

dann, entweder von selbst oder durch den Kolben O geschoben, heraus.

Das Herausschieben des Preßkuchens wird dadurch hervorgerufen, daß beim Weiterdrehen des Sternes der Hebel M_1 an die Rolle R_6 , wie bei der Stellung des Hebels M_7 bzw. N_7 ersichtlich, antrifft und seine Bewegung auf den Hebel N_1 , der auf der bis zur Mitte des Sternes verlängerten Welle W, Fig. 1 sitzt, überträgt.

Der Kolben wird durch diese Bewegung angehoben und der fertige, trockene Kuchen ausgeworfen.

Bei Weiterdrehung des Sternes schnappt der Hebel M_1 bzw. N_1 an der Rolle R_6 ab, und der Kolben wird durch die Feder f' in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt, während der Deckel D sich wieder allmählich schließt. Die Kammer VII rückt in die Stellung der Kammer I ein, und der ganze Vorgang wiederholt sich in vorstehend geschilderter Weise.

Selbstredend ist der Vorgang bei allen Kammern der gleiche und sind bei der Rotation des Sternes alle Kammern in Funktion.

Während beispielsweise bei Fig. 2 und 3 Kammer I geschlossen und deren Deckel festgezogen ist, wird Kammer II bereits gefüllt, bei Kammer III die Füllung beendet und gleichzeitig die Verbindung mit der Abflußleitung resp. Vakuumpumpe hergestellt. Bei Kammer IV ist die Füllung schon abgestellt, sie steht, wie aus gezeichneter Stellung in Fig. 1 und 3 ersichtlich, mit Kammer V und VI gleichzeitig mit der Vakuumpumpe in Verbindung. Bei Kammer VI beginnt der Hahn H_6 der Saugleitung sich bereits zu schließen, während bei Kammer VII die Hebel $K'K''$ die Knaggen bzw. den Deckel der Kammer lösen. Einen Moment später treffen die Knaggen an die Rollen $R_4 R_5$, und der Deckel der Kammer VII fällt nach unten (Fig. 2 und 3). Gleichzeitig wird der Kuchen durch Antreffen des Hebels $M_7 N_7$ an die Rolle R_6 und die dadurch hervorgerufene Bewegung des Kolbens O herausgeschoben.

Bei Kammer VIII beginnt der Deckel sich durch das Weiterdrehen des Sternes und durch sein Eigengewicht auf die Kammer aufzulegen bzw. sie zu schließen.

Der Antrieb der Presse ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Übertragung erfolgt durch ein Paar Schneckenräder i J und ein Paar Stirnräder t T, von welchen das letztere den Zahnkolben L, der in den Zahnkranz L eingreift, antreibt und somit die Bewegung des Sternes hervorruft.

Veränderungen an der Presse in ihren Größenverhältnissen und Leistungen lassen sich durch geeignete Wahl der Abmessungen oder der Zahl der Kammern herbeiführen, wodurch unter Beibehaltung der Zeitdauer der Füllungsperioden eine große Umfangsgeschwindigkeit bedingt ist, und somit die Leistungsfähigkeit der Filterpresse ganz erheblich gesteigert wird; mit anderen Worten: „Je größer die Abmessungen und Anzahl der Kammern, um so größer die Leistungsfähigkeit der Presse, ohne daß deshalb mehr Bedienung erforderlich würde, und ohne daß hierbei die Herstellungskosten in demselben Verhältnis steigen würden.“

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. den 3./5. 1907.)

Die von der Zolltarifänderung des Vorjahres befürchteten nachteiligen Wirkungen auf die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie haben sich erfreulicherweise nicht in dem Maße eingestellt, als erwartet war. Eine Auswanderung der Betriebe hat nur wenig stattgefunden; die größeren Firmen, die in den hauptsächlich in Betracht kommenden Ländern (Österreich, Frankreich, Rußland) schon Filialbetriebe unterhielten, konnten der Entwicklung der Dinge mit Ruhe entgegensehen. Nur vereinzelt wurden Klagen laut über die ungünstige Wirkung der Handelsverträge. Die Hochkonjunktur hat im laufenden Jahre angehalten, und die Berichte maßgebender Kreise sprechen sich dahin aus, daß man für die nächste Zeit an eine Fortdauer der überaus günstigen Geschäftslage glaubt. An der allgemeinen Umsatzsteigerung hat auch die Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe ihren Anteil gehabt, der ziffernmäßig in den Ein- und Ausfuhrzahlen der Zollstatistik zum Ausdruck kommt, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß die dort gegebenen Zahlen (von denen ein Auszug unten folgt) insofern keinen Vergleich zulassen, da 1. einzelne Positionen des amtlichen Warenverzeichnisses sich verschoben haben, 2. unmittelbar vor Eintritt der erhöhten Sätze der Verkehr in einzelnen Warengattungen stark zunahm. Über die wichtigsten hier in Betracht kommenden Sätze vgl. die Berichte der vorausgegangenen Jahre; (siehe Seite 1401).

Von Zolltarifänderungen des Auslandes ist diesmal wenig zu berichten. In Kanada ist der neue Tarif am 30./11. 1906 veröffentlicht und zur Vermeidung von Spekulationen sofort in Kraft gesetzt worden. Er umfaßt drei Sätze: einen nur für Großbritannien und seine Kolonien anwendbaren Vorzugstarif; einen Minimaltarif für Länder, mit denen Kanada in normalen Handelsbeziehungen steht; endlich einen Maximaltarif mit Sätzen von 150% des Minimaltarifes, der bei Zollkriegen, so zurzeit mit Deutschland, Anwendung findet. Neuerdings wird bekannt, daß Kanada ein Zollbündnis mit den Vereinigten Staaten zu schließen beabsichtigt, so daß die hohen Sätze des Dingley-Tarifes auch dort in Kraft treten würden. Japan nahm am 1./10. 1906 eine weitere Erhöhung der am 1./7. 1905 um 15% erhöhten Sätze um 5% vor; im einzelnen sind folgende Zölle festgelegt: für nicht genannte Drogen, Chemikalien und Medizinen: 20% vom Wert; künstl. Moschus: 16,5 Yen pro Kin; Cassia- und Zimtöl: 45 Yen pro Kin; Citronellöl: 32,3 Yen; Lavendel- und Bergamottöl: 120 Yen, Terpentinöl in Blechkannen oder Fässern: 2,48 Yen pro 10 amer. Gallonen, sonst 20% vom Wert; alle anderen flüchtigen Öle: 30% vom Wert (1 Kin = 0,6 kg; 1 Yen = 2,1 M). Im deutsch-spanischen Verkehr trat am 1./7. 1906 der Hochschutzzolltarif in Wirkung.

Über die Marktlage der wichtigeren Produkte der in Rede stehenden Industrie ist in dieser Z. 19, 2135 (1906) berichtet worden. Seitdem hat sich die

Zahl der chemischen Betriebe 1905: 8278, 1906: 8505.

Zahl der darin beschäftigten Vollarbeiter 1905: 185 788, 1906: 195 356.

T.-Nr.	Alter Tarif.	1905		1905		1906	
		Januar-Februar Einfuhr dz	Ausfuhr dz	Januar-Dezember Einfuhr dz	Ausfuhr dz	Januar-Februar Einfuhr dz	Ausfuhr dz
69.	Ätherische Öle	1 381	822	4 713	4 850	1 516	1002
209.	Terpentinöl, anderes Harzöl, Campheröl . .	37 394	2697	278 902	17 007	51 543	3479
77.	Wacholderöl, Rosmarinöl	43	3	142	49	60	9
72.	Essenzen, alkohol- oder ätherhaltig	203	470	1 906	2 462	400	383
641.	Vanillin	7	10	72	112	15	48
793.	Seife in Tafelchen, auch parfümierte . . .	353	7542	2 707	55 348	511	9415
794.	Wohlriechende Fette, Salben usw. } in Umschlie-	95	3	413	46	139	20
795.	Wohlriechende Wässer } ßungen von	19	1	389	94	22	28
796a.	Parfümerien, alkohol- oder ätherhaltig . .	70	2510	545	17 438	106	3309
796b.	Parfümerien, nicht besonders genannt . . .	207	734	1 415	5 058	237	873

T.-Nr.	Neuer Tarif.	1906	
		März-Dezember Einfuhr dz	Ausfuhr dz
347b.	Kognaköl, Äther außer Schwefel- und Essig- äther	—	625
353a.	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist . .	273 739	11 141
353b.	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl	734	490
353c.	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl, andere flüchtige Öle einschließlich Menthol .	5 465	3 113
354.	Vanillin, Cumarin, Heliotropin	94	1 631
355.	Wohlriechende Fette, Salben usw.	643	4 437
356a.	Köln. Wasser	484	2 175
356b.	Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech-, Schönheitsmittel, -wässer, Toilettenessig .		9 108
356c.	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund-, Zahnwässer		1 944
357.	Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig	449	634
358.	Wohlriechende Puder, Schminken usw, nicht besonders genannt	873	1 663

Lage nicht wesentlich geändert; nur hat sich die Not in Campher und Terpentinöl verschärft. Die vielfach in den Tropen unternommenen Kulturversuche haben begreiflicherweise noch keinen rechten Erfolg gehabt und werden erst nach Jahren praktische Bedeutung gewinnen. Der Campher-mangel ebnete dem synthetischen Produkt den Weg, das allerdings, wie es scheint, von einigen Seiten mit Mißtrauen aufgenommen wird. Dieses Problem steht immer noch im Vordergrund des Interesses, und jede Phase der ziemlich umständlichen Synthese ist von den verschiedenen Erfindern ausgebaut und verbessert worden. Das neue Verfahren von Hesse, das ihm und der Firma Schering patentiert¹⁾ ist und auf der Oxydation von Pinen-chlorhydratmagnesium beruht, wird seiner theoretischen Bedeutung halber im speziellen Teil besprochen. Die Firma v. Heyden²⁾ gewinnt Borneol und Isoborneol durch Überführung von Pinen oder Camphen in die nicht flüchtigen Ester aromatischer Oxysäuren (Salicylsäure usw.), und verseift die gereinigten Bornyl- und Isobornylester. Aus Pinen-HCl ließen sich die Fettsäurebornylester durch Erhitzen mit den Fettsäuresalzen der Schwermetalle, oder aber der entsprechenden Mg- bzw. Erdalkalisalze bei Gegenwart von ZnCl₂ darstellen.

Das Isoborneol wird durch N₂O₃-haltige HNO₃ in Campher übergeführt. Nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ wird aus Pinen-HCl durch eine Modifikation des bekannten Reychler'schen Verfahrens Campher dargestellt, indem man dem gelösten Na-Phenolat freies Phenol zusetzt. Direkt aus Pinen-HCl gelangt man zu chlorfreien Bornylestern durch Erhitzen mit Eisessig und organischen Zinksalzen in offenen Gefäßen. Béhal⁴⁾ hydratisiert Camphen in Eisessiglösung in der Kälte unter Zusatz von 5—10% konz. H₂SO₄; nach eintägigem Stehen wird bei Gegenwart von Natriumacetat erwärmt. Die bei der Pinen-HCl-Darstellung abfallenden Cl-haltigen Nebenprodukte verwertet Béhal, indem er sie mit Essigsäure und Pb-Acetat erhitzt, wobei technisch verwendbare Kohlenwasserstoffe, sowie Essigester entstehen, die sich zu Borneolen aufspalten lassen. Nach Dubosc⁵⁾ soll sich wie folgt Campher aus Terpenen gewinnen lassen: Man entwässert erst die Terpene mit CaC₂ (vorteilhafter als durch Destillation). Das bei 30° dargestellte Terpen-HCl wird bei 180° mit Zn oder mit Na + BaO₂ oder mit MnO₂ allein behandelt und liefert hierbei Camphen, das, ebenfalls bei 180° mit

¹⁾ D. R. P. 182 943 und Auslandspat.²⁾ D. R. P. 175 097, 178 934. Fr. P. 365 814. E. P. 10 999 und 12 630 (1906).³⁾ Fr. P. 368 170. A. P. 833 667. E. P. 6606 und 16 429 (1906).⁴⁾ E. P. 10 758 A (1906). Fr. P. 361 978.⁵⁾ Fr. P. 361 333.

CrO₃ oxydiert, ein angebliches Ozonid der Formel C₁₀H₁₆O₃ gibt. Durch O-Verlust läßt sich aus diesem Körper ein Lacton C₁₀H₁₆O₂ (Campholid?) gewinnen, weiterhin durch Erhitzen mit H₂O auf 180° Campher. Eine Nachprüfung dieses Verfahrens wäre von theoretischem Interesse. Reiner Cl-freier Campher wird nach den Angaben der *Baseler Gesellschaft für chemische Industrie*⁶⁾ aus Isoborneol mit Hypochloriten in wässrig-benzolischer Emulsion bei Gegenwart von MnO₂ gewonnen oder durch Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung und einer benzolischen Isoborneollösung unter Zusatz kleiner Mengen von K₂Cr₂O₇ unter Umrühren. Das *Weizmannsche Verfahren*⁷⁾ zur HCl-Abspaltung aus Finen-HCl mit tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) dürfte technisch zu teuer kommen. In Anlehnung an das oben genannte v. *Heydensche Verfahren* hat *Otto Schmidt*⁸⁾ die Terpeninölterpene mit o-Chlorbenzoesäure hydratisiert; bei seinen im Kleinen vorgenommenen Versuchen erhielt er eine Ausbeute von 28% Campher gegenüber 24,4% bei dem Umweg über die Chlorhydrate.

Begreiflicherweise hat der hohe Stand des Terpeninölpreises auch eine Werterhöhung für verwandte Öle, wie leichtes Campheröl und Kienöl, zur Folge gehabt. Vielfach sind Verfälschungen des Öles beobachtet worden, wozu ja die Gelegenheit sehr günstig ist; als Ersatzmittel kommen ferner allerlei Kunstprodukte auf den Markt, die sich zum Teil Phantasienamen, wie Hallol, Terabentine usw. zulegen und nur selten sich offen als Terpeninersatz bezeichnen. Immerhin bilden selbst die reinsten Öle dieser Art keinen wirklichen Ersatz für echtes Terpeninöl, ihnen fehlt in erster Linie die ausgezeichnete Ozonisierbarkeit des Öles. Dem Geruche nach sollen gut gereinigte Öle manchmal schwer von echten Ölen zu unterscheiden sein; für die brenzlich-sauer riechenden, verhältnismäßig billigen Kienöle sind verschiedene Reinigungsverfahren angegeben worden. So behandelt *Kaas*⁹⁾ genanntes Öl nach einer Vorreinigung mit trockenen (Erd-) Alkalien mehrere Male kalt und warm mit einer 10%igen alkoholischen Kalilösung, die durch Waschen usw. entfernt wird. *Hesse*¹⁰⁾ destilliert das vorgereinigte Öl über geringe Mengen (0,3%) Natrium- oder Calciummetall, und *Heber*¹¹⁾ schüttelt mit 4–5%iger, neutraler, saurer oder alkalischer Permanganatlösung. Nach dem Verfahren der *Chemischen Werke Finsterwald*¹²⁾ soll sich die Ozonisierbarkeit des Kienöles durch Zerstäuben in einer Sauerstoffatmosphäre erhöhen lassen, wobei gleichzeitig der kienige Geruch verschwinden soll. *Frankforter*¹³⁾ suchte die harzreichen, von der Holzindustrie als wertlos weggeworfenen Stämme der im Norden und Westen der Vereinigten Staaten sehr verbreiteten Koniferen *Pinus resinosa* und *Pseudotsuga taxifolia*

(Norway pine und Douglas fir) auf Terpentin zu verarbeiten, die nach der im Süden üblichen Methode der Anzapfung nicht genügend Harz lieferten. Durch Extraktion, Wasserdampf- oder trockene Destillation ließ sich aus genanntem Material Terpentin in einer zwischen 6 und 42% schwankenden Ausbeute erzielen, der 22% Öl lieferte. Ebenso stellten *Walker, Wiggins und Smith*¹⁴⁾ durch Destillation der mit Harz gesättigten Stümpfe und Wurzeln der langnadeligen Fichte (im Süden der Verein. Staaten) mit verschiedenen stark überhitztem und nicht überhitztem Dampf Terpeninöl dar; am meisten befriedigten die Resultate, die mit auf 180° erhitztem Dampf erzielt wurden. Bemerkenswert war der hohe Gehalt des Öles an Terpeneol. Nach einer von *Sundvik*¹⁵⁾ gegebenen Charakterisierung des Kienöls unterscheidet sich letzteres gegenüber dem Terpeninöl 1. durch die überauslangsame Bildung des O-haltigen Körpers bei der Verharzung an der Luft; 2. durch die sehr schwache oder negative Jodreaktion; 3. durch die nur geringe Rauchbildung, die Kienöl, auf Fließpapier gebracht, in einer Cl-Atmosphäre gibt; 4. durch den eigentümlichen Geruch. Die erstgenannte Eigenschaft schließt die Verwendung des Kienöls zu officinellen Zwecken (bei P-Vergiftungen usw.) aus. Zur Erkennung von Kienöl gegenüber Terpeninöl leistete die *Herzfeldsche Reaktion* gute Dienste, doch blieb die Reaktion aus bei dem in einem Terpeninöl gelösten Destillationsrückstand des Kienöls. Sehr wünschenswert wäre es gewesen, wenn *Sundvik* bei der Fraktionierung der Kienöle die einzelnen Fraktionen auf ihre Reaktion mit SO₂ geprüft hätte. Seine Versuchsergebnisse ordnet *Sundvik* in einer Tabelle; die optische Drehung der Kienöle und merkwürdigerweise auch der französischen Terpeninöle war rechts; bei der Siedeanalyse der ersteren zeigte sich eine Anhäufung zwischen 160 und 170°. Schlecht gereinigte Öle enthielten Methylalkohol, Aceton und Säuren, ein verfälschtes 30–40% Petroleum. Über die Bestimmung von Petroldestillation und Benzol im Terpenin- und Kienöl nach *Böhme*, Chem.-Ztg. **30**, 633, vgl. diese Z. **19**, 1726 (1906).

Obwohl die bedeutsamen Iononpatente im kommenden Jahre ablaufen, findet dieses begrenzte Gebiet noch vielfache Bearbeitung. *Knoll & Co.*¹⁶⁾ kondensieren Citral mit Aceton oder Homologen ohne Lösungsmittel mit kleinen Mengen (0,6–0,8%) metallischem Natrium. Aus den bei unvollständiger Einwirkung von Mineralsäuren auf Pseudononon und Verwandte entstehenden sog. Hydraten lassen sich nach den Angaben derselben Firma cyclische Derivate gewinnen. Ein Citralhydrat stellen *Chuit, Naef & Co.*¹⁷⁾ aus dem labilen citraldihydrosulfosauren Na unter besonderen Reaktionsbedingungen dar. Das fälschlich Hydrocitral genannte Produkt liefert, mit Aceton kondensiert, *ψ*-Iononhydrat. Wie die Genannten weiter fanden, ist es für die Darstellung des letzteren aus Citralhydrat, wie auch des Ionons aus Cyclocitral — beides

⁶⁾ Fr. P. 362 956.

⁷⁾ Fr. P. 369 449. E. P. 5032 (1906).

⁸⁾ Chem. Ind. **29**, 241 (1906); diese Z. **20**, 1005 (1907).

⁹⁾ D. R. P. 170 543, 180 207.

¹⁰⁾ D. R. P. 180 499.

¹¹⁾ D. R. P. 170 542.

¹²⁾ D. R. P. a. C. 14 974.

¹³⁾ J. Am. Chem. Soc. **28**, 1467 (1906).

¹⁴⁾ Chem. Engineer **3**, 78 (1906). Diese Z. **19**, 1726 (1906).

¹⁵⁾ Zeitschrift für Olof Hammarsten. XVIII. Upsala 1906. Diese Z. **20**, 1003 (1907).

¹⁶⁾ D. R. P. a. K. 27 217. D. R. P. a. K. 30 342.

¹⁷⁾ Fr. P. 364 480/81.

aus den Malon- bzw. Cyanessigsäurederivaten des Citrals gewonnen — nicht erforderlich, das „Hydro-“ oder das Cyclocitral herauszuarbeiten; es genügt, die Spaltung der genannten Säurederivate bei Gegenwart von Aceton vorzunehmen, wobei die Kondensation zu Ionon bzw. ψ -Iononhydrat sich gleich vollziehen soll. Coulin¹⁸⁾ verwendet den bei der Einwirkung von Säuren auf ψ -Ionon als Nebenprodukt auftretenden dem ψ -Iononhydrat isomeren Körper $C_{13}H_{22}O_2$ vom F. 80° ebenfalls zur Darstellung von Riechstoffen durch Einwirkung von Säuren. In dasselbe Gebiet, als zur Darstellung von Ionon dienend, fällt das Merlingsche Verfahren¹⁹⁾ zur Gewinnung von 1-4-Cyclogeraniumsäure.

Charabot und Hébert²⁰⁾ verfolgten die Bildung und Verteilung des ätherischen Öles und seiner Bestandteile bei der süßfrüchtigen Orange in drei verschiedenen Wachstumsstadien: bei ganz jungen, von Blättern und Stengeln befreiten Zweigen (Stand Ende Mai), dann bei jungen Zweigen drei Wochen später, endlich bei älteren, zwei bis vier Jahre alten Zweigen. Im ersten Stadium enthielten die Zweige zwölfmal soviel Öl (auf dieselbe Menge Trockensubstanz berechnet) als die Stengel. Im zweiten Stadium hatte das Öl in den Stengeln ab-, in den Blättern zugenommen; die absolute Ölmenge war gestiegen. Im letzten Stadium war die Ölmenge in den Blättern merklich, in den Stengeln erheblich kleiner geworden. Bezüglich der Verteilung der Bestandteile des Öles wurde festgestellt, daß das Citral sich vornehmlich in den Blättern, weniger in den Stengeln vorfindet; im Blätteröl („Orangen-Petitgrainöl“) tritt zwischen dem ersten und zweiten Stadium eine Vermehrung des Citral- und des Estergehaltes ein, auch wird das Verhältnis der freien Alkohole zu den gebundenen größer; später nimmt der Gehalt an Gesamtalkoholen ab, und endlich wird auch die Esterifikation langsamer. Nach denselben Gesichtspunkten wurde von denselben Autoren im Laboratorium der Firma Roure-Bertrand Fils²¹⁾ die Ölbildung in der Wermutpflanze *Artemisia absinthium* L. untersucht. Auch hier nahm bei den jungen Pflanzen der Ölgehalt anfänglich zu bis zum Beginn der Blütezeit. Von da ab nahm aber die Ölmenge relativ wie absolut ab, und zwar während der Reifung der Frucht, für welchen Vorgang das Öl die erforderliche Energie zu liefern scheint. Ganz ähnliche Verhältnisse fanden sich bei der *Verbena triphylla*²²⁾ wieder; auch hier wurde beobachtet, daß das Öl nach den Blüten zu wandert, wo es sich an Citral anreichert und zum Teil (vornehmlich das Citral) zur Entwicklung der Frucht verbraucht wird.

Eine Übersicht über die bisher bekannten HCN-liefernden Pflanzen, deren Zahl wiederum um mehrere vermehrt ist, gab Greshoff²³⁾ in einem Vortrag vor der British Association und weiterhin

in einem Nachtrag. Von Hérissé²⁴⁾ wurde eine Methode zur Bestimmung des bei der Zerlegung solcher HCN-liefernden Glykoside sich abspaltenden Benzaldehyds angegeben. In den Wurzeln verschiedener Primulaarten fanden Goris und Ducher²⁵⁾ ein durch Fermente spaltbares, anscheinend Methylsalicylat gebendes Glykosid.

Eine sehr bemerkenswerte und für die Praxis bedeutsame Untersuchung über den Einfluß der Destillationszeit und der Hybridation auf die Zusammensetzung einiger ätherischer Öle verdanken wir Birckenstock²⁶⁾.

Die sog. Spikekrankheit der Sandelholzbäume, von der früher die Rede gewesen ist, veranlaßte den Botaniker der indischen Regierung, Barber²⁷⁾, in bestimmten Bezirken der Präsidentschaft Madras den Bau der Wurzel, überhaupt das Ernährungssystem des genannten Baumes eingehend zu untersuchen, um so mehr, als Barber die Spikekrankheit für eine Wurzelkrankheit hält. Hiernach ist von großer Bedeutung für das Gedeihen des Baumes die 1871 von Scott zuerst beobachtete parasitäre Ernährung; der Sandelbaum saugt sich mittels kleiner Wurzelknöllchen an das Wurzelsystem benachbarter Pflanzen fest und verschafft sich von dorthin einen Teil seiner Nahrung. Dieses Schmarotzertum hat Barber in seinen einzelnen Stadien mikroskopisch verfolgt, und er gibt eine Zusammenstellung der als Wirte in Betracht kommenden Pflanzen. Wie erneut festgestellt wurde, hängt der Gesundheitszustand des Sandelbaumes wesentlich von der umgebenden Flora ab, von der direkt auf die Qualität eines Sandelbestandes geschlossen werden kann. Sein Mitarbeiter Rama Rao widerlegte die bisher gehegte Anschauung, daß Sandelbäume in Höhen unter 900 Fuß nur wenig Kernholz bildeten, und falls überhaupt, dann nur ölarmes. Nach Genanntem hängt die Bildung des Kernholzes von anderen Bedingungen ab; auch hierbei spielen die pflanzlichen Begleiter des Baumes eine wichtige Rolle. Nach neueren Berichten hat die Krankheit sich auf den Bezirk Mysore beschränkt und keine weiteren Fortschritte gemacht. Trotzdem hat der Maharadscha dieses Staates einen Preis von 10 000 Rupien (= rund 20 000 M) ausgesetzt auf die Entdeckung der Ursache der Krankheit und die radikale Beseitigung. Der Konservator der Mysoreregierung stellte alle auf die Spike bezüglichen Berichte zusammen.

Die bekannte Reizwirkung der Balsamika (Terpentinöl, Sandelöl, Copaiva-, Gurjunbalsam usw.) gab Vieth²⁸⁾ Veranlassung, die physiologische Wirkung dieser Körper mit ihrer chemischen Zusammensetzung zu vergleichen. Vieth gelangte zu dem Schluß, daß man aus letzterer auf die Art der Wirkung schließen kann; terpen- bzw. sequiterpenreiche Balsamika, wie Cedernöl, Copaiva- und Gurjunbalsam sollen stark reizend auf Haut, Magen und Nieren wirken; dasselbe, nur in

18) D. R. P. 172 653.

19) D. R. P. 175 583.

20) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 798 (1906).

21) Bericht dieser Firma April 1906.

22) Ebenda. Oktober 1906, 1.

23) Ar. d. Pharm. **244**, 397, 665 (1906).

24) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 545 (1906). Diese Z. **20**, 196 (1907).

25) Bll. des sciences pharm. **13**, 536 (1906).

26) Moniteur Scient. Dr. Quesneville, Mai 1906, 352; diese Z. **20**, 1001, (1907).

27) Chem. u. Drugg. **69**, 824 (1906).

28) D. med. Wochenschr. **32**, 64 (1906).

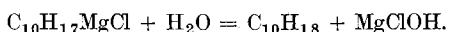
schwächerem Maße, ist den an Terpenalkoholen reichen Ölen (Sandelöl) eigen. Harzsäuren (Kolo-phonium, Copaivabalsam) bewirken Durchfall. Frei von Nebenwirkungen sind die neutralen Resene. Versuche ergaben, daß durch Veresterung der Alkohole mit Harzsäuren oder anderen Säuren Produkte entstehen, die ebenfalls reizfrei sind; hierher gehören die von Knoll & Co.²⁹⁾ dargestellten Salicylsäure- und Kohlensäureester des Santalols und die entsprechenden Verbindungen aus Copaivabalsam. Die günstigen Wirkungen des erstgenannten Präparates („Santyl“) wurden von Sachs³⁰⁾ bestätigt. Denselben Zweck dienen die von der Firma v. Heyden³¹⁾ dargestellten Santalol-ester der Stearinsäure und ähnlicher hochmolekularer Säuren. Nach Brüning³²⁾ ist die lähmende Wirkung des in Amerika officinellen, bei uns fast vergessenen Wurmsamenöls (von *Chenopodium anthelminticum*) auf Spulwürmer der des zu diesem Zweck meist verwendeten Santonins mindestens ebenbürtig. Die Darreichung erfolgt in einer 5%igen wässrigen Emulsion unter Zusatz von Geschmackskorrigenzien und begegnet kaum Schwierigkeiten. Die Askariden werden nur gelähmt, nicht abgetötet, da sie, in ölfreie Flüssigkeiten gebracht, wieder beweglich werden. Der Träger der Wirkung ist ein von Schimmel & Co. im Öle nachgewiesener Körper $C_{10}H_{16}O_2$. Brüning stellte weiterhin die Wirkungsweise des Öles auf kleinere Tiere, auf Blut, Milch, Eiweißlösungen und auf Kulturen von Kolibakterien fest. Die Arbeit von K. Kobert³³⁾ über die an der gehemmten Entwicklung der Milchkulturen gemessene antiseptische Kraft der ätherischen Öle und ihrer Hauptbestandteile ist im letzten pharmazeutisch-chemischen Jahresbericht abgehandelt worden. Das zur Behandlung von Hautverdickungen, Narben usw. bekannte, aus Senföl und NH_3 dargestellte Thiosinamin hat sich in Verbindung mit Natriumsalicylat unter dem Namen Fibrolysin-Mendel (Merk) vielfach bewährt, so bei Teschemacher³⁴⁾ in einem Falle von diabetischen Fingerkontrakturen, bei Arthritiden (Salfeld)³⁵⁾, in der Frauenpraxis (Vogelsänger³⁶⁾, bei Penisverengung (Schourp)³⁷⁾. Über einen Fall von Temperatursteigerung nach viertägiger Thiosinaminanwendung berichtet Brinitzer³⁸⁾, der nach jeder Injektion Auftreten von Fieber, wohl infolge einer Idiosynkrasie, beobachtete; doch verschwand dasselbe wieder, vielleicht durch Gewöhnung, bei Applikation kleinerer Dosen. Über einen von Drescher mitgeteilten Fall von tödlicher Vergiftung infolge Inhalation von Terpinöldämpfen, sowie über eine von Upsher Smith ausgeführte Untersuchung

eines Eukalyptusöles, von dem eine Überdosis den Tod bewirkte, ist in dieser Z. **20**, 1008 (1907) berichtet. Unter 3000 Vergiftungsfällen, die eine von Löbl³⁹⁾ aufgestellte, 17 Jahre umfassende Statistik aufweist, sind zwei Fälle zu erwähnen, in denen Campher (ohne Erfolg) zur Anwendung kam. In einem Falle nahm ein Mann 6 g Campher, in Wein gelöst, zu sich, im anderen eine Frau 3 g, teils fest, teils in Wein gelöst. Die Symptome waren im allgemeinen dieselben; Herzklopfen, Ohnmacht, Schwindel, später Krämpfe, epileptiforme Anfälle, Bewußtlosigkeit. Nach Magenausspülung trat Beruhigung ein, in der Folge aber, nach einem durch Chloroform bewirkten Schlaf, traten Erbrechen und Erregungszustände auf. Die Magenschmerzen waren in einem Falle nach acht Tagen noch wahrnehmbar. In einem dritten Falle in England⁴⁰⁾ trat nach einer zu verbrecherischen Zwecken eingegebenen, nicht ermittelten Dosis Campher 48stündige Bewußtlosigkeit eines Mannes ein.

In ihrer Dissertation: „Über die Beziehungen zwischen Struktur und Geruch bei organischen Verbindungen“, schreibt Gertrud Woker⁴¹⁾ den mehrfachen Bindungen, die sich in der Mehrzahl der (im weitesten Sinne) riechenden Verbindungen finden, besonderen Einfluß zu auf die Fähigkeit, Geruch zu entwickeln. Die Mehrfachbindung braucht nicht immer zwischen zwei Kohlenstoffatomen zu herrschen, da auch Gruppierungen wie $C:O$, $C:N$ und $C:N$ in gleicher Weise gegenüber den schwächer riechenden Körpern mit den Atomkomplexen $C.O$ und $C.N$ von Einfluß sind. Hierfür verweist die Verf. auf die Aldehyde, Ketone, Säuren, Nitrile und Isonitrile einerseits, die Alkohole andererseits. Weiterhin erörtert Fräulein Woker den Einfluß zweier Doppelbindungen im Vergleich zu einer dreifachen, des Eintritts von Schwefel an Stelle von Sauerstoff, der Häufung gleichartiger Atomgruppen und der Ringschließung.

Spezieller Teil.

Zur Klärung der zwischen Pinen und Camphen bzw. ihren Chlorhydraten bestehenden Beziehungen bediente sich Hesse⁴²⁾ der Grignardschen Reaktion in der Form:



Diese Reaktion bot den Vorteil großer Ausbeuten und geringer Isomerisationsmöglichkeiten. Die Organo-Mg-Verbindungen entstanden in einer Ausbeute von 70–80% der Theorie durch Zufügen der in Äther gelösten Terpenchlorhydrate zum Mg, während dieses sich mit geringen Mengen eines leicht reagierenden Halogenalkyls in Äther umsetzt. Das bei der Umsetzung der genannten Mg-Verbindungen entstehende Produkt $C_{10}H_{18}$, Camphan vom F. 153°, war in beiden Fällen identisch, womit bewiesen war, daß den Chlorhydraten des

²⁹⁾ D. R. P. 173 240; diese Z. **19**, 2000 (1906).
D. R. P. 167 170.

³⁰⁾ Therap. Monatsh. **13**, 297 (1906).

³¹⁾ D. R. P. 182 627.

³²⁾ Medizin. Klinik **1906**, Nr. 29. Z. exp. Path. und Ther. **3**, 564 (1906).

³³⁾ Beilage zum Oktoberbericht **1906** von Schimmel & Co.

³⁴⁾ Therap. Monatsh. **13**, 21 (1906).

³⁵⁾ Ebenda 601.

³⁶⁾ Korr.-Bl. f. Schweizer Ärzte **1906**, Nr. 2.

³⁷⁾ Therap. Monatsh. **13**, 604 (1906).

³⁸⁾ Berl. kl. Wochenschrift **1906**, 104.

³⁹⁾ Wien. kl. Wochenschr. **34**, 886 (1905); ref. Therap. Monatsh. **13**, 159 (1906).

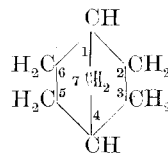
⁴⁰⁾ Chem. u. Drugg. **68**, 970 (1906).

⁴¹⁾ Inaug.-Diss., Bern 1906.

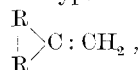
⁴²⁾ Berl. Berichte **38**, 1127 (1906). Vgl. D. R. P. 182 943 u. diese Z. **20**, 1006 (1907).

Pinens und Camphens dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome zukommen muß. Für die Camphersynthese war ferner die Beobachtung Hesse von Wichtigkeit, daß Pinen-Mg-Chlorhydrat, mit Luft oder Sauerstoff behandelt, O aufnimmt unter Bildung eines Körpers der Formel $C_{10}H_{17}OMgCl$, das, mit Wasser umgesetzt, in einer sehr guten, 85% betragenden Ausbeute aktives Borneol liefert, das zu aktivem Campher oxydiert werden konnte.

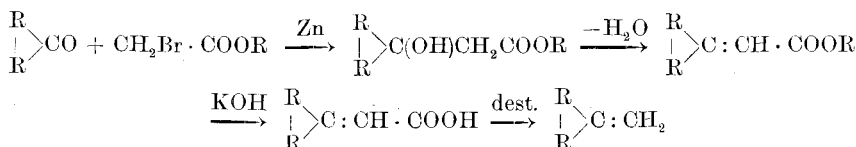
In den aus seinen Versuchen gezogenen Schlüssen spricht sich Hesse u. a. dahin aus, daß Borneol und Isoborneol beides stereomere sekundäre Alkohole sind, und er stellt sich somit auf den Boden der Bredt'schen Anschauungen; über die Struktur des Camphens spricht er sich nicht bestimmt aus. Kondakow⁴³⁾ ist gegenüber Hesse der Meinung, daß die Kontroverse über die Konstitution des Isoborneols deshalb noch nicht entschieden werden kann, weil man bisher versäumt hat, das Ausgangsmaterial, insbesondere das Camphen, auf seine Einheitlichkeit zu prüfen. Je nachdem im letzteren Bornylen oder Cyclen enthalten ist, kommt man zu anderen Schlüssen über den Bau des Isoborneols, über den nur dann diskutiert werden darf, wenn es sich in allen Fällen um ein wohlcharakterisiertes Produkt gleichen Ursprunges handelt. Kondakow ist der Meinung, daß Isoborneol, trotz des leichten Übergangs in Campher ein tertiärer Alkohol ist. Zur Nomenklatur der Camphan- und Fenchanderivate, denen das Ringsystem:



zugrunde liegt, bringt Kondakow⁴⁴⁾ folgendes Benennungsschema in Vorschlag: Das Ringsystem nennt er Bicycloheptan; je nach der Stellung, die die eintretenden Methylgruppen innerhalb des Ringes einnehmen, wird z. B. Camphan als 1, 7, 7-Trimethylbicycloheptan, Fenchan als 2, 2, 4-Trimethylbicycloheptan bezeichnet. Gegenüber der bisherigen Gepflogenheit, solche mehrfachen Ringe nach der Zahl der sie bildenden C-Atome zu benennen, bietet der Kondakow'sche Vorschlag keine Vorteile, um so weniger, als, wie es scheint, nur auf Ringsysteme mit para-Brückenbindung Rücksicht genommen ist, nicht aber auf Verbindungen vom Typus des Pinens, Sabinens, Carons usw. Eine Reihe sehr wertvoller Arbeiten verdanken wir wieder dem bahnbrechenden Forscher der Terpenechemie, Wallach⁴⁵⁾. Er berichtete über die Darstellung der sog. cyclischen Methenkohlenwasserstoffe des allgemeinen Typus



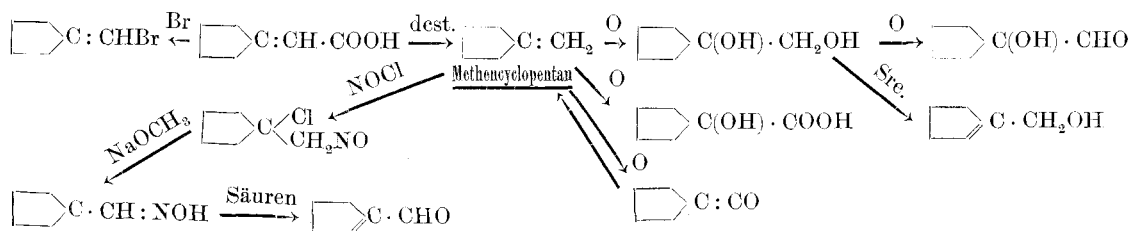
die sich leicht aus cyclischen Ketonen und Bromessigester mit Zink in Benzollösung nach dem Schema bilden:



Nach dieser Methode wurden dargestellt: Methencyclopentan-, -hexan-, -heptan und die drei isomeren Methenmethyleyclohexane. Es sind dies niedrigsiedende Flüssigkeiten von ungefähr demselben Sp. wie die Benzol-KW-stoffe vom selben C-Gehalt; bemerkenswert ist ihre geringe Dichte, sowie die abnorm hohe Molrefraktion; es schien, daß der

semicyclischen Doppelbindung nicht das gewöhnliche Inkrement der Doppelbindung, 1,707, zukommt, sondern rund 2,05, da die Molrefraktion ausnahmslos um 0,343 höher war, als berechnet. Die Methen-KW-stoffe sind durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet; ihre Umwandlungen seien in folgendem Schema veranschaulicht:

[\square C = Cyclopentanrest]



Durch Kondensation von p-Methyleyclohexanon mit α -Bromisbuttersäureester und Zink gelangte Wallach zum semicyclisch gebauten Dihydroterpinolen \square , das sich unter Umlagerung des erwarteten Δ_3 -Menthens gebildet hatte. Die Konstitution ergab sich aus dem Auftreten von

Aceton und Methylhexanon bei der Permanganat-oxydation. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 trat Rückumlagerung zum Δ_3 -Menthen ein.

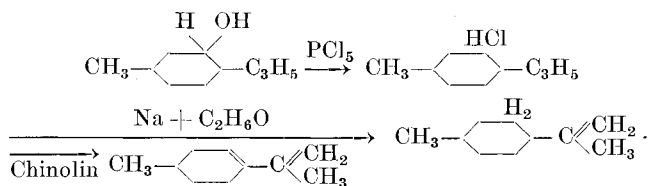
Semmler⁴⁶⁾ gelangte, vom Isopulegol ausgehend, durch folgende Reaktionen zum $\Delta_8(9)$ -Menthen und zum $\Delta_3, 8(9)$ -Menthadien:

⁴³⁾ Chem.-Ztg. **30**, 497 (1906).

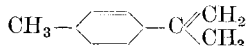
⁴⁴⁾ J. prakt. Chem. **74**, 420 (1906).

⁴⁵⁾ Lieb. Ann. **341**, 316 (1906).

⁴⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 2482 (1906).



Die Formel eines möglicherweise entstandenen $\Delta^2,8(9)$ -Menthadiens war dadurch ausgeschlossen, daß



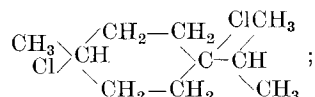
bei der Addition von Brom nicht 4, sondern nur 2 At. Br angelagert wurden, wodurch die Anwesenheit eines Systems von konjugierten Doppelbindungen erwiesen ist. Nach Semmler sind die von Perkin jun. durch Wasserabspaltung aus seinen Mentholen erhaltenen ungesättigten Menthene nicht rein und sehr wahrscheinlich umgelagert.

Weitere Beobachtungen Wallachs⁴⁷⁾ aus der Pinenreihe umfassen eine große Zahl von Pinderivaten und deren Zusammenhang (Pinocarveol, Pinocarvon, Pinocamphon, Carvopinon usw.), über die nicht in Kürze berichtet werden kann; es muß deshalb auf die sehr ausführliche Abhandlung selbst verwiesen werden. Die bedeutsamste Arbeit Wallachs⁴⁸⁾ jedoch war die Untersuchung über den Bau des Terpinens. Dieses Terpen konnte bisher nur durch das Nitrosit charakterisiert werden, aus dem es sich aber nicht regenerieren läßt. Wallach fand, daß aus angereichertem Material sich nach der beim Sylvestren ausgearbeiteten Methode leicht feste Dihalogenhydrate des Terpinens gewinnen lassen, die denen des Dipentens sehr ähnlich sind und von verschiedenen Forschern damit verwechselt worden sind. Das Dichlorhydrat des Terpinens schmilzt bei 51–52° (das des Dipentens: 49–50°) das Dibromhydrat bei 58–59° (Dipenten: 64°), das Dijodhydrat: 76° (77° und 78–79°). Das zugehörige Terpin schmilzt bei 135–136°. Mit den entsprechenden Dipentenverbindungen zusammengebracht, tritt sehr erhebliche Schmelzpunktdepression ein, ja meist Verflüssigung, so daß aus diesem Grunde in vielen Fällen eine Isolierung des Terpinens unmöglich sein mußte. Aus den Halogenderivaten läßt sich das Terpinen durch Kochen mit Anilin wiedergewinnen und zeigt dann folgende Konstanten:

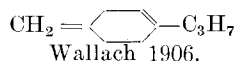
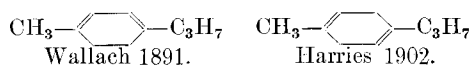
D_{20}^{20} 0,846; Kp. 179–181°; n_D^{20} 1,4789;
MR. 45,58.

Aus einem Gemenge von Dipenten- und Terpinendihydrochlorid läßt sich das letztere durch Wasserdampfdestillation mit 2%iger wässriger Kalilauge isolieren, indem es unter diesen Bedingungen nur langsam angegriffen wird und im Destillationsrückstand verbleibt, während Dipentenchlorhydrat flüchtiges Dipenten und α -Terpineol liefert. Das Terpinendihydrochlorid vom F. 52° entstand ferner aus dem Baeyer'schen γ -Terpineol vom F. 69° mit Eisessigsalzsäure (neben Dipentendichlorhydrat), ferner, was für die Struktur des Terpinens von großer Bedeutung war, aus Sabinen und aus Thujen; bisher waren die hierbei auftretenden Halogenide für Di-

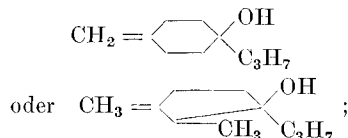
pentenderivate angesehen worden, mit Unrecht, wie Wallach durch das oben angegebene Trenungsverfahren nachweisen konnte. Behandelte man Terpinendichlorhydrat längere Zeit mit wässrigen Alkalien, so resultierte ein neues Terpeneol von folgenden Konstanten: D_{20}^{20} 0,929; Kp. 212–214° n_D^{20} 1,4803, dem Wallach wegen des Zusammenhanges mit Terpinen den Namen Terpinenol gab. Dieses konnte außerdem nachgewiesen werden in dem ätherischen Öl der langen Ceyloncardamomen und im süßen Majoranöl. Vom gewöhnlichen α -Terpineol unterschied sich das neue Isomere scharf durch seine Oxydationsprodukte, sowie dadurch, daß es, mit HCl behandelt, nur Terpinen-2HCl lieferte und mit verd. H_2SO_4 in das neue Terpin vom F. 137° überging. Semmler⁴⁹⁾, der dieses Gebiet gleichzeitig in Angriff nahm und kurz nach Erscheinen der Wallach'schen Veröffentlichung darüber berichtete, weicht in manchen Punkten von den Auffassungen Wallachs ab, so besonders in der Erklärung der Bildung der verschiedenen Terpendihydrochloride. Auf die zwischen beiden Autoren über diesen Gegenstand entsponnene Diskussion kann hier nur verwiesen werden. Aus allen Beobachtungen zieht Wallach folgende Formel für das Terpinendichlorhydrat



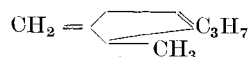
für das Terpinen selbst kommt einer der folgenden Ausdrücke in Betracht, deren letzter neu ist:



Über die Konstitution des Terpinenols sagt Wallach vorläufig nichts bestimmtes aus; Semmler, der bei der Behandlung von Sabinen mit Ameisensäure bei –20° den Ester eines Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ erhielt, stellt für diesen eine der beiden Formeln auf:



außerdem entstand ein durch sein sehr geringes spez. Gew. ausgezeichnetes Terpen, D_{20}^{20} 0,829–0,831, das er als ein Cyclopentadien der Formel



ansieht. Für den von Wallach im Majoranöl aufgefundenen Alkohol schlägt Semmler, aller-

⁴⁷⁾ Lieb. Ann. **346**, 220 (1906).

⁴⁸⁾ Ebenda **350**, 141 (1906).

⁴⁹⁾ Berl. Berichte **39**, 4414 (1906).

dings ohne Wallachs Zustimmung zu finden, den Namen „Origanol“ vor.

Über die Arbeiten Aschans über die Terpenfraktionen des finischen Kiefern- und Fichtenterpentins, sowie die Mitteilungen von Ahlström und Aschan über die Pinenfraktionen des französischen und amerikanischen Terpentins siehe die Referate in dieser Z. **20**, 1004 (1907).

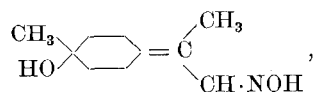
Frankforter und Frary⁵⁰⁾ stellten durch einwöchige Einwirkung von freiem Cl (aus HCl und KMnO₄ in wässriger CHCl₃-Emulsion) auf Pinenhydrochlorid mehrere Cl-Substitutionsprodukte des Pinen dar, so Chlorhydrate des fünf-, sechs- und neunfach substituierten Kohlenwasserstoffes. Weiter stellten die Genannten aus dem Terpentin der „Western Fir“ ein neues, in seinen Konstanten dem Pinen sehr ähnliches Terpen dar von folgenden Eigenschaften: Kp. 152 bis 153°, D₂₀ 0,8598, n_D 20° 1,472 99, α_D - 47,2°. HCl-Derivat, F. 130—131°. Vom Pinen unterschied es sich durch die Nichtdarstellbarkeit des Nitrosochlorids, durch den F. des Hydrobromids (102°, Pinen-HBr: 90°) und durch das mit Cl aus dem Hydrochlorid gewinnbare Dichlorsubstitutionsprodukt. Die Verf. nennen das Terpen „Firpen“.

Zur Wahrung seiner Priorität gegenüber den oben besprochenen Ausführungen Hesses über die Gewinnung von Borneol aus oxydierten Pinen-Mg-Verbindungen weist Houben⁵¹⁾ darauf hin, daß er schon früher, 1902, bei Gelegenheit der Darstellung von Carbonsäuren aus Organomagnesiumverbindungen zu Borneolaten gelangt war. Auch war ihm die Einleitung der Reaktion durch Zusatz geringer Mengen einer fertigen Mg-Verbindung bekannt. Houben⁵²⁾ gab ferner ein Verfahren zur Darstellung von Estern empfindlicher Alkohole mittels Mg-organischer Verbindungen bekannt.

Zur glatten Darstellung von γ-, δ- und ε-Glykolen, die sonst nur schlecht zugänglich waren, reduziert Semmler⁵³⁾ die zugehörigen γ-, δ- oder ε-Lactone mit Na in siedendem Äthyl- oder Amylalkohol. Die Methode ließ sich auf aliphatische, aromatische und alicyclische Lactone anwenden und gab zwischen 20 und 60% schwankende Ausbeuten. Die neben den Glykolen entstehenden Oxyssäuren ließen sich mit konz. H₂SO₄ in die Lactone zurückverwandeln; mit alkoholischer HCl im Rohr gingen die Glykole unter H₂O-Abspaltung in Oxyde über. Semmler verfolgte besonders das Verhalten der von ihm und Bartelt⁵⁴⁾ auf ihre Isomerieverhältnisse eingehend studierten isomeren Fencholensäuren und deren Lactone. Gegen die von Semmler und McKenzie (Berl. Berichte **39**, 1158 [1906], diese Z. **20**, 1007 [1907]) erbrachten Konstitutionsbeweise für den Buccocampher (Diosphenol) erhebt Kondakow⁵⁵⁾ den Einwand, daß durch seine und durch anderer Arbeiten der Weg zum Abbau und zur Synthese des ge-

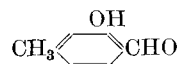
nannten Körpers vorgezeichnet gewesen sei, und daß die einzige selbständige Arbeit der genannten Autoren in der Darstellung des Glykols, C₁₀H₂₀O₂, zu suchen sei. Demgegenüber betont Semmler⁵⁶⁾ mit vollem Recht energisch die Berechtigung seiner Ansprüche.

Auf die Veröffentlichungen von Borsche und Lange⁵⁷⁾, sowie daran anschließend von Houben und Doeschner⁵⁸⁾ über verschiedene schwefelhaltige Derivate des Borneols kann nur verwiesen werden, ebenso auf die schon in Referaten besprochenen Arbeiten⁵⁹⁾ von v. Soden und Treff und von Zeitschel über Nerol. Wallach⁶⁰⁾ untersuchte gemeinschaftlich mit Schmitz eine Reihe von Anlagerungsprodukten des β-Terpineols vom F. 32°, unter denen das Nitrosochlorid bemerkenswert war. Durch HCl-Entziehung mit NaOCH₃ entstand daraus ein Oxyxim, wahrscheinlich der Formel

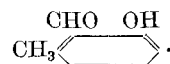


das, mit schwachen Säuren gekocht, einen Aldehyd C₁₀H₁₄O, mit starken Säuren jedoch ein Keton derselben Formel lieferte, das durch sein hohes spez. Gew. 1,001 auffiel und von Wallach für ein bicyclisches Keton gehalten wird. Wegen der Beständigkeit des Ketons gegen Säuren konnte ein Dreiring nicht vorhanden sein.

Wie Chuit und Bölsing⁶¹⁾ nachwiesen, ist der von Tiemann und Schotten aus m-Kresol nach der Reimerschen Synthese erhaltene Homosalicylaldehyd ein Gemenge zweier Isomere, wie schon die Darsteller vermuteten, aber nicht beweisen konnten. Die Trennung der beiden mit Wasserdampf flüchtigen o-Aldehyde gelang im Kleinen durch fraktionierte Krystallisation der Oxime, später durch Wasserdampfdestillation des Gemenges mit einer unzureichenden Menge Natronlauge. Der „stärker saure“ Aldehyd vom F. 59° blieb hierbei im Rückstand, es ging hauptsächlich der Aldehyd vom F. 32° über. Eine Trennung ließ sich auch dadurch erzielen, daß das Gemisch mit kaltem Wasser geschüttelt und portionenweise mit Natronlauge versetzt wurde. Zuerst bildete sich die Na-Verbindung des hochschmelzenden Aldehyds; es kam ein Moment, wo