

im Becherglase nicht viel leichter haben, und es wird, wie mir scheint, auch dann noch stets eine ganz bedeutende Zeitersparnis zu verzeichnen sein, wenn wirklich das Ausspülen einige wenige Minuten — aber auch nicht mehr — beanspruchen sollte. Denn auch der Trichter ist in seinen einzelnen Teilen genau so zugänglich wie ein Erlenmeyer.

Man kann auch — und das ist ebenso sehr ein Vorzug — die Reaktion direkt im Trichter einwirken lassen, allerdings beiden wenigen Fällungen nicht, die man nachher noch längere Zeit sieden lassen muß.

Wenn man ferner genötigt ist, in der Wärme zu filtrieren, so läßt sich ebenfalls kein bequemerer Hilfsmittel denken, als wenn man den Apparat in einen Heißwassertrichter steckt, und man hat hier wie überhaupt den Vorteil, daß die Analysenflüssigkeit mit der Luft wenig in Berührung kommt und daß das Filter stets bis zum Rande gefüllt ist. Fig. 3 zeigt eine derartige Kombination.

Es ist hier ein „Filtriertrichter“ abgebildet, der in einem Erhitzer über einem mehrfachen quantitativen, kleinen Filter aufgehängt ist.

Als Neuerung sei hierbei gleichzeitig noch ein **3. Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen** erwähnt, den Fig. 4 noch einmal zeigt.

Er besteht aus einem Erlenmeyer, den man mit destilliertem Wasser füllt und einer Röhre, die

unten mit einem Loch und zweckmäßig auch noch mit einem Hahn versehen ist. Die Wirkungsweise ist die bekannte, und da er so überaus einfach ist, dürfte sich ihn jeder ohne viel Mühe zu desto größerem Nutzen selber herstellen können.

Erklärung.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 19./6. 1907.)

Die in Nr. 21 d. Zschr. S. 890 gemachten Feststellungen Herrn Raschigs über die Geschichte der Sulfonitronsäure erledigen sich von selbst, wenn man in den, aus meinem gegen einen Dritten gerichteten Aufsätze entnommenen, Satz das Wörtchen: „auch“ einschiebt, also liest: „dieser auch von uns nachgewiesenen Zwischenstufe usw.“ Ich kann mir nichts anderes denken, als das jeder Unbefangene, der unserer Kontroverse gefolgt ist, meine damalige Äußerung ohnehin so aufgefaßt hat. Hiermit sehe ich diesen Gegenstand als für mich erledigt an.

Zürich, 26. Mai 1907.

Referate.

II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

A. Birckenstock. Der Einfluß der Destillationszeit und der Hybridation auf die Zusammensetzung einiger ätherischer Öle. (Moniteur scientifique Quesneville Mai 1906, 352.)

Viele ätherische Öle zeigen in ihren physikalischen und chemischen Konstanten derartige Schwankungen, daß dem analytischen Chemiker die Entscheidung über Reinheit oder Verfälschung oft große Schwierigkeiten macht. Die mangelnde Übereinstimmung der Öle liegt einerseits an den verschiedenen Gewinnungsmethoden, andererseits an den noch verhältnismäßig wenig studierten Einflüssen von Jahreszeit, Klima, Vorkommen und dgl. So neigen besonders die Labiaten stark zur Hybridation, die ebenfalls von Einfluß auf die Zusammensetzung des Öls ist.

Einfluß der Destillationszeit beim Rautenöl. Französisches Rautenöl, das zum größten Teil aus Methylnonylketon besteht, wird bei $+10^{\circ}$ fest, während algerisches Öl, das fast nur Methylheptylketon enthält, erst bei -15 bis -16° erstarrt. Die botanische Untersuchung ergab völlige Identität beider Pflanzen. Ein in drei verschiedenen Wachstumsstadien in Algerien unternommener Destillationsversuch zeigte, daß das im Frühjahr und Sommer gewonnene Öl, wie gewöhnlich, erst bei -11° fest wurde, während aber das im Herbst destillierte Öl, genau wie das französische, bei $+9,7^{\circ}$ erstarrte.

Einfluß der Destillationszeit

beim Rosmarinöl. Allgemein wird als Kriterium der Reinheit diese Öles die Rechtsdrehung der ersten 10% des fraktionierten Öls angesehen. Wie der Verf. nachweisen konnte, kommen auch unverfälschte Rosmarinöle vor, die eine sonst auf eine Verfälschung mit französischem Terpentinsel deutende Linksdrehung der ersten 10% aufweisen. Im Frühjahr destilliertes Kraut von Hérault war in 80%igem Alkohol nur im Verhältnis von 1:6 löslich; die Drehung war $+6^{\circ}32'$, die der ersten 10% $-4^{\circ}10'$, auch die nachfolgenden beiden Fraktionen von je 16% waren linksdrehend. Das im Sommer gewonnene Öl war schon im selben Teil 80%igen Alkohols löslich, drehte $+8^{\circ}17'$, Drehung der ersten 10% $-0^{\circ}28'$, dagegen drehten die nachfolgenden beiden 16% schon rechts. Im Spätherbst destilliertes Öl drehte $+11^{\circ}0'$, die ersten 10% $+1^{\circ}58'$. Ein Frühjahrsöl aus Cannes, das $-0^{\circ}57'$ drehte, lieferte bei Herausfraktionierung der 10% ein Destillat von der Drehung $-13^{\circ}38'$. Spanisches Öl zeigte das entgegengesetzte Verhalten; Frühjahrsöl hatte $+9^{\circ}47'$, die ersten 10% $+14^{\circ}29'$ ähnlich drehten die späteren Anteile; Herbstöl drehte bedeutend schwächer rechts, $+3^{\circ}12'$, und nach der Fraktionierung $+3^{\circ}30'$ bzw. $+3^{\circ}29'$ und $3^{\circ}15'$. (Vgl. über die Drehung des Rosmarinöls Parry und Bennett (Chemist and Druggist 68, 671 [1906], vgl. das folgende Ref.).

Einfluß der Hybridation auf Lavendel- und Spiköl. Die bisher fast allgemein angenommene Auffassung, daß ein reines Lavendelöl mindestens 30% Linalylacetat enthalten soll und bei niedrigem Estergehalt nicht fast inaktiv

oder gar linksdrehend sein darf, bedarf insofern der Berichtigung, als die in den französischen und italienischen Grenzalpen gewonnenen Öle meist nur 20–30% Ester enthalten und zwischen -8 bis -9° haben. Ihr Aroma ist sehr fein, doch fehlt es ihnen an „Körper“. Der Gehalt an Gesamtalkohol, etwa 50%, kommt dem der besten Öle des südfranzösischen Alpentyps gleich. In den Höhen, wo Lavendel und Spik zusammen vorkommen, haben sich Kreuzungen beider, Hybriden, gebildet. Verf. hat 6 Typen von derartigen Übergangsformen zwischen Lavendel und Spik aufgestellt und nach ihrem Vorkommen, das im wesentlichen von der Höhenlage und der Fruchtbarkeit des Bodens abhängt, bezeichnet. Die Hybriden werden in Südfrankreich „lavandin“ oder „spigoure“ genannt; die daraus destillierten Öle zeigen die erwarteten Mittelwerte in den Konstanten, so z. B. war bei 2 Mustern der Estergehalt 6,23 und 9,12%, beide drehten schwach links. Die zahlreichen Tabellen sollen nach dem Verf. dazu dienen, bei verdächtigen Ölen nachzuprüfen, ob die Konstanten einander entsprechen, und nicht etwa ein Spiköl mit einer hohen Rechtsdrehung ein niedriges spez. Gew. hat, was auf eine Verfälschung deuten würde. Für die Beurteilung des Lavendelöls ist der Estergehalt maßgebend, jedoch unter Berücksichtigung der oben erwähnten Öle der sog. italienischen Gruppe.

Rochussen.

