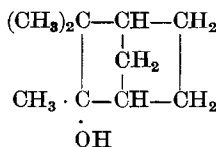
<sup>6)</sup> Nach H a g e r, Z. f. analyt. Chem. 19, 117.

<sup>63)</sup> Chem.-Ztg. 29, 1225 (1905); diese Z. 19, 200 (1906).

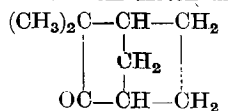
der Autoren meist dahin, daß dieser Kohlenwasserstoff mindestens ein Gemenge von 3 oder mehr Isomeren ist. Je nach der Darstellungsweise des Kampfens — aus Isoborneol durch Wasserabspaltung oder aus Pinen-HCl mit Alkalien — ist das Kampfen verschieden zusammengesetzt. Mo y c h o und Z i e n k o w s k i<sup>64</sup>) sehen im Einklang mit den von W a g n e r und seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen in dem Kampfen aus Isoborneol ein Gemenge von drei Terpenen, und S l a w i n s k i<sup>65</sup>) erhielt durch Behandlung von Kampfen mit unterchloriger Säure ein Gemisch von drei Monochloriden der Formel  $C_{10}H_{16}Cl$ , nämlich das Chlorid des Kampfens, des Cyklens und eines neuen, noch nicht näher charakterisierten Terpens. Gleichzeitig entstand bei der Reaktion außer einem Dichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$  ein Chlorhydrin  $C_{10}H_{16}ClOH$ . Aus dem Umstand, daß das letztere mit Silberacetat einen Essigester lieferte, schloß S l a w i n s k i, daß bei der Anlagerung der beiden Gruppen Cl und OH das Hydroxyl an das doppelt gebundene tertiäre C-Atom des Kampfens sich angelagert haben muß und somit dem Kampfen wie auch dem Isoborneol dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome zugrunde liegt. Mo y c h o und Z i e n k o w s k i sprechen sich, ebenso wie S l a w i n s k i, für die W a g n e r'sche Formel:



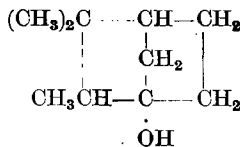
aus, mit der aber ihrer Auffassung nach die W a g n e r'sche Isoborneolformel:



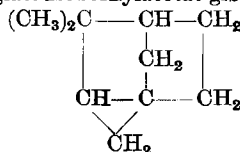
nicht harmoniert. Dieser Ausdruck ist vielmehr dem Methylkampfenilol zuzuteilen, das T s c h u g a e f f aus Kampfenilol mit  $JMgCH_3$  erhalten hat. Da letzterem Keton die Formel:



zukommt, so ist für das Isoborneol der Ausdruck zu formulieren:



und für das Cyklen, das bei der Eisessig-Schwefelsäurehydratation glatt Isobornylacetat gibt, die Formel:



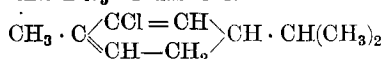
<sup>64</sup>) Liebigs Ann. **340**, 17 (1905).

<sup>65</sup>) Anz. Akad. Wiss. Krakau **7**, 491 (1905), nach Chem. Centralbl. 1906, I, 136.

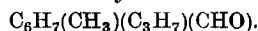
Somit entsprechen sich: Kampfen und Methylkampfenilol, Cyklen und Isoborneol. Immerhin bestehen Übergänge zwischen beiden Gruppen; so ergab die Oxydation des Methylkampfenilols Kampfer<sup>66</sup>) neben einem kampferartigen Keton vom F. 113—115°; intermediär scheint also Isoborneol entstanden zu sein. Auch geht Methylkampfenilol<sup>67</sup>) bei der Behandlung mit Brenztraubensäure erst in racemisches Kampfen, dann in Isoborneol über; es resultiert also der Kreisprozeß: Isoborneol - Kampfen - Methylkampfenilol - Kampfer-Isoborneol. Doch sind die beiden Kampfe aus den genannten beiden Alkoholen insofern verschieden, als das Mengenverhältnis der aus den Kampfen erhaltenen Oxydationsprodukte Kampfenilsäure und Kampfenkampfersäure gerade umgekehrt ist.

Während die genannten Forscher das Isoborneol als einen tertiären Alkohol ansehen, vertritt B r e d t<sup>68</sup>) im Hinblick auf die leichte Oxydierbarkeit des Alkohols zu Kampfer die ursprüngliche Auffassung von der sekundären Natur der alkoholischen Hydroxylgruppe. Er führt den Unterschied beider Isomeren auf Stereoisomerie zurück, und zwar soll in dem reaktionsfähigeren Isoborneol das Hydroxyl dem Ring bzw. den benachbarten H-Atomen zugewandt sein, so daß leicht Wasseraustritt erfolgen kann; im beständigen Borneol liegt das OH vom Ring abgewandt, außerhalb des Ringsystems. Für beide Körper schlägt er die Bezeichnungen „Endo-“ bzw. „Exoborneol“ vor.

Nachdem von W a l l a c h<sup>69</sup>) die Konstitution und die Isomerieverhältnisse des Phellandrens aufgeklärt und insbesondere das im Wasserfenchelöl enthaltene Isomere näher charakterisiert worden war, hat es nicht an Versuchen gefehlt, phellandrenartige Kohlenwasserstoffe auf synthetischem Wege darzustellen. Zu diesem Zweck gingen H a r r i e s und J o h n s o n<sup>70</sup>) von dem  $\Delta^6$ -Menthen-2-on aus, das sie mit  $PCl_5$  in das Chlorid



überführten und dann reduzierten; andererseits reduzierten sie das Oxim des genannten Ketons zum Amin und spalteten aus letzterem  $NH_3$  ab. In beiden Fällen resultierte ein dem  $\alpha$ -Phellandren sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff. Eine ähnliche Synthese suchten K o n d a k o w und S c h i n d e l m e i s e r<sup>71</sup>) zu effektuieren, indem sie Carvomenthondibromid mit alkoholischem Kali behandelten; doch war das gewonnene Gemisch von zwei Terpenen verschieden sowohl vom  $\beta$ -Phellandren wie von den Kohlenwasserstoffen von H a r r i e s und J o h n s o n. Neben  $\beta$ -Phellandren findet sich im Wasserfenchelöl Tetrahydrokuminaldehyd,



<sup>66</sup>) Berl. Berichte **38**, 2461 (1905).

<sup>67</sup>) Bouveault & Blanc, Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 93 (1905).

<sup>68</sup>) W ü l l n e r festschrift Leipzig 1905, 94; diese Z. **19**, 1731 (1906).

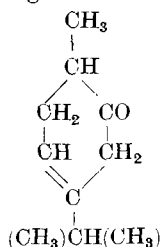
<sup>69</sup>) Liebigs Ann. **336**, 9 (1904); **340**, 1 (1905).

<sup>70</sup>) Berl. Berichte **38**, 1832 (1905).

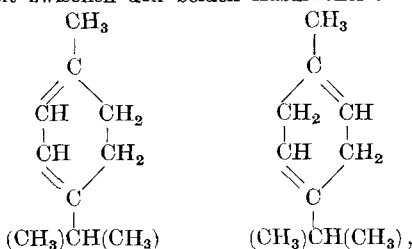
<sup>71</sup>) J. prakt. Chem. **72**, 148 (1905); diese Z. **19**, 200<sub>1</sub> (1906).

Zur Entscheidung der Frage, ob der Aldehyd seine Entstehung einer Oxydation des Terpens verdankt, oxydierte Wallach<sup>72)</sup> das Terpen bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Sauerstoff. Es entstand nicht das erwartete Glykol des  $\beta$ -Phellandrens, aus dem genannter Aldehyd sich hätte bilden können, sondern nur eine geringe Menge von Isopropylhexen-2-on, wie durch dessen Oxydation zu  $\beta$ -Isopropyladipinsäure bewiesen wurde.  $\alpha$ -Phellandren, das Wallach<sup>73)</sup> ferner im Öl von Schinus melle auffand, liefert bei dieser Oxydationsmethode nur sehr geringe Mengen ketonartiger Substanzen.

Auch bei einem weiteren Terpen, dem im Kardamomenöl vorkommenden Terpinen, sind Versuche zur Konstitutionsbestimmung von Erfolg begleitet gewesen. Amenomiya<sup>74)</sup> erhielt aus dem Terpinennitrosit mit  $\text{HNO}_3$  ein Nitronitrosit, das bei der Reduktion mit Zink in alkoholischer Lösung das Oxim des Carvenons gab. Da für letzteres die Formel



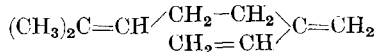
festgelegt ist, so ergibt sich für Terpinen die Möglichkeit zwischen den beiden Ausdrücken:



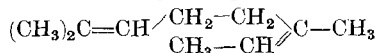
von denen Amenomiya letztere, schon von v. Baeyer aufgestellte Formel bevorzugt.

Wenig studiert ist bisher das Kapitel der sogenannten olefinischen Terpene, der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  mit offener Kette und demgemäß 3 Doppelbindungen, als deren einzige, näher erforschte Vertreter Myrcen und Ocimen anzusehen sind. Beide Körper sind von Enklaar<sup>75)</sup> näher untersucht worden; er fand, daß beide bei der Reduktion dasselbe Dihydroterpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  gaben, und auf Grund der Thieleschen Lehre von den sogenannten konjugierten Doppelbindungen formulierte er folgende Ausdrücke für die beiden Olefinterpene.

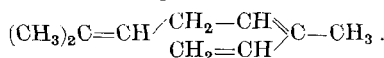
Myrcen:



Dihydroterpen:



Ocimen:



Im Gegensatz zu den bisherigen Auffassungen stellte Enklaar weiter fest, daß bei der Hydratation beider Terpene nicht Linalool, sondern zwei verschiedene, dem Linalool allerdings sehr ähnliche Alkohole, Myrcenol und Ocimenol auftreten.

Zur Unterscheidung zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen geben Sabatier und Senderens<sup>76)</sup> folgendes katalytische Oxydationsverfahren an: sie leiten die Dämpfe des Alkohols über Cu-Pulver, das auf  $300^\circ$  erhitzt ist. Primäre Alkohole liefern hierbei Aldehyde, sekundäre Ketone, tertiäre geben Kohlenwasserstoffe; die Produkte lassen sich durch ihr Verhalten zu fuchsin-schweifiger Säure, zu Semicarbazid oder zu Brom differenzieren. Den direkten Ersatz eines alkoholischen Hydroxyls durch Wasserstoff beobachtete Klages<sup>77)</sup> beim Zimtalcohol, der mit Natrium und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  sich in Phenylpropylen überführen ließ. Diese eigenartige Reduktion ist an die Gegenwart der Doppelbindung gebunden, da Phenyläthyl- und -propylalkohol die Reaktion nicht gaben. Auch beeinflusst die ungesättigte Natur des Benzolringes die Reduktionsfähigkeit eines näher an dem Ring stehenden Hydroxyls, da aus Benzylalkohol nach dieser Methode Toluol dargestellt werden konnte.

An neuen alkoholischen Bestandteilen ätherischer Öle wurden, wie schon berichtet, die folgenden aufgefunden: Im Myrtenölnachlauf von v. Sodén und Elze<sup>78)</sup> ein Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , Myrtenol; von denselben im Birkenknospenöl ein Sesquiterpenalkohol  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ , Betulol; beide wurden durch das saure Phtalat herausgearbeitet. Wallach<sup>79)</sup> fand im Nachlauf des Öls von Eucalyptus Globulus einen, dem synthetischen Pinocarveol sehr ähnlichen linksdrehenden Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  vom  $K_p_{12} \ 92^\circ$ .

Schimmel & Co.<sup>81)</sup> gaben eine ausführliche Mitteilung über ihre Untersuchung des Gingergrasöls und seines Hauptbestandteils Gingerol oder Dihydrocuminalkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Bisher blieben ihre Bemühungen, von diesem Körper ein festes Derivat zu erhalten, ohne Erfolg; sie charakterisierten den Alkohol daher einerseits durch das Semioxamazon des zugehörigen Aldehyds vom F.  $228^\circ$ , andererseits reduzierten sie das Gingerol zum Tetrahydrocuminalkohol, der ein festes Phenylurethan vom F.  $86^\circ$  gab; auch stellten sie die zugehörige Dihydrocuminensäure, F.  $130-131^\circ$ , dar. Versuche, die Lage der beiden Doppelbindungen zu bestimmen und die Beziehungen zu der von v. Baeyer und Villiger aus Nopinsäure erhaltenen Dihydrocuminensäure klarzulegen, führten einstweilen zu keinem Erfolg.

<sup>76)</sup> Bull. Soc. chim. Paris (3) **33**, 263 (1905).

<sup>77)</sup> Vortrag Heidelberg 18./11. 1905; diese Z. **18**, 1978 (1905).

<sup>78)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 1031 (1905). Diese Z. **19**, 200 (1906).

<sup>79)</sup> Berl. Berichte **38**, 1636 (1905); diese Z. **18**, 1959 (1905).

<sup>80)</sup> Nachr. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1905, Heft 1, 3.

<sup>81)</sup> J. prakt. Chem. **71**, 459 (1905).

<sup>72)</sup> Liebigs Ann. **343**, 28 (1905).

<sup>73)</sup> Nachr. Königl. Gesellsch. Wiss. Göttingen 1905, Heft 1, 2.

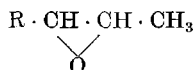
<sup>74)</sup> Berl. Berichte **38**, 2020, 2730 (1905).

<sup>75)</sup> Inaug.-Diss., Utrecht 1905.

Kondakow<sup>82)</sup> stellte in weiterer Verfolgung der Derivate des l-Menthols das bisher unbekannte d-Menthol aus dem l-Menthon des Öls von *Barosma serratifolia* dar und knüpfte daran Erörterungen allgemeiner Art über die Isomerie der Menthole und der oben beschriebenen Carvacro- und Thymomenthole.

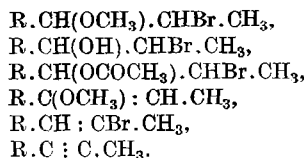
Über das Vorkommen der verschiedenen Formen des Terpinols in ätherischen Ölen gibt eine Zusammenstellung von Schimmel & Co.<sup>83)</sup> Auskunft.

Zahlreiche Veröffentlichungen liegen vor über die als Bestandteile vieler Öle sehr wichtigen ungesättigten Phenoläther, die teils mit Allylseitenkette  $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ , teils als Propenylderivate mit der Gruppe  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  vorkommen. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der letzteren gaben Hell und Hofmann<sup>84)</sup> sowie Mameli<sup>85)</sup> an; sie gingen von aromatischen Aldehyden  $\text{R}\cdot\text{CHO}$  aus, die sie mit Äthylmagnesiumjodid umsetzten. Vermeidet man bei der Zerlegung der entstehenden Mg-Doppelverbindung sorgfältig jeden Überschuß an Säure, so gelingt es, als Zwischenprodukte die sekundären Alkohole  $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  zu isolieren; andernfalls entstehen schon bei deren Destillation die ungesättigten Derivate  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . Nach dieser Methode ließen sich darstellen: aus Anisaldehyd Anethol, aus Piperonal Isosafrol, aus Methoxysalicylaldehyd Orthoanethol bzw. die entsprechenden Carbinole. Aus den Propenyläthern entstehen bekanntlich durch Anlagerung von Brom an die Doppelbindung die sehr reaktionsfähigen Dibromide  $\text{R}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , die Hoering einem erneuten erschöpfenden Studium<sup>86)</sup> unterzog. Er fand eine früher gemachte Einzelbeobachtung bestätigt, daß nämlich beim Behandeln von Anetholdibromid mit  $\text{HNO}_3$  das  $\alpha$ -ständige Br-Atom der Seitenkette in den Benzolring eintritt unter Bildung eines Ketons  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}\cdot(\text{OCH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3)$ ; nimmt man die Reaktion in Eisessiglösung vor, so tritt eine Nitrogruppe in den Kern, während das  $\alpha$ -ständige Bromatom durch Acetoxy ersetzt wird. Aus diesen  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -bromverbindungen spaltet alkoholisches Kali leicht beide Substituenten ab unter Bildung neuer Oxyde der allgemeinen Form



Diese Körper sind als substituierte Äthylenoxyde sehr reaktionsfähig; sie lagern leicht  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. a. an unter Bildung von Verbindungen der Form  $\text{R}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOCOCH}_3\text{CH}_3$  usw. Beim Erhitzen lagern sich die Oxyde um zu  $\beta$ -Ketonen  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Da die isomeren  $\alpha$ -Ketone aus den Dibromiden durch Umsetzung mit Natriumalkoholat darstellbar sind, so hat man es in der Hand, ob man aus demselben Ausgangsmaterial zu den  $\alpha$ - oder den  $\beta$ -Ketonen gelangen

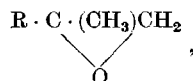
will. Durch Anhäufung von Halogengruppen in dem aromatischen Kern wird die Austauschbarkeit des  $\alpha$ - wie auch des Bromatoms erschwert. Im allgemeinen konnten aus den Dibromiden dargestellt werden die Derivate:



Zu diesen Derivaten gesellt sich das Glykol  $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$ , das Godefroy und Varenne<sup>87)</sup> aus Anetholdibromid durch Umsetzung mit alkoholischem Kali in der Kälte erhielten; auch hier wurde die von Hoering bei einigen Dibromiden beobachtete Ungleichwertigkeit der beiden gleichen Substituenten beobachtet, indem sich das  $\alpha$ -ständige Hydroxyl leichter als das  $\beta$ -ständige acetylieren ließ.

Von Schimmel & Co.<sup>88)</sup> wurde gefunden, daß beim Isosafrol die Seitenkette bei der Behandlung mit gasförmiger  $\text{HCl}$  und nachheriger Umsetzung mit Na-Alkoholaten die entsprechenden Alkohole anzulagern vermag; es entstehen augenscheinlich Verbindungen der Form  $\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3 + \text{R}\cdot\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), die auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt übergehen. Auch gegen Alkalien sind sie beständig; mit Säuren werden sie in die Komponenten gespalten.

Isomer mit den beschriebenen Allyl- und Propenyläthern sind die pseudoallylsubstituierten Verbindungen der Form  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ , die Béhal und Tiffeneau<sup>89)</sup> näher untersucht haben. Bei der Reduktion ( $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) gehen sie in Isopropylderivate über; mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, verlieren sie  $\text{CO}_2$  und geben Methylketone  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Mit  $\text{JOH}$  liefern sie Jodhydrine, die mit Kalipulver behandelt  $\text{HJ}$  verlieren unter Bildung von Oxyden



die durch Umlagerung in substituierte Hydratropaldehyde  $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$  übergehen. Spaltet man jedoch das  $\text{HJ}$  mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{HgO}$  ab, so tritt eine merkwürdige Wanderung einer Kohlenstoffbindung ein, wobei eine unverzweigte Seitenkette entsteht:  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{J} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , also die oben von Hoering erhaltenen  $\beta$ -Ketone.

Zur Synthese von Aldehyden ging Houben<sup>90)</sup> aus von den Organo-Mg-Halogeniden, die er in ätherischer Lösung mit wasserfreier Ameisensäure oder deren trockenen Salzen, insbesondere deren Cu-Salz, umsetzte. Aus Benzylchlorid und der freien Säure erhielt er 30% Phenylacetaldehyd neben Toluol, Dibenzyl und Dibenzylcarbinol. Die bekannte Methode von Leuckart zur Darstellung von Basen aus Aldehyden und Ketonen

<sup>82)</sup> J. prakt. Chem. **72**, 185 (1905); diese Z. **19**, 200 (1906).

<sup>83)</sup> Oktoberbericht 1905, 124.

<sup>84)</sup> Berl. Berichte **37**, 4188 (1904); **38**, 1676 (1905).

<sup>85)</sup> Atti R. Acc. Linc. **13**, II, 315 (1904).

<sup>86)</sup> Berl. Berichte **38**, 2296, 3458, 3464, 3477 (1905).

<sup>87)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 591 (1905).

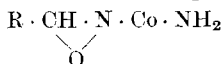
<sup>88)</sup> Aprilbericht 1905, 45.

<sup>89)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 596 (1905).

<sup>90)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

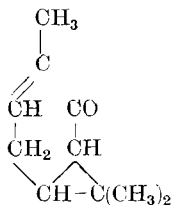
durch Erhitzen mit Ammoniumformiat verbesserte Wallach<sup>91)</sup> auf Grund theoretischer Überlegungen insofern, als er zur Vermeidung der Bildung der schwer spaltbaren Formylverbindungen der Basen freie Säuren (Ameisen-, Essigsäure) zusetzte; auch konnte die Reaktionstemperatur niedriger gehalten werden. In den meisten Fällen entstanden die freien Basen, nur selten die Formyl-derivate. Die von Wallach gegebene Deutung der Reaktion gestattete die Anwendung substituierter Amine, mit welchen er primäre und tertiäre Basen erhielt. Wallach erklärte sich den Reaktionsvorgang so, daß primär aus Aldehyd und Base ein hydroxylierter Körper entsteht, der durch die Ameisensäure reduziert wird:  $R \cdot CHO + NH_2R_1 \rightarrow R \cdot CH(OH) \cdot NHR_1 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot NHR_1$ . Das Anwendungsgebiet der Reaktion ist, wie der experimentelle Teil der Arbeit beweist, groß und umfaßt aliphatische, alicyclische und aromatische Aldehyde, Ketone und Basen.

Zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen dienen vorzugsweise ihre Semicarbazone, zu deren Darstellung Bouveault und Locquin<sup>92)</sup> nicht, wie üblich, das Chlorhydrat, sondern die besser reagierende freie Base (F. 96°) anwenden. Als Differentialreaktion für Aldehyde allein gegenüber den Ketonen empfiehlt Condché ihre Kondensation mit Hydroxylharnstoff,  $NHOH:CO \cdot NH_2$ , welche Körper der Formel

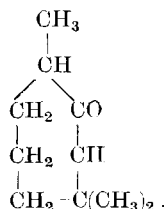


ergibt; letztere sind mehr oder weniger hochschmelzende kristallisierte Verbindungen, die beim Erwärmen mit Säuren wieder in die Aldehyde  $R \cdot CHO$  und Oxyharnstoff zerfallen.

Für das Eucarvon, das aus dem Carvon des Kümmelöls durch  $HBr$ -Anlagerung und Wiederabspaltung darstellbare Isomere, hatte v. Baeyer den Ausdruck aufgestellt:

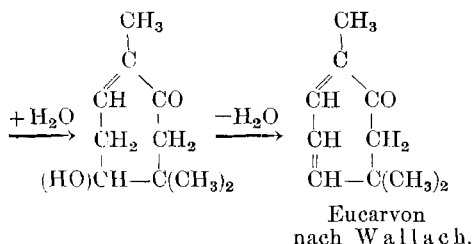
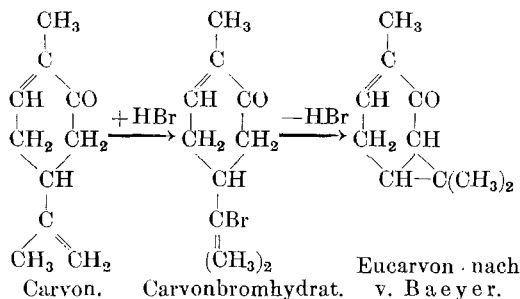


auf Grund der durch die Oxydation festgelegten Formel des tetrahydrierten Eucarvons:

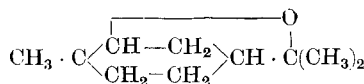


Demgegenüber nimmt Wallach auch für das Eucarvon selbst die Formel eines Siebenerings an, da die von ihm nachgewiesene Bildung einer Oxymethylenverbindung die Anwesenheit einer  $CH_2 \cdot CO$ -Gruppe erfordert, ferner Eucarvon durch

direkte Reduktion mit Na und Alkohol oder wässrigem Äther in Di- und Tetrahydroeucarvon überging. Den Übergang vom Carvon zum Eucarvon denkt sich Wallach wie folgt:

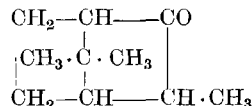


Bemerkenswert ist, daß die Brechung des Eucarvons für die eines dreifach ungesättigten Alkohols stimmt; ähnliches ist bekanntlich auch beim Carvon der Fall. Behandelt man Carvon mit verd.  $H_2SO_4$  in der Kälte, so lagert sich, wie übereinstimmende Mitteilungen von Samel<sup>93)</sup> und von Rupe und Schlochoff<sup>94)</sup> dartun, an die Doppelbindung der Seitenkette  $H_2O$  an unter Bildung eines Oxydihydrocarvons oder Carvonhydrats. Durch Reduktion entstand ein gesättigtes Glykol, das v. Baeyersche Dihydrocarveolglykol; durch Wasserentziehung (Kochen mit 25%iger  $H_2SO_4$ ) ging das Hydrat in das Oxyd Dihydropinol



über.

Für das Fenchon hatte Wallach im Hinblick auf den Übergang in m-Cymol vor Jahren die Formel



aufgestellt, die mit der Bredtschen Kampferformel Ähnlichkeit hat. Gegen diesen Ausdruck erhebt Semmler<sup>95)</sup> Bedenken, als er sich den Übergang sekundärer Fenchylchloride in tertiäre und weiterhin in semicyclische Fenchene nach Wallach nicht erklären konnte. Auch entstanden bei der Oxydation des Fenchons in alkalischer und neutraler Lösung, bei denen erfahrungsgemäß eine Umlagerung unwahrscheinlich ist, Isokampforonsäure und Dimethyltricarballdisäure, nicht aber gemäß der Wallachschen Formel die Ketonsäure.

<sup>93)</sup> Inaug.-Diss., Heidelberg 1905.

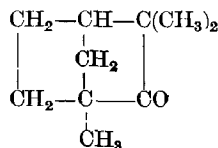
<sup>94)</sup> Berl. Berichte 38, 1719 (1905).

<sup>95)</sup> Chem.-Ztg. 29, 1313 (1905).

<sup>91)</sup> Liebigs Ann. 343, 54 (1905).

<sup>92)</sup> Bull. Soc. chim. Paris (3) 33, 162 (1905).

Mit Rücksicht auf den Oxydationsverlauf erteilt Semmler dem Fenchon den Ausdruck:



mit dem auch die physikalischen Eigenschaften des Fenchons und seiner Verwandten Kampfer, Kampfenilol und Fenchokampforon in gutem Einklang stehen.

Bezüglich der ätherischen Öle, ihrer Prüfung und des Nachweises ihrer Verfälschungen muß ich mich auf die wichtigeren Arbeiten beschränken und im übrigen auf die laufenden Referate dieser Zeitschrift (19, 200—202 [1906]) verweisen.

Bei der erheblichen Preissteigerung des Terpentins wendet sich das Interesse in vermehrtem Maße den Ersatzmitteln zu. Gegen deren Gebrauch würden keine Bedenken zu erheben sein, wenn ihre Verwendung nur zu technischen Zwecken erfolgt; für pharmazeutischen Gebrauch sind sie auszuschalten, und um Täuschungen zu vermeiden sollte man derartigen Produkten den Namen „russisches, polnisches Terpentinöl“ besser gar nicht geben, sondern sie mit der richtigen Bezeichnung Kienöl belegen. Aufklärend auf diesem Gebiet wirkt Herzfeld, ferner Utz, dem wir eine Reihe Arbeiten<sup>96)</sup> über die an reines Terpentinöl zu stellenden Anforderungen verdanken und der sich über die durch trockene Destillation wie durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf gewonnenen Öle eingehend ausgesprochen hat. Als brauchbarste Probe zum Nachweis einer sonst nicht nachzuweisenden Verfälschung des Terpentins mit Kienöl ist die von Herzfeld angegebene Prüfung mit wässriger  $\text{SO}_2$  anzusehen; Kienölzusatz verrät sich durch Gelbgrünfärbung der geschüttelten Mischung. Fremde Zusätze, wie Benzin, Benzol, Mineralöle usw. werden ebenfalls nach Herzfeld durch Schütteln mit konzentrierter, dann mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erkannt, die das Terpentinöl verharzen, die Zusätze aber zum größten Teil unangegriffen lassen. Ganz entsäuertes trockenes Terpentinöl ändert, wie schon lange bekannt ist, bei der Destillation seine Drehung nicht. Feuchtes, sauer reagierendes Öl liefert dagegen nach Raby<sup>97)</sup> Fraktionen, deren Drehungsvermögen bei einer ursprünglichen Rotation von 35—37° auf 27—28° gesunken war. Nach 4 monatigem Stehen war die Drehung wieder normal geworden, und bei Zusatz von Olivenöl trat diese Drehungserhöhung sofort ein. Auf die Gründe dieser Erscheinung läßt sich der Autor nicht weiter ein; vermutlich spielen Esterbildung oder Verharzung dabei eine Rolle.

Von den zahlreichen Eukalyptusölen erfreut sich besonders das Öl von Eucalyptus Globulus besonderen Rufes. Neuerdings scheint es, als ob an Stelle dieses zu offizinellern Gebrauch bevorzugten Öls andere Ölsorten untergeschoben würden, we-

nigstens behauptet Collins<sup>98)</sup>, daß kaum  $1/40$ stel des in London gehandelten Eukalyptusöls wirklich Globulusöl sei; den billigeren Ölen von E. oleosa und E. dumosa käme derselbe therapeutische Wert zu wie jenem. Für medizinische Zwecke empfehlen Umney und Bennett<sup>99)</sup> das Öl von E. polybractea, das 77—78% Cineol enthalten soll; wahrscheinlich haben sie aber, wie Holmes<sup>100)</sup> meinte, nur ein gut rektifiziertes Öl in Händen gehabt, denn nach Baker enthält das Polybracteaöl nur 57% Cineol. Eine Zusammenstellung der den noch nicht näher untersuchten pfefferminzigen Bestandteil Piperiton enthaltenden Eukalyptusöle gibt das British Imperial Institute<sup>101)</sup>.

Während die frischen Zweigspitzen des Sadebaums (Juniperus Sabina) bei der Destillation 4—5% Öl geben, erhielt Ziegelmann<sup>102)</sup> aus den offizinellen trockenen Spitzen nur 0,057%, und zwar hatte sich nur etwa der vierte Teil davon als Öl abgeschieden, der Rest mußte aus dem Destillationswasser extrahiert werden. Der Verlust erklärte sich durch Verharzung und wohl auch durch Verflüchtigung des Öls, denn bei der Ätherextraktion der getrockneten Spitzen erhielt er über 10% eines weichen Harzes. Ferner untersuchte Ziegelmann<sup>103)</sup> die Bedingungen, unter denen aus Birkenrinde und aus Wintergrün die beste Ausbeute an Öl (Methylsalicylat) erhalten wird, das, wie bekannt, erst durch ein Ferment aus dem Glykosid freigemacht werden muß. Als Vorbehandlung genügte eine 12 stündige Mazeration bei gewöhnlicher Temperatur.

Die neuerdings auch für Lemongrasöl geforderten hohen Preise haben, wie Wright<sup>104)</sup> in einem Vortrag darlegte, dazu geführt, daß man auf Ceylon sich mit der Kultur des Lemongrases näher befaßte, um so eher, da in den höher gelegenen Zentralprovinzen man nach 3 jährigen Anbauversuchen die nämlichen Ölausbeuten erzielte wie in den niedrigeren südlichen Lagen. Auch in Deutsch-Ostafrika<sup>105)</sup> hat man sich mit dem Anbau vom Andropogon Citratus befaßt, doch war das Öl infolge der häufig beobachteten Schwerlöslichkeit in Alkohol nicht vollwertig. Neuerdings kommt als Quelle für Citral das Öl von Backhousia citriodora<sup>106)</sup> aus Queensland in den Handel<sup>107)</sup>, das qualitativ und quantitativ (Citralgehalt über 93%) den Anforderungen entsprechen dürfte.

Den charakteristischen Geruchsträger des Patchuliöls hat man noch nicht isolieren können. Von den beiden von Schimmel & Co.<sup>108)</sup> darin aufgefundenen Basen gab die höher siedende vom Kp. 135—140° (3—4 mm Druck) ein festes Chlorhydrat, F. 148°, sowie ein Chloroplatinat; aus den Analysenzahlen berechnet sich die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$ . Daß das Öl mit dem Lagern an Feinheit des Aromas

<sup>98)</sup> Chemist and Druggist 67, 103 (1905).

<sup>99)</sup> Pharmaceutical J. 75, 143 (1905).

<sup>100)</sup> Pharmaceutical J. 75, 211 (1905).

<sup>101)</sup> Bl. Imp. Inst. 3, 4 (1905).

<sup>102)</sup> Pharm. Review 23, 22 (1905).

<sup>103)</sup> Pharm. Review 23, 83 (1905).

<sup>104)</sup> Chemist and Druggist 67, 17 (1905).

<sup>105)</sup> Schimmel & Co., Aprilbericht 1905, 85.

<sup>106)</sup> Bull. Imp. Inst. 3, 11 (1905).

<sup>107)</sup> Schimmel & Co., Oktoberbericht 1905, 41.

<sup>108)</sup> Aprilbericht 1905, 62.

<sup>96)</sup> Chem. Revue 11, 154 (1904); 12, 71, 99 (1905); Pharm. Centralh. 46, 681 (1905). Vergl. diese Z. 18, 1959 (1905).

<sup>97)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 10, 146 (1905), nach Chem. Centralbl. 1906, I, 1471.

und auch an Löslichkeit zunimmt, stellte R o d i é <sup>109)</sup> fest.

Die zwischen dem Estergehalt und dessen Geruchswert bestehenden Beziehungen haben nach Beobachtungen von Schimmel & Co. <sup>110)</sup> eine Stütze in ihrem Sinn erfahren, insofern es ihnen gelang, durch sorgfältige Destillation von hochwachsendem süd-französischen Lavendelkraut ein qualitativ hochstehendes Öl mit einem Estergehalt von 47–52% darzustellen.

Bekanntlich bilden die ätherischen Öle dank ihrer mannigfachen Heilwirkung und ihren Eigenschaften als Geruchs- und Geschmackskorrigenzen einen wichtigen Bestandteil des Arzneischatzes. Es sei deshalb auf die neu erschienenen oder demnächst in Kraft tretenden Arzneibücher der Vereinigten Staaten, der Niederlande, von Österreich und von Spanien hingewiesen. Bezüglich des erstgenannten ist zu bemerken, daß auch die Bestimmung der optischen Drehung zur Charakterisierung der Öle dient, ferner, daß die spezifischen Gewichte bei 25° bestimmt und auf die Dichte des Wassers bei derselben Temperatur bezogen sind, wohl mit Rücksicht auf das wärmere Klima des Landes.

An neuen Destillaten verzeichnen die Berichte der Firmen Schimmel & Co. und H. H ä n s e l u. A. folgende: Kampferblätteröl und Blätteröl von Cupressus Lambertiana, beide von der Riviera stammend; eine Reihe Öle aus Deutsch-Ostafrika, wie Lemongras- und Vetiveröl; sodann Hollunderblüten- und Kiefernspitzenöl, ferner eine Anzahl von Terpenen, Öle, wie Citronell-, Edeltannen-, Lemongras-, Limett- und Myrtenöl.

Zum Schluß sei hingewiesen auf eine Veröffentlichung H o o p e r s <sup>111)</sup>: „Über die Wohlgerüche bei den Moguls“, die nicht nur speziell fachliches, sondern allgemein kulturhistorisches Interesse beanspruchen dürfte. Der bekannte Botaniker gibt an der Hand der „Ain-i-Akbari“, der Annalen des Kaisers Akbar, die sein persischer Geschichtsschreiber A b u l F a z l gegen Ende des 16. Jahrhunderts niederschrieb, eine Aufstellung von dem, was der damaligen Zeit über Wohlgerüche und deren Gewinnung bekannt war. Neben manchem Treffenden und von der heutigen Wissenschaft als richtig Erkannten läuft begreiflicherweise viel der blühenden orientalischen Phantasie des Historiographen Entsprechungen unter. Besonders hoch im Wert standen Ambra, Borneokampfer und Zibet, von denen verschiedene Qualitäten und auch Verfälschungen bekannt waren; von destillierten Ölen war in Verwendung oder wenigstens bekannt nur Rosenöl; im Übrigen gewann man wohlriechende Öle durch Eintauchen der Blätter, Blüten, Hölzer usw. in fettes Öl.

Die Bibliographie über Terpene und ätherische Öle hat durch folgende Werke eine willkommene Bereicherung erfahren: den „Index Phytochemicus“ von R i t s e m a und S a c k <sup>112)</sup>, eine tabellarische Zusammenstellung aller bekannten im Pflanzenreich vorkommenden Körper mit Angabe ihrer Formel, ihrer prozentischen Zusammensetzung,

ihres Schmelz- und Siedepunktes, und geordnet nach steigendem Kohlenstoffgehalt. S e m m l e r gibt ein ausführliches, die neueren Forschungen berücksichtigendes Handbuch <sup>113)</sup>: „Die ätherischen Öle, nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung“, heraus, von dem bisher ein starker Band und mehrere Lieferungen des zweiten Bandes erschienen sind. Sehr eingehend behandelt A s c h a n <sup>114)</sup> die Terpene in seiner „Chemie der alicyclischen Verbindungen“, die alle bisher bekannten hydroaromatischen Körper, vom Trimethylen bis zum vollständig gesättigten Picen behandelt und die Terpene und deren Abkömmlinge, als die wichtigsten Vertreter der hydroaromatischen Reihe, besonders eingehend berücksichtigt.

## Die Handhabung des deutschen Patentgesetzes.

Von Patentanwalt GEORG NEUMANN-Berlin.

(Eingeg. d. 12./10. 1906.)

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. R i e d l e r äußerte in seinem Vortrage „Über Dampfturbinen“ <sup>1)</sup> bei der Feier des fünfzigjährigen Stiftungsfestes des Vereins deutscher Ingenieure am 12./6. 1906, daß u. a. durch die Handhabung des Patentgesetzes die Industrie an der Darbringung der großen Opfer gehindert wird, deren es bedarf, um die Dampfturbine zu einer allen Anforderungen entsprechenden Schiffsturbine zu entwickeln. Aus solcher Handhabung folge, daß „unter Mitwirkung von Fachleuten, die die schaffende Praxis nicht kennen, die immer mit den Augen der Gegenwart lesen und den Stand der Technik und die Erkenntnis früherer Zeit nicht genügend berücksichtigen, allerlei Analogien für hinreichend erklärt werden, um das ‚Vorbeantsein‘ von Neuerungen nachzuweisen. So ist der Verlauf gewöhnlich der, daß schon im Vorprüfungsverfahren der Anspruch eingeschränkt wird auf bauliche Anordnungen ohne allgemeinen Wert. Ist die Sache von Bedeutung, dann kommen unvermeidlich die Einsprüche, und dann wird wieder eingeschränkt, bei Beschwerden und bei etwaigen Nichtigkeitsklagen ist nochmals Gelegenheit dazu. Solche Handhabung ist dem Nachahmer sehr dienlich, der seiner Sache durch ein wertloses Patent einen Namen geben kann, für den ‚Bahnbrecher‘ ist sie lähmend und um so nachteiliger, als jede höhere Instanz im Anmelde- und Beschwerdeverfahren fehlt und alles innerhalb des Patentamtes bleibt. Die deutschen Patente für Turbinen sind fast wertlos. Die gewaltige Entwicklung der Turbinen ist bei uns ohne Stütze durch Patente nur durch hervorragende Ingenieurarbeit und geschäftliche Tüchtigkeit geschaffen worden“.

In der Angabe Riedlers, das Patentgesetz erfahre eine Handhabung, die dazu führt, daß auf Grund von „allerhand Analogien“ das „Vorbeantsein“

<sup>109)</sup> Rev. chim. pure et appl. 8, 57 (1905).

<sup>110)</sup> Oktoberbericht 1905, 38.

<sup>111)</sup> Calcutta Review, Oktober 1904.

<sup>112)</sup> Amsterdam 1905.

<sup>113)</sup> Leipzig 1905—1906.

<sup>114)</sup> Braunschweig 1905.

<sup>1)</sup> Z. Ver. d. Ing. 1906 Nr. 32, 1265 u. f.