J. Parry und C. T. Bennett. Rosmarinöl. (Chemist and Druggist 68, 671. 28./4. 1906. London.)

Nach den bisherigen Angaben ist Rosmarinöl stets rechtsdrehend, und linksdrehende Öle, besonders solche spanischer Herkunft, pflegte man als verfälscht anzusehen. Auch rechtsdrehende Öle, die bei der Fraktionierung der ersten 10% ein linksdrehendes Destillat lieferten, galten als unrein. Wie die Verf. jedoch bei Versuchen mit unzweifelhaft reinem Ausgangsmaterial spanischer und französischer Herkunft fanden, zeigen auch einwandfreie Öle entweder selbst oder in den ersten 10% ausgesprochene Linksdrehung. Der Unterschied zwischen spanischem und französischem Öl mag zum Teil darauf beruhen, daß in Frankreich das Kraut nur nach der Blüteperiode (Februar und März) gesammelt und etwa 8 Tage an der Sonne getrocknet wird, während in Spanien man das ganze Jahr über destilliert, und zwar frisches und trockenes Kraut durcheinander. Die getrennte Aufarbeitung von Blättern und Stengeln ergab, daß der linksdrehende Anteil vornehmlich in diesen enthalten ist, denn französisches Öl, das aus Blättern allein destilliert war, hatte $\alpha_D - 3^\circ$, dagegen Öl aus Blättern und Stengeln $\alpha_D - 8^\circ 30'$. Auch war bei letzterem der Borneolgehalt nur 10,9%, gegenüber 18,5% beim reinen Blätteröl. Die Durchfraktionierung dreier Öle ergab genaueren Aufschluß über ihre Zusammensetzung; der niedrigsiedende linksdrehende Bestandteil war 1-Pinen.

Rochussen.

E. Valenta. Über die Verwendung von Dimethylsulfat zum Nachweis und zur Bestimmung von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen fette Öle, Terpentinöl und Pinolin. (Chem.-Ztg. 30, 266. 28./3. 1906.)

Der Nachweis von Teerölen neben Harzölen in fetten Ölen war nach den bisherigen Methoden der fraktionierten Löslichkeit in Essigsäure, Aceton

u. dgl. nicht oder nur schwer möglich. Als gutes Lösungsmittel für die Teeröle, überhaupt für Kohlenwasserstoffe mit geschlossenem Kohlenstoffring, das in der Kälte die Harz- und Mineralöle, sowie Benzin, Petrol, Petroläther und sonstige Körper mit offener Kohlenstoffkette nicht löst, empfiehlt Verf. das Dimethylsulfat, dessen giftige Eigenschaften allerdings einige Vorsicht beim Operieren erheischen. Zur volumetrischen Bestimmung des Gehalts an Teerölen schüttelt man in einem 100 ccm-Zylinder (mit Teilung in $\frac{1}{2}$ ccm) ein genau abgemessenes Volumen des Untersuchungsmaterials mit einer ebenfalls genau gemessenen, etwa das $1\frac{1}{2}$ bis 2-fache betragenden Menge Dimethylsulfat, und läßt kalt bis zur völligen Scheidung stehen. Die Zunahme der Dimethylsulfatschicht ergibt den Gehalt an zyklischen (Teer-) Kohlenwasserstoffen. Aus der D. M. S.-Lösung kann man die Öle durch Kochen mit Alkalilauge wieder abscheiden und so durch Ausäthern eine mehr oder weniger genaue gewichtsanalytische Bestimmung erreichen. Körper, die, wie Firnisse und Lacke, fette Öle oder Harze enthalten, werden mit alkoholischer Lauge verseift, Alkohol und Wasser abgedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen, dann der Ätherückstand in Dimethylsulfat gelöst. Auch für die Trennung des Benzins vom Benzol, der Entscheidungsmittel (Naphtol) von den Mineralölen, überhaupt der Methan- von den Benzolkohlenwasserstoffen soll sich das Verfahren eignen. Zum Beleg gibt der Verf. folgende Tabelle:

Mischung	Gehalt an Teeröl in Vol.-% wirklicher gefundener	
18 ccm Bakuöl, 7 ccm Teeröl	28	26
7 ccm Spindelöl, 3 ccm Teeröl	30	28
11 ccm Spindelöl, 14 ccm Teeröl	56	53,6
16 ccm raff. Harzöl, 9 ccm Teeröl	36	34,5
12,5 ccm dunkles Harzöl, 12,5 ccm Teeröl	50	48,3
6 ccm liches Harzöl, 4 ccm Teeröl	40	40
7 ccm helles Spindelöl, 14 ccm raff. Harzöl, 4 ccm Teeröl	16	15,6
4 ccm Spindelöl, 3 ccm Harzöl, 3 ccm Teeröl . . .	30	29,5

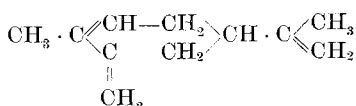
Schüttelt man Pinolin oder Terpentinöl mit Dimethylsulfat, so nimmt die Dimethylsulfatschicht um etwa 30% zu. Pinolin färbt das Reagens orange; beim Erhitzen tritt unter Dunkelgrünfärbung völlige Lösung ein. Terpentinöl gibt mit dem Reagens keine Färbung, dagegen starke Temperaturerhöhung, Pinolin nicht. Auf dieses verschiedene Verhalten von Terpentinöl und seinem hauptsächlichsten Verfälschungsmittel läßt sich vielleicht eine Prüfungsmethode gründen, wofür Verf. weitere Arbeiten in Aussicht stellt.

Rochussen.

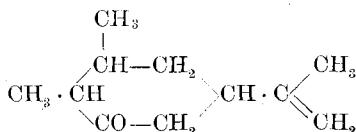
H. Rupe und Karl Liechtenhan. Zur Kenntnis des Carvons. II. (vorläufige) Mitteilung: Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon. (Berl. Berichte 38, 1119. 24./3. [5./3.] 1906. Basel.)

Aus Carvon und CH_3MgJ in Ätherlösung entsteht nicht, wie erwartet wurde, Methylcarveol, sondern,

wahrscheinlich durch H_2O -Abspaltung, aus diesem anscheinend sehr unbeständigen tertiären Alkohol, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, bzw. dessen HJ-Verbindung. Nach der Reinigung des explosiblen Rohprodukts durch alkoholische Kalilauge zeigte der Kohlenwasserstoff folgende Kennzahlen: $D_{20} 0,8728$; $Kp_{745} 195-197^\circ$; $Kp_{9,5} 72,5$ bis 74° ; $[\alpha]_D = +69,72^\circ$; M_D ber. 49,46, gef. 49,83. Der Körper enthält 3 Doppelbindungen, von denen 2 durch Brom in CHCl_3 -Lösung abgesättigt werden können. Der Kohlenwasserstoff, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt, geht durch Reduktion mit Na und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ in ein links drehendes Dihydroderivat über; $D_{20} 0,8594$; $Kp_{745} 193-195^\circ$; $Kp_{9,5} 72$ bis 74° ; $[\alpha]_D = -27,18^\circ$; M_D ber. 49,83, gef. 50,11. Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von CH_3MgJ auf Carvon entsteht durch Anlagerung von CH_3 an die Kerndoppelbindung Methylidihydrocarvon,



das aus dem rohen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ mittels seines Oxims isoliert wurde: $D_{20} 0,9270$; $Kp_{11} 102-103,5^\circ$; $n_D^{20} 1,48157$; M_D ber. 50,51, gef. 51,03; Semicarbazon, F. $180-181^\circ$; Oxim, F. $135-136^\circ$. Schüttelt man Dihydrocarvon mit kalter 40%iger H_2SO_4 , so lagert sich H_2O an die Doppelbindung der Seitenkette an unter Bildung von 8-Oxytetrahydrocarvon, das Knoevenagel und Samel (Berl. Berichte **38**, 683 [1906]; diese Z. **19**, 1730 (1906) aus Carvonhydrat durch Reduktion erhielten; $D_{20} 1,0083$; $Kp_{11} 143-144^\circ$; $n_D^{20} 1,47880$; M_D ber. 47,81, gef. 48,12; Semicarbazon, F. $157-158^\circ$; Oxim, F. $120-121^\circ$. Weitere Reduktion (mit Na und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) führte unter Lösung der Kerndoppelbindung zum α -2,8-Dioxyterpan.

Rochussen.

E. J. Parry und C. T. Bennett. Linaloeöl. (Chemist and Druggist **68**, 544. 7./4. 1906.)

Die meisten Lehrbücher geben für Linaloeöl einen Gehalt von gegen 90% Linalool an. Demgegenüber enthalten die Handelsöle, auch unverdächtige, selten über 70%; möglicherweise ist den Ölen Linalool entzogen worden. Neuerdings fanden Verf. bei einer Reihe von Ölen ungewöhnlich hohen Ester- und entsprechend niedrigeren Alkoholgehalt; eine Verfälschung mit minderwertigem Petitgrainöl erschien daher nicht ausgeschlossen. Sechs Ölmuster aus vertrauenswürdiger Quelle, die zur Entscheidung der Frage des Linaloolgehalts dienen sollten, wiesen folgende Kennzahlen auf: $D_{15} 0,877$ bis $0,884$ (durchschnittlich $0,881$); optische Drehung -10° bis -13° ; Estergehalt 5,5–11,2% (letzterer Wert nur einmal, sonst 5,5–5,8%); Linaloolgehalt 56,2–66% (durchschnittlich 61,5%). Die Siedeanalyse von fünf der Öle ergab bei allen ungefähr dasselbe Verhalten; die Hauptmenge des Öls siedete bei 200° , und man wird verlangen dürfen, daß bei

einem guten Öl zwischen 195 und 205° mindestens 55%, gewöhnlich 60% übergehen. Unterwirft man die Öle der fraktionierten Destillation derart, daß man erst 10%, dann viermal 20% abdestilliert, so ist bei den einzelnen Fraktionen das spez. Gew. gegenüber dem des Gesamtöls nur wenig verändert, ebenso sind die Schwankungen der Drehung sehr gering und bewegen sich meist innerhalb eines Grades. Das spez. Gew. der im Rückstand verbleibenden 10% ist jedoch bedeutend höher als bei allen Fraktionen und beträgt zwischen 0,909 und 0,914. Ein offenbar verfälschtes Öl hatte $D_{15} 0,880$ und $[\alpha]_D = -8^\circ 40'$. Bei der fraktionierten Destillation von je 10 zu 10% nahm die Drehung stetig von $-13^\circ 20'$ auf $-7^\circ 10'$ ab, und der 11% betragend Rückstand drehte $-6^\circ 20'$. Rochussen.

Wm. H. Simmons. Linaloeöl. (Chemist and Druggist **68**, 584. 14./4. [11./4.] 1906. London.)

In bezug auf den Linaloolgehalt des genannten Öls wirft Verf. die Frage auf, nach welcher Methode Parry und Bennett den Linaloolgehalt bestimmten, da nach der Acetylierungsmethode ein nicht unwesentlicher Teil des Alkohols dehydratisiert wird und in Terpene übergeht. Der von den Genannten beobachtete hohe Estergehalt wurde auch von Simmons wahrgenommen. Hinsichtlich der zuerst von Schimmel & Co. bemerkten rechts drehenden Linaloele ist Verf. der Meinung, daß infolge des Vorkommens beider Modifikationen den Fälschern ihr Handwerk wesentlich erleichtert ist; ein von ihm geprüftes Muster eines rechts drehenden Öls, das durch den geringen Estergehalt verdächtig war, hatte keinen reinen Geruch und wurde zurückgewiesen. Dem von Parry und Bennett gemachten Vorschlag betr. Fraktionierung und Bestimmung der zwischen 195° und 205° übergehenden Anteile schließt sich Simmons an. Rochussen.

W. Naumann. Linaloeöl. (Chemist and Druggist **68**, 619. 21./4. 1906. London.)

Im Anschluß an die vorerwähnten Veröffentlichungen von Parry und Bennett und von Simmons gibt der Verf. die Analysen von 3 Linaloeölen bester Qualität bekannt, die den von ersteren gestellten Bedingungen entsprechen. Bei zweien der Öle betrug der Linaloolgehalt 66 bzw. 68%, die Fraktion zwischen 195 und 205° 70 bzw. 75%. Auch die übrigen Konstanten der Öle waren den in ersterer Arbeit gestellten Anforderungen entsprechend. Rochussen.

E. Sundvik. Über das durch trockene Destillation dargestellte Terpinöl (Kienöl). (Festschrift für Olof Hammarsten. XVIII. Upsala 1906. Helsingfors, Pharm. Lab. d. Univ.)

Gegenüber dem wahren Terpinöl charakterisiert Verf. das Kienöl: 1. Durch die überaus langsame Bildung des sauerstoffhaltigen Körpers bei der Verharzung; 2. durch die sehr schwache oder negative Jodreaktion; 3. durch die nur geringe Rauchbildung eines mit Kienöl getränkten Papierstreifens in einer Cl -Atmosphäre; 4. durch den teeartigen Geruch. Das erstgenannte Kennzeichen schließt das Kienöl vom officinellen Gebrauch bei Phosphorvergiftungen usw. aus; als Ursachen der mangelhaften Oxydationsfähigkeit kann die Anwesenheit leichter oxydabler Körper angesehen werden, die die O-Aufnahme seitens des Öls verhindern und selbst oxy-

diert werden; andererseits kann der Grund in dem eigenartigen Bau der Hauptbestandteile des Kienöls, Sylvestren und Dipenten, gesucht werden. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse vorgenommene Untersuchung des Kienöls führte zur Auffindung von Fural (Furfurol) in einer Menge von 5 cem in 10 l Öl; ferner von 30 cem Phenolen, hauptsächlich Guajakol, neben Propylphenol. Pyridin konnte nicht nachgewiesen werden; schlecht gereinigte Öle enthielten jedoch Methylalkohol und flüchtige Säuren. Trotz aller Reinigungsmethoden nahm Kienöl nicht den feinen Geruch des französischen Terpentins an; auch verharzt bei jeder Wasserdampfdestillation ein Teil der Terpene, wahrscheinlich Sylvestren oder Dipenten. Für das Ausbleiben der obengenannten Jod- und Chlorreaktion macht Verf. die spezielle Struktur dieser beiden Terpene verantwortlich; die negative Guajakreaktion kann darin ihre Ursache haben, daß das Fural oder ähnliche Körper sämtlichen Sauerstoff absorbieren und die anfängliche Verharzung verhindern. Zur Erkennung von Kienöl gegenüber Terpentinsöl ist die Herzfeldsche Reaktion sehr zu empfehlen. Die Drehung der Öle ist rechts, $[\alpha]_D$ zwischen 9,7 und 14,03°; bei der Siedeanalyse zeigte sich eine Anhäufung zwischen 160 und 170°. Den Schluß bildet eine Übersicht über sieben Terpentinsöle und 17 Kienöle verschiedener Herkunft, mit Angabe ihrer Kennzahlen, der Siedeanalyse und der einzelnen Reaktionen. *Rochussen.*

Ossian Aschan. Über die Terpene der finländischen Fichten- und Tannenhärze. (Berl. Berichte 38, 1447, 2596. 31./3. 1906. Helsingfors.)

Je 1,5 kg des getrennt gesammelten, ausgeflossenen Harzsaftes von *Pinus sylvestris* (Kiefer) und *P. abies* (Fichte) wurden mit Wasserdampf ausdestilliert, mit Lauge gewaschen, nochmals dampfdestilliert, getrocknet und über Na gekocht. Die Gesamtausbeute betrug bei dem Öl aus dem dünner flüssigen Kiefernharz 9,2%, bei dem Fichtenharzöl 4,5%. Bei der Fraktionierung ging die Hauptmenge beider Öle zwischen 155 und 160° über; die folgenden Anteile, von 5 zu 5 Graden aufgefangan, nahmen stetig an Gewicht ab; bei 180° war alles übergegangen. Auffallend war das optische Verhalten der einzelnen Fraktionen bei beiden Ölen: während die Pinenfraktion (155—160°) des Kiefernöls rechts, +4,38° drehte, und die höhersiedenden Anteile eine stetige Abnahme der Drehung bis auf +1,44°, zeigten, war die Pinenfraktion des Fichtenöls links drehend (—1,70°), und die folgenden Anteile wiesen eine bis auf —3,71° steigende Drehung auf. Die spezifische Drehung beider Pinene betrug bei einem spez. Gew. von 0,8657 +20,22° bzw. —7,87°. Besonders bemerkenswert ist die Linksdrehung des Fichtenharzpinens, da man bisher nur rechtsdrehende Pinene aus schwedischem, russischem und finischem Terpentinsöl erhalten hat. Eine genauere Durchfraktionierung der einzelnen Anteile von Grad zu Grad ließ die Drehungsunterschiede deutlicher hervortreten. Der Nachweis des Pinens geschah durch das Hydrochlorid (F. 126°), das Nitrosochlorid, das eigentümlicherweise erst bei 112—113° bzw. 113—114° schmolz, und das Nitropinen (F. 132—133°). In den höheren Anteilen des Kiefernharzöls konnte d-Sylvestren durch das

Chlorhydrat vom F. 72° nachgewiesen werden; das fernere Auftreten eines niedrig schmelzenden Hydrochlorids deutete auf das Vorliegen von Dipenten oder von l-Limonen. Das Fichtenharzöl enthielt in den höheren Fraktionen in der Hauptsache l-Limonen, kein Sylvestren. Ob in den um 159° siedenden Anteilen beider Harzöle noch ein weiteres Terpen enthalten ist, muß dahingestellt bleiben.

Rochussen.

Bertel Ahlström und Ossian Aschan. Über die Pinenfraktionen des französischen und amerikanischen Terpentinsöls. (Berl. Berichte 38, 1441. 31./3. 1906. Helsingfors.)

Das Terpentinsöl des Handels ist bekanntlich nicht einheitlich. Ein von Aschan vor Jahren untersuchtes amerikanisches Öl, das die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +6,90^\circ$ hatte, gab bei der Fraktionierung Anteile, die anfänglich +11,78° drehten, dann stetig an Rotationsvermögen abnahmen und bei 160° linksdrehend wurden; möglicherweise lag in diesen Fraktionen das Pseudopinen von Semmler vor, dessen HCl-Additionsprodukt mit dem des o-Pinens identisch ist. Mangels experimenteller Beweise für diese Auffassung wurde das Studium der Pinenfraktionen der beiden Terpentinsöle wieder aufgenommen. Aus der sehr sorgfältig, mittels des Youngschen Siedeaufsatzes ausgeführten Fraktionierung der Öle, deren Ergebnisse in Tabellenform wiedergegeben sind, ist zu ersehen, daß in beiden Ölen außer dem Pinen ein Terpen, oder auch mehrere, enthalten sind, deren Drehungsrichtung der des Pinens in beiden Ölen entgegengesetzt ist. Die ersten Fraktionen des amerikanischen Öls hatten +14,61°, die letzten (Kp. 164 bis 175°) —13,17°; die entsprechenden Anteile des französischen Öls nahmen langsam von —42,30° ab bis auf —18,34°. Auch stieg das spez. Gewicht bei den Fraktionen des letztgenannten Öls rascher als bei dem amerikanischen. Ein weiterer Unterschied zeigte sich in dem optischen Verhalten der aus den einzelnen Fraktionen dargestellten Hydrochloride; die des amerikanischen Öles drehten anfänglich +4,36°, dann nahm die Rotation ab und war bei dem Hydrochlorid aus dem zwischen 157 bis 158° siedenden Anteil nur noch +1,29°, kehrte dann ihre Richtung um und stieg schnell bei dem Chlorhydrat der Fraktion 163—164° auf —24,33°. Anders war das Rotationsvermögen der Hydrochloride aus den Anteilen des französischen Öls, das nur wenig, zwischen —30,32° und —28,64° unregelmäßig schwankte. Daß auch die eigentlichen Pinenfraktionen nicht ausschließlich aus Pinen bestanden, konnte dadurchargetan werden, daß ein durch Mischen von geeigneten Pinenteilen aus amerikanischem und französischem Öl erhaltenes inaktives Gemenge ein aktives Chlorhydrat, $[\alpha]_D = -2,92^\circ$, lieferte. Gegen die naheliegende Annahme Semmlers, in den höhersiedenden Anteilen sei ein Pseudopinen enthalten, spricht anscheinend die geringe Menge der aus diesen Fraktionen erhaltenen Hydrochloride; immerhin wurden bei der Oxydation mit 1%iger KMnO_4 -Lösung mit dem Kp. der Fraktion steigende Mengen von Nopinsäure bzw. deren Na-Salz, 0,49—5,44 g (aus der Frakt. Kp. 164—175°) und 7,60 g (Frakt. Kp. 162—163°) erhalten. Doch deuten diese nur geringen Mengen auf das Vorhandensein eines

weiteren Bestandteils hin. Von Tilden ist früher Cymol im Terpentinöl aufgefunden worden; möglicherweise bildet dieses mit dem Pinen ein konstant siedendes Gemenge, wie solche andererseits nachgewiesen sind. Ebenso kann Limonen in Frage kommen, ferner ein flüssiges Kampfen.

Rochussen.

Utz. Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl. (Chem. Revue 7, 161 [1906]. Würzburg.)

Nach Angaben von V a u b e l ist die Bromzahl ein wichtiger Anhaltspunkt für die Beurteilung der Reinheit eines Terpentinöles. In neuester Modifikation der Methode (Pharm. Ztg. 51, 257 [1906]) geschieht die Bestimmung der Bromzahl in der Weise, daß 1—2 g Terpentinöl in Chloroform gelöst, mit ca. 100 ccm Wasser, 5 g KBr und 10 ccm HCl versetzt und so viel einer titrierten Lösung von KBrO_3 zugefügt werden, bis bleibende Br-Reaktion auftritt. Verf. hat das Verfahren nachgeprüft, glaubt jedoch in der Bestimmung der Bromzahl keinen absolut zuverlässigen Wert für die Beurteilung von Terpentinöl anerkennen zu können. Von einigem Vorteil kann die Methode vielleicht mitunter bei der Untersuchung von Terpentinölersatzmitteln werden, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob die betreffenden Surrogate überhaupt Pinen enthalten. Bemerkenswert ist, daß beim Harzöl die Aufnahmefähigkeit für Brom mit dem Grade der Reinigung abzunehmen scheint. Vor der Bestimmung der Jodzahl hat die neue Methode nur den Vorteil, daß sie in kürzerer Zeit auszuführen ist. In der Praxis dürfte sich die Bestimmung der Bromzahl zur Beurteilung von Terpentinöl nach Verf. Meinung kaum einführen.

Nn.

Utz. Der Nachweis von Petroleumdestillaten in Terpentinöl. (Apothekerztg. 21, 399—400. 19./5. 1906. Würzburg.)

Spez. Gew. und Siedepunkt geben keinen genügenden Aufschluß über die Verfälschung eines Terpentinöles durch Petroleumdestillate. Ein sicheres Urteil hierüber bieten dagegen die Bestimmung des Brechungsvermögens und die mit dem Herzfeldschen Apparat¹⁾ nach der modifizierten B u r t o n schen Methode (Behandeln des Öles zu-

nächst mit konzentrierter, dann mit rauchender Schwefelsäure) gewonnenen Werte. Petroleum und dessen Destillate werden von rauchender Schwefelsäure kaum angegriffen und scheiden sich beim Ausschütteln des Öles aus, der abgeschiedene Anteil kann dann weiter refraktometrisch geprüft werden.

Fr.

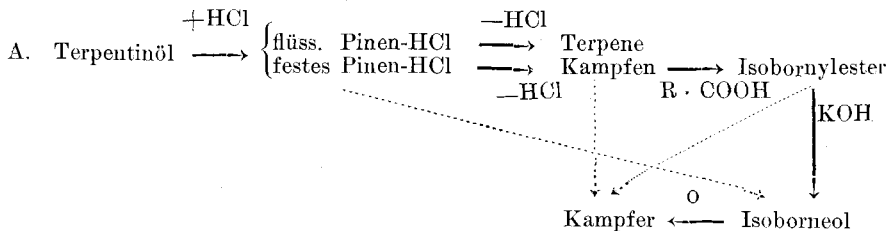
A. Drescher. Tödliche Vergiftung durch Inhalation von Terpentinöldampf. (Z. f. Medizinalbeamte 1906, Nr. 5. Nach Concordia 13, 141 [1906].)

Ein Malergehilfe hatte einen zur Zuckerinvertierung dienenden eisernen Kessel mit einer Pb- und Asfreien, nur mit Terpentinöl angesetzten Farbe anzustreichen. Der Kessel, oben mit Mannloch, seitlich mit 2 Stützen versehen, hatte eine Höhe von 2,5 m, einen Durchmesser von 1,40 m, also eine Innenfläche von rund 12 qm und einen Inhalt von rund 3,75 cbm. Die Temperatur war hoch und mag im Kessel etwa 25° betragen haben. Nach halbstündiger Arbeit verließ der Maler den Kessel, da er über Unwohlsein und Schwindel klagte; auf einer Bank sitzend, stützte er den Kopf in die Hand. Nach kurzer Zeit muß der Mann sich jedoch erholt haben, denn er versuchte, die Arbeit fortzusetzen; aber bald darauf wurde er bewußtlos, mit dem Oberkörper aus dem Mannloch heraushängend, aufgefunden. Wiederbelebungsversuche waren erfolglos. Die Untersuchung ergab, daß die Kesselluft unter 0,1% CO_2 enthielt und zwar stark nach Terpentinöl roch, jedoch nicht atembeklemmend war. Nach der Sektion waren andere Todesursachen, wie Erstickung durch CO_2 , Hitzschlag, Herzlähmung, Blei- oder Arsenvergiftung auszuschließen. Der Unfall wurde von der Berufsgenossenschaft als Betriebsunfall anerkannt. Von einer Fahrlässigkeit konnte, obwohl ein mit dem Anstrich früher beauftragter Arbeiter über (ohne weitere Folgen gebliebenes) Unwohlsein klagte, nicht die Rede sein.

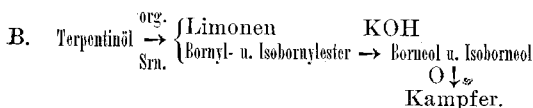
Rochussen.

Otto Schmidt. Die künstliche Darstellung des Kampfers aus Terpentinöl. (Chem. Industr. 29, 241. 15./5. 1906. Bonn.)

Verf. bespricht die beiden hauptsächlichsten, vom Terpentinöl zum Kampfer führenden Verfahren, die er schematisch wie folgt wiedergibt:



(Die punktierten Striche deuten die Verfahren an, mittels derer man einzelne Stufen des Gesamtprozesses umgehen kann.)



Nach ersterem Schema arbeiten besonders die Schering'schen Patente, nach letzterem die

nicht mehr in Deutschland geschützten Verfahren der A m p è r e Electro-chem. Soc. und der Firma v. H e y d e n. Verf. verglich die beiden Methoden experimentell und fand bei Verfahren A. eine Ausbeute von 24,4 g Kampfer und 42,3 g Terpene aus 100 g Terpentinöl; Verfahren B. modifizierte er aus theoretischen Gründen dahin, daß er an Stelle von Oxal- oder Salicylsäure o-Chlorbenzoesäure verwandte. Hiernach wurden aus 100 g Terpentinöl 28 g Kampfer und 53 g Terpene erhalten; das ursprüngliche Oxalatverfahren ergibt nach den Angaben der Patentschrift 25% Kampfer. Auch für die

¹⁾ Z. öff. Chem. 9, 454—457 (1903).

Zwischenprodukte gibt Schmidt die jedesmaligen Ausbeuten an erhaltenem und wiedergewonnenem Material an, so daß eine ungefähre Kalkulation der Prozesse beim Chlorbenzolatverfahren ermöglicht ist; immerhin vermißt Ref. eine genauere Charakterisierung des angewandten Terpentins (Ursprung, Konstanten usw.). Auch hätten die Versuche vom technischen Standpunkt aus wesentlich gewonnen, wenn Verf. sie mit größeren Mengen Material ausgeführt hätte.

Rochussen.

Peter Klason und Henry Person. Raffinierung des bei der Sulfatcellulosefabrikation erhaltenen Terpentins, sogen. Sulfatterpentin. (Papierfabrikant 4, 2840—2841 [1906].)

Das beim Abgasen gewonnene Öl besteht hauptsächlich aus Pinen nebst geringen Mengen von Polyterpenen. Das Öl enthält auch Spuren organischer Schwefelverbindungen, welche dem Öl einen höchst widrigen Geruch erteilen. Wird die Reinigung des Öles sogleich nach Gewinnung vorgenommen, so ist die Entfernung der Mercaptane mittels 50%iger Schwefelsäure — die Terpentin noch nicht verharzt — möglich. Altes Öl, dessen Mercaptanbestandteile Umwandlung in Bisulfide erfahren haben, lassen sich nicht mehr reinigen. Dem Schütteln mit Schwefelsäure muß Wasserdampfdestillation vorangehen und folgen.

R. E. Hanson und E. N. Babcock. Bemerkungen über einige Koniferenöle. (Oil, Paint and Drug Reporter 70, 38. 1./10. 1906.)

Verff. haben nachstehende Öle untersucht und dabei folgende Resultate erhalten: 1. Öl von Schwarzanne (black spruce-picea Mariana) enthält 48,85% Bornylacetat (Kremers) und hat das spez. Gew. 0,922 bei 20° (Gildemeister und Hoffmann). Verff. haben ein Öl in einer Ausbeute von 0,57% erhalten, dessen spez. Gew. 0,9274 bei 19° betrug. Bei frischem Öl veränderte sich letzteres für 1° um 0,0010; bei Öl, das längere Zeit gestanden hatte, um 0,0014. 2. Öl von Schierlingstanne (hemlock-truga canadensis) enthält 51,5—51% Bornylacetat, spez. Gew. 0,9288 bei 20° (Hunkel). 3. Das Öl von Weißanne (white or cat spruce-picea canadensis) scheint noch nicht untersucht worden zu sein, Verff. haben indessen Grund zu der Annahme, daß es häufig mit dem der Schwarzanne verwechselt worden ist. Sie haben eine Ausbeute von 0,103% von dem spez. Gew. 0,9216 bei 15° erhalten. Die Abänderung des letzteren beträgt 0,0012 für 1°. Das Öl enthält 25,7% Ester, berechnet als Bornylacetat, was im Vergleich zu den anderen Tannenölen wenig ist, Sein Geruch deutet auf die Anwesenheit von Limonen oder Dipenten hin. 4. Öl von Rottanne (red spruce-picea rubens): Dieses aus den Blättern gewonnene Öl zeichnet sich durch hohes spez. Gew. und hohen Estergehalt aus. Die Destillation lieferte 0,204% vom spez. Gew. 0,9539 bei 16°. Das Öl enthält 66,2% Bornylacetat und 7,76% freies Borneol. 5. Öl von amerikanischer Lärche (American larch—larix Americana): aus den Blättern und Zweigen erhielten Verff. 0,149% Öl mit dem spez. Gew. 0,8816 bei 15°. Durch fraktionierte Destillation gelang es ihnen, aus einem bei 155—162° übergehenden Destillat ein Nitrosochlorid vom F. 108° darzustellen. Nach dem Schmelzpunkt ist dieses das Pinennitrosochlorid. Das Öl enthält 15,1% Ester (als Bornylacetat berechnet), der Rest

besteht größtenteils aus Pinen. 6. Rottanne (red spruce-picea rubens): aus den Zapfen gewannen Verff. 0,38% Öl mit 0,8600 spez. Gew. bei 15°; es hat eine goldgelbe Farbe und einen fichtenbalsamartigen Geruch. 7. Weißanne (white spruce-picea Canadensis): aus den Zapfen haben Verff. 0,25% Öl erhalten mit 0,899 spez. Gew. bei 15° von gelber Farbe und limonenartigem Geruch. 8. Pechfichte (pitch pine—pinus rigida) und Rotfichte (red pine—pinus resinosa) geben verschwindende Ausbeuten an Öl von stechendem Geruch. 9. Wacholder (juniper—juniperus communis) und Virginia-wacholder (juniperus Virginiana) geben Destillate von starkem Wacholdergeruch. Verff. glauben, die unter 3—9 aufgeführten Öle zum ersten Male untersucht zu haben. Die Arbeiten sollen fortgesetzt werden.

D.

Albert Hesse. Über Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat. (Berl. Berichte 38, 1127. 24./3. [26./2.] 1906. Berlin.)

Verf. hat die Grignard'sche Reaktion zur Aufklärung der Isomerie von Terpenhalogenhydraten benutzt. Das Schema der Reaktion war: $R \cdot MgX + H_2O = R \cdot H + MgXOH$. Bei Anwendung dieser Umsetzung auf zwei isomere Magnesiumhaloid-derivate (Mg-Pinen- und Mg-Kampfenchlorhydrat) mußte sich entscheiden lassen, ob den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen dieselbe oder eine verschiedene Anordnung der C-Atome zukam. Hinsichtlich des Pinens und des Kampfens wies Hesse nach, daß beide durch Behandlung ihrer Mg-HCl-Verbindungen mit Wasser dasselbe Kampfan $C_{10}H_{18}$ vom F. 153° in guter Ausbeute liefern. Weiterhin gelang durch Behandeln des Magnesiumpinenchlorhydrats mit Sauerstoff oder Luft und nachfolgende fast quantitative Umsetzung des entstandenen Körpers der Formel $C_{10}H_{17}OMgCl$ mit Wasser zu aktivem Borneol (Ausbeute 85%) der Nachweis, daß Pinenchlorhydrat und Bornylchlorid identisch sind, was schon vor Jahren von Wagner behauptet, aber nicht einwandfrei bewiesen war. Unter denselben Bedingungen ging Kampfenchlorhydrat nur etwa zur Hälfte in Alkohole $C_{10}H_{18}O$ über, von denen $\frac{1}{3}$ aus Isoborneol, $\frac{2}{3}$ aus Borneol bestand. Beide Alkohole gaben bei der Oxydation aktiven Kampfer. Als Nebenprodukte traten bei dieser Umsetzungen auf: Hydrotikampfen ($C_{10}H_{17}$), beim Kampfen-derivat außerdem rund $\frac{1}{3}$ Kampfen + Kampfan. Da das verwendete Kampfen-HCl frei von Pinen-HCl war, so ist das Auftreten von Borneol nur durch Umlagerung der Mg-Verbindung des Kampfen-derivats vor oder nach der Oxydation zu erklären.

Aus den Versuchen, die mit reichem experimentellen Material präparativer wie analytischer Art belegt sind, zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Pinenchlorhydrat ist Bornylchlorid und hat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Kampfenchlorhydrat.

2. Das Chloratom des Hauptanteils des Kampfenchlorhydrats muß an demselben Kohlenstoffatom haften, an dem sich das Chloratom des Pinenchlorhydrats befindet. Diese beiden Chlorhydrate sind also strukturidentisch, ihre Verschiedenheit ist nur durch Stereoisomerie zu erklären.

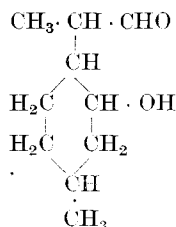
3. Borneol, das aus beiden Chlorhydraten in reichlicher Menge entsteht, und Isoborneol, das in

größeren Mengen nur aus Kampfenchlorhydrat erhalten wurde, sind stereomere, sekundäre Alkohole.

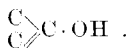
Rochussen.

F. W. Semmler und Mc. Kenzie. Abbau und Synthese des Buccokampfers (Diosphenols) $C_{10}H_{16}O_2$. (Berl. Berichte 38, 1158. 24./3. [10./3.] 1906. Berlin. I. chem. Institut d. Univ.)

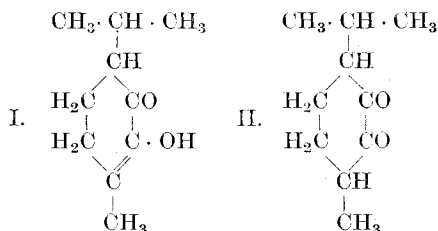
Die Verf. geben zunächst einen kurzen geschichtlichen Überblick über die den Buccokampfer betreffenden Arbeiten, deren letztes Ergebnis die von Kondakow und Bachtshiew aufgestellte Formel eines cyklischen Aldehydphenols, etwa der Form:



war. Die von den Verf. wiederholte Elementaranalyse führte zur Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Es gelang, für eins der beiden Sauerstoffatome die Hydroxylform nachzuweisen, indem der Buccokampfer ein Acetat, ein Benzoat und ein Urethan lieferte. Aus der Darstellung eines Oxims ergab sich für das zweite O-Atom die Ketonform, da aus dem Oxim kein Nitril erhalten werden konnte. Mit HCl im Rohrgang der Buccokampfer in ein Gemenge von viel Thymol mit wenig Carvakrol über, demnach mußten beide O-Atome im Benzolkern stehen. Eine Stütze erfuhr diese Auffassung durch die quantitative Aboxydation mit Ozon zu α -Isopropyl- γ -acetyl-n-buttersäure, ferner aus der Reduktion des Kampfers zu einem gesättigten Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das oxydiert α -Isopropyl- α' -methyl-n-adipinsäure lieferte. Für den Buccokampfer ergibt sich demgemäß die Formel eines monocyclischen, einfach ungesättigten Ketonalkohols, das erste mit Sicherheit nachgewiesene hydrierte Phenol mit der charakteristischen Atomgruppierung:



Dieser Enolform würde die (von den Verf. freilich nicht beobachtete) tautomere Diketoform II entsprechen:



Ein solches p-Menthan-2,3-dion ist von Martine dargestellt worden, doch ist dieser Körper insofern vom Buccokampfer verschieden, als letzterer mit alkoholischem Kali eine Oxyssäure $C_{10}H_{18}O_3$ vom F. 94° liefert, das Diketon Martines jedoch die α -Isopropyl- α' -methyl-n-adipinsäure vom F. 104 bis 105°. Zur Synthese des Buccokampfers gingen die Verf. vom Oxymethylenmenthon aus und oxydierten es zum Diketon $C_{10}H_{16}O_2$. Durch Inversion

in saurer oder alkalischer Lösung wurde dieses Diketon in die entsprechende Enolform umgelagert, die sich als völlig identisch mit dem natürlichen Buccokampfer erwies; F. 84°, Kp.₁₄ 105—115°; intensive Färbung mit Eisenchlorid. *Rochussen.*

J. Houben. Über die Darstellung von Borneol und Bornylacetat aus Pinenhydrochlorid. (Berl. Berichte 39, 1700—1702. 12./5. [19./3.] 1906. Berlin.)

Zur Wahrung seiner Priorität gegenüber Hesse führt Verf. aus, daß er schon früher bei Gelegenheit der Darstellung von Carbonsäuren aus Organomagnesiumverbindungen zu Borneolaten gelangt ist und diese Bildungsweise schon 1902 kennen gelernt hat. Auch war dem Verf. die Vorbehandlung des Pinenhydrochlorids mit geringen Mengen einer fertigen Alkyl-Mg-Verbindung zur Erzielung besserer Ausbeuten bekannt. Die von ihm erhaltene Ausbeute an Borneol betrug 72% der Theorie. Durch Vereinigung dieses Verfahrens mit dem des D. R. P. 162 863 (vgl. diese Z, 19, 446 [(1906)]) lassen sich die Ester des Borneols gewinnen.

Rochussen.

The London Essence Company. Anormales Rosenöl. (Halbjahresbericht März 1906, S. 9.)

Ein nach besonderer, nicht näher beschriebener Methode in Bulgarien destilliertes Rosenöl zeichnete sich durch ungewöhnlich hohen Gehalt an Phenyläthylalkohol aus; seine Konstanten waren: D_{15}^{20} 0,884, α_D — 2°, E. 18,5°, F. 19°. Stearoptengehalt: 9%, F. des Stearoptens: 33,5°, E.-Z. 81,6, Verseifungszahl nach der Acetylierung: 236,4, Jodzahl: 157,2. Zu Parfümeriezwecken war das Öl sehr wohl verwendbar.

Rochussen.

Heinrich Walbaum. Das natürliche Moschusaroma. (J. prakt. Chem. 73, 488. April 1906. Militz. Lab. v. Schimmel & Co.)

Destilliert man den rohen Moschus oder besser dessen Ätherauszug mit Wasserdampf, so geht ein in Wasser schwer lösliches Öl über, das durch Ausfällen und Ausäthern in schwankenden Ausbeuten (0,5—2,07%) herausgearbeitet wird. Das rohe Öl enthält Fettsäuren und Fette (S. Z. 8, E. Z. 06), nach deren Abscheidung durch Verseifung die Hauptmenge des Öls zwischen 160—166° bei 7 mm Druck überging; wiederholtes Fraktionieren führte zu einem konstant siedenden Anteil von folgenden Eigenschaften: Dickes, farbloses Öl, sehr wenig in Wasser, leicht in jedem Verhältnis in Alkohol löslich. S- und N-frei. D_{15}^{15} 0,9268, n_D^{25} 1,4790, n_D^{15} 1,4844, α_D — 10°6', Mol.-Gew. zwischen 226 und 249; die Verbrennung gab Zahlen, die sowohl auf $C_{15}H_{28}O$, wie auf $C_{16}H_{30}O$ gleich gut stimmten. Der Körper lieferte mit NaHSO_3 keine Doppelverbindung, gab auch mit fuchsin-schweflicher Säure keine Färbung, reagierte dagegen mit Semicarbazid und war demnach ein Keton, dem der Name „Muskon“ gegeben wurde. Das Oxim schmolz bei 46°, das Semicarbazon bei 134°; auch dessen Verbrennung führte zu keiner Entscheidung zwischen den beiden Formeln, doch neigt Verf. mehr zu dem Ausdruck $C_{16}H_{30}O$. Der Geruch des Ketons ist kräftig nach Moschus, aber sehr rein und mild, ohne jede Schärfe; besonders tritt derselbe bei starker Verdünnung auf, wie in der wässrigen Lösung oder in einer 0,01—0,1%igen Ver-

dünnung in 50%igem Alkohol. Zwischen dem Muskön und dem sog. „künstlichen Moschus“ bestehen, wie durch diese Untersuchung entschieden ist, keine Beziehungen; das Muskön ist der einzige Geruchsträger des Moschus. In den Vorläufen des Ketons (Kp. 7. 65–160°) sind Körper von widerlichem Geruch enthalten, die nach der vorläufigen Untersuchung pyrrolartiger Natur zu sein scheinen.

Rochussen.

J. C. Umney und C. T. Bennett. Über das Öl von *Backhousia citriodora*. (Chemist and Druggist 68, 738. 12./5. 1906. London.)

Ein Öl neuseeländischer Herkunft enthielt (nach der Bisulfitmethode bestimmt) 94–95% Aldehyde, hauptsächlich Citral, und war in 2½–3 T. 70%igen Alkohols löslich. Die Konstanten waren: D. 0,895 bis 0,896, $n_D = 0$ oder schwach links, $n_D = 1,4889$, Kp. 215–230°. Das Öl schien frei von Terpenen zu sein, doch konnte in den ersten 10% bei der Destillation ein amylesterartiger Körper durch den Geruch nachgewiesen werden. Der hohe Brechungsindex deutet auf das Vorhandensein eines Sesquiterpens.

Rochussen.

Edward McKay Chace. Eine Methode zur Citralbestimmung in Citronenölen und -extrakten. (J. Am. Chem. Soc. 28, 1472–1476. 13./7. 1906. Chem. Labor. des U. S. Dept. of Agriculture.)

Der Verf. hat die *Medicus*sche, auf der Färbung von fuchsin-schwefeliger Säure durch Aldehyde beruhende Methode mit einigen Abänderungen zu genanntem Zweck verwendet. Als Reagenzien werden benutzt: 95%iger Alkohol, der über Alkali destilliert und mehrere Stunden (zur Entfernung der Aldehyde) am Rückflußkühler mit 2,5 g pro Liter salzsauren m-Phenylendiamins gekocht ist; ferner eine Lösung von 0,5 g Fuchsin in 100 ccm destilliertem Wasser, der eine wässrige Lösung von 16 g SO_2 , dann nach eingetretener Entfärbung noch Wasser bis auf 1 l zugefügt wird. Diese fuchsin-schweflige Lösung darf nur frisch gebraucht werden, auch ist stets dafür Sorge zu tragen, am besten durch Verwendung eines entsprechend temperierten Wasserbads, daß die Reaktionstemperatur stets 15° beträgt. Zur Bestimmung löst man 2 g des zu untersuchenden Öls oder 20–30 g des Extrakts bei 15° in einem 100 ccm-Kölbchen in aldehydfreiem Alkohol zur Marke auf. Aliquote Teile, etwa 4 ccm dieser Lösungen werden in Vergleichsröhren übergeführt, 20 ccm Alkohol, dann 20 ccm fuchsin-schwefeliger Lösung hinzugefügt und mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt. Von einer Standardlösung werden 4 ccm ebenso behandelt. Nach dem Durchmischen läßt man zehn Minuten stehen und vergleicht die Farbtöne entweder direkt oder mit Hilfe eines Kolorimeters; wenn letzteres den Farbenton im Vergleich zur Standardlösung in Prozenten angibt, so ist eine Korrektur erforderlich, da Farbenintensität und Aldehydgehalt einander nicht proportional sind. Zur Vermeidung dieser Korrektur macht man zweckmäßig erst eine vorläufige Bestimmung des zu untersuchenden Öls; nach dieser ungefähren Orientierung ändert man die einzuwägende Menge des Öls ab. Bei dieser zweiten Bestimmung war meist keine weitere Korrektur mehr nötig. Aus 2–3, auch 4 der auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurde das

Mittel genommen. Die Prüfung des Verfahrens an künstlichen Gemischen aus Citral mit citralfreiem und mit 2,34% Citral haltendem Limonen ergab Abweichungen, die zwischen 0,01 und 0,4% schwankten; meist war die Differenz gegen 0,2%; bei Verwendung von zu alter (mehrere Tage nach der Anfertigung gebrauchter) Fuchsinlösung wurden Differenzen bis zu 0,6% beobachtet. Bei (künstlichen? Ref.) Extrakten wurden „befriedigende“ Resultate erhalten, nicht so befriedigten die Werte bei natürlichen Ölen, die Verf. übrigens nicht angibt. Das Öl gibt zudem einen anderen Farbenton wie die Citral-Limonengemische, möglicherweise infolge seines Gehaltes an Citronellal.

Rochussen.

F. A. Upsler Smith. Chemische Untersuchung eines Eukalyptusöls, von dem eine Überdosis den Tod bewirkte. (Pharmaceutical J. 76, 662. 2./6. 1906. Chesterfield.)

Ein infolge einer zu großen Dosis genannten Öls im Dezember v. J. in Derby (England) vorgekommener Todesfall gab die Veranlassung zur Untersuchung, ob das verabreichte Öl der offiziellen Cineolklasse oder dem Phellandrentypus angehörte. Hierbei wurde folgendes festgestellt. Das Öl war von hellgelber Farbe und hatte die Kennzahlen: $D^{15,5}$ 0,919, $a_{100} + 4,47^\circ$, Cineolgehalt, nach der H_2PO_4 -Methode bestimmt: 52,7 und 52,6%. Mit Nitrit und Essigsäure trat keine Trübung ein, das Öl war also phellandrenfrei und war sonst ein den Anforderungen des (britischen) Arzneibuches entsprechendes gutes Öl des Cineoltypus. Die tödliche Dosis mag ½ Weinglas betragen haben, das mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt getrunken wurde.

Rochussen.

L. Vanino und F. Hartl. Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Öle. (Berl. Berichte 39, 1696–1700. 12./5. [17./4.] 1906. Labor. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.)

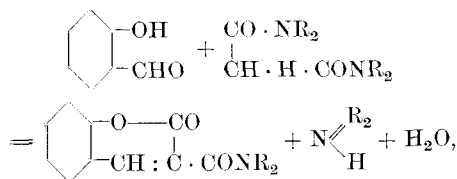
Terpentinöl und Pinen reagieren in der Kälte und in der Wärme mit Lösungen von Goldchlorid unter Bildung von Goldhydrosol. Seine Farbe (rot, violett, blau, grünblau) hängt von den Mengenverhältnissen des Goldes, Wassers und ätherischen Öles sowie von der Temperatur ab. Durch Kochen am Rückflußkühler werden die Hydrosole nicht gefällt, dagegen wird durch ein Pukalfilter und beim *Muthmann*schen Gummiversuch das Metall abgeschieden. Weniger wirksam ist das Rosmarinöl. Es löst beim Schütteln mit einer Lösung von Goldchlorid dieses mit gelber Farbe auf (*Aurum potabile*), nach dem Verdünnen mit Alkohol und Mischen mit Wasser entstehen verschiedene farbige Goldhydrosole. Wird der Formaldehyd in der Vorschrift von *Zsigmondy* (125 ccm H_2O , 0,0078 Au, 4 ccm ½-n. K_2CO_3 -Lösung, Formaldehyd) durch Pinen oder Terpentinöl ersetzt, so werden ebenfalls schön gefärbte Goldhydrosole erhalten. Auch noch bei Anwendung von 0,00868 Au geben alle drei Reduktionsmittel Kolloidlösungen. Die Bildung der Hydrosols läßt sich beschleunigen durch „Impfen“ mit fertiger Kolloidlösung. Doch wird dadurch die Farbe manchmal beeinträchtigt.

Sieverts.

Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden. (Nr. 172 724. Kl. 12o. Gr. 16. Vom 14./4. 1905 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden, bestehend in dem Erhitzen von Salicylaldehyd mit Malonamid oder dessen n-Substitutionsprodukten. —

Die Kondensation verläuft nach der Gleichung:



während sonst bei Säureamiden zwei Äquivalente Amid mit einem Äquivalent Aldehyd unter Bildung eines Pyrimidinderivates zusammentreten. Die neuen Amide sollen besonders zur Darstellung von Cumarin verwendet werden. Näher beschrieben ist die Kondensation mit Malonamid, Malonanilid, symmetrischem Malondimethylamid und Malondimethylanilid.

Karsten.

Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$. (Nr. 172 653. Kl. 12o. Gruppe 10. Vom 5./5. 1904 ab. P. Coulin in Genf.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ aus den höher als Jonon siedenden Anteilen des bei einer zur vollständigen Umwandlung von Pseudojonon in Jonon unzureichenden Einwirkung von konzentrierten oder verhältnismäßig konzentrierten Säuren auf Pseudojonon in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur entstehenden Reaktionsgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten höher siedenden Anteile nach vorheriger Einwirkung von Wasserdampf mit einer Alkalisulfatlösung behandelt werden. —

Die Alkalisulfatlösung löst das Pseudojononhydrat, während der neue Körper nicht darin löslich ist. Durch die vorherige Behandlung mit Wasserdampf werden etwa vorhandenes Pseudojonon und β -Jonon entfernt, die sonst in die Sulfatlösung übergehen können. Die Trennung kann auch mittels Natriumbisulfat vorgenommen werden, doch dauert die Auflösung dann länger. Das neue isomere Produkt unterscheidet sich von den bei der Reinigung von Rohjonon mit Bisulfat, verbleibenden Kohlenwasserstoff wesentlich, auch durch seinen höheren Siedepunkt und seine Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf. Spez. Gew. nahezu 1, Kp. 166,8—169,8° bei 10,5 mm. Brechungsindex 1,50647 bei 21°. Das Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Kristallen, die nach dem Waschen mit Petroleumäther gegen 80° schmelzen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneol. (Nr. 179 738. Kl. 12o. Vom 2./7. 1905 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof. Zusatz zum Patente 177 290 vom 21./5. 1904.)

Patentanspruch: Abänderung der durch die Patente 177 290 und 177 291 geschützten Verfahren zur Darstellung von Campher, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Isorneol Borneol mit Chlor behandelt. —

Die Vorteile des vorliegenden Verfahrens gegenüber der Wallach'schen Methode, nach welcher Borneol mit Brom in Reaktion gebracht wird, sind

glatter Verlauf der Reaktion in einem einzigen Prozeß, Verwendung eines billigeren Oxydationsmittels, das noch dazu ein geringeres Molekulargewicht hat, und quantitative Ausnutzung dieses Oxydationsmittels.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isorneol. (Nr. 177 290. und Zusatz 177 291. Kl. 12o. Vom 21./5. 1904 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isorneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation des Isorneols durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser bewirkt. —

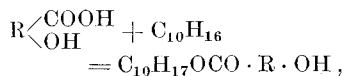
Isorneol ist bisher nur in alkalischer Lösung glatt zu Campher oxydiert worden, während in saurer Lösung keine guten Resultate erhalten wurden. Die Möglichkeit der Oxydation mit Chlor ist überraschend, da die Bildung von Chlorderivaten zu erwarten gewesen wäre, insbesondere auch die von Chlorkampher.

Zusatz: Der Anspruch des Zusatzpatentes ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung von Chlor auf Isorneol bei Abwesenheit von Wasser ausführt. Das Chlor wird zweckmäßig durch ein indifferentes Gas verdünnt. Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Isorneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen. (Nr. 178 934. Kl. 12o. Vom 27./3. 1904 ab. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul b. Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isorneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsmaterialien nach dem Verfahren des Patentes 175 097 durch Erhitzen mit aromatischen Monooxycarbonsäuren in die entsprechenden Ester überführt und diese nach erfolgter Reinigung mit wässrigem Alkali erhitzt. —

Erhitzt man die betreffenden Terpene mit Salicylsäure oder anderen aromatischen Monooxycarbonsäuren, z. B. Kretosinsäuren, Oxynaphtoesäure, so findet zunächst nach der Gleichung:



worin R einen aromatischen Kern bedeutet, die Bildung der Isobornyl- und Bornylester der angewandten aromatischen Monooxycarbonsäure statt (vgl. Patent 175 097). Aus Camphen bilden sich die Isobornylester, aus Pinen die Bornylester.

Oettinger.

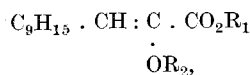
Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral. (Nr. 178 298. Kl. 12o. Vom 23./7. 1904 ab. A. Maschmeyer jr. in Amsterdam.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einwirkung von Citral auf Halogenessigsäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten erhaltlichen Kondensationsprodukte nach ihrer Destillation mit Säuren behandelt. —

Diese nach dem neuen Verfahren entstehen-

den Veilchenriechstoffe sind nicht Jonone, sondern esterartige Körper und zeigen ganz andere Eigenschaften als die Jonone. Der Unterschied wird durch Behandlung mit Semicarbazid bewiesen, wodurch kein Semicarbazon gebildet wird; man ist daher gezwungen, anzunehmen, daß der betreffende Körper keine Ketongruppe im Molekül enthält. Es entstehen bei der geschilderten Reaktion Körper,

welche man als Derivate von Alkoxyacrylsäureestern auffassen kann, und die Zusammensetzung haben:



wobei R_1 und R_2 Alkylgruppen bezeichnen.

Oettinger.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Mineral- und Metallergenzung der Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1906 stellt sich nach vorläufigen (aller Wahrscheinlichkeit nach aber ziemlich genauen) statistischen Feststellungen des Engineer. and Mining Journal (83, 1, vom 5./1. 1907) folgendermaßen:

Rohprodukte	Maßstab	Menge	1906 Wert Doll.
Kohle, bituminöse.	short ton	335 738 059	409 455 752
Kohle, Anthrazit.	„	71 018 433	169 580 506
Graphit, krystall.	pound	4 079 333	131 866
Eisenerz.	long ton	49 670 000	103 570 000
Kalkstein, Flußmittel.	„	17 228 500	9 390 810
Petroleum.	barrel	131 061 505	96 593 274
Phosphate.	long ton	2 102 067	10 552 376
Pyrite.	„	204 896	77 600
Fabrikate.			
Alundum.	pound	4 331 233	303 186
Arsenik, weißer.	sh. t.	831,5	83 150
Brom.	pound	1 250 000	168 750
Koks.	sh. t.	32 568 926	99 960 968
Kupfersulfat.	pound	48 534 129	3 009 106
Vitriol (copperas) sh. t.	„	18 546	129 822
Stahlpulver (crushed steel).	pound	837 000	58 590
Graphit, künstl.	„	4 868 000	312 764
Bleiweiß, subl.	sh. t.	8 000	800 000
Zinkoxyd.	„	68 549	5 483 920
Zink-Bleiweiß.	„	5 749	488 665
Metalle.			
Aluminium.	pound	14 350 000	5 166 000
Kupfer.	„	915 000 000	178 699 500
Gold.	oz. fine	4 702 235	97 155 201
Roheisen.	l. t.	25 521 911	490 275 910
Blei.	sh. t.	364 336	38 962 092
Quecksilber.	flasks	27 276	1 063 764
Silber.	oz. fine	57 358 267	38 301 160
Zink.	sh. t.	225 395	27 939 964

Die Petroleumindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1906. Die Gesamtproduktion von Petroleum aller Art hat im vergangenen Jahre eine sehr erhebliche Abnahme erfahren, nach den bisher vorliegenden Angaben, die teilweise allerdings auf Schätzung beruhen und noch der Bestätigung bedürfen, beläuft sie sich auf ungefähr 127 Mill. Faß Öl (von 42 Gallonen) gegenüber 139 728 839 Faß

im vorhergehenden Jahre, sie ist hiernach um rund 12 1/2 Mill. Faß zurückgegangen.

Die Abnahme entfällt zum überwiegenden Teil auf diejenigen Ölfelder, auf denen hauptsächlich Heizöl produziert wird, also auf die Ölfelder in Kalifornien, Texas und Louisiana. In Kalifornien wird die letztjährige Produktion von dem „Pacific Mining and Oil Reporter“ auf insgesamt 30 538 000 Faß geschätzt, während sie in den beiden Vorjahren 35 671 000 Faß und 28 476 025 Faß betragen hatte. In diesem Staat ist der Rückgang jedoch nicht auf eine natürliche Abnahme der Ergiebigkeit der Ölfelder zurückzuführen, sondern auf eine absichtliche Einschränkung der Produktion seitens der Ölgesellschaften. Trotzdem die Nachfrage nach Heizöl seitens der Bahngesellschaften und für viele andere industrielle Zwecke mehr und mehr gestiegen ist, ist sie doch nicht imstande gewesen, die kolossalen Ölmengen zu absorbieren. Die Folge davon ist gewesen, daß sich die Lagerbestände in enormer Weise angehäuft haben, was wiederum seinen natürlichen Ausdruck darin gefunden hat, daß der Preis auf eine äußerst niedrige Stufe gesunken war. An manchen Plätzen wurden zeitweise nur 22 1/2 Cents für 1 Faß bezahlt. Um in dieser Richtung Wandel zu schaffen, ist die Produktion, welche sonst unzweifelhaft auch im letzten Jahre wieder eine bedeutende Zunahme erfahren haben würde, eingeschränkt worden, was auch in den ersten Monaten bereits zu einer merklichen Preisaufbesserung geführt hat. Aus dem gleichen Grunde ist die Bohrtätigkeit in diesem Staate nur wenig lebhaft gewesen, man bohrte weniger, um weiteres Öl zu produzieren, als vielmehr nur, um ölhaltiges Terrain zu entdecken, dessen Abbau späterer Zeit überlassen geblieben ist. An der Spitze der einzelnen kalifornischen Ölfelder steht im Berichtsjahr das Kern River-Feld mit einer Produktion von rund 11 Mill. Faß. Darauf folgt das Coalinga-Feld mit 8 1/2 Mill. Faß, das durch eine von der Sucle Oil Co. ausgeführte, sehr erfolgreiche Bohrung um mehrere Quadratmeilen erweitert und damit in bezug auf die Ausdehnung zu dem bedeutendsten Ölfelde dieses Staates geworden ist. Weiter haben sich beteiligt das Santa Maria-Feld mit 5 400 000 Faß, die Los Angeles- und Fullerton-Felder mit je 1 700 000 Faß, das Whittier-Feld mit 750 000 Faß, die Sunset- und McKittrick-Felder mit je 500 000 Faß und das Newhall- und Ventura-Feld mit 400 000 Faß. Die Produktion der anderen Felder ist verhältnismäßig unbedeutend.

Im Gegensatz hierzu beruht die Abnahme der Produktion in Texas und Louisiana auf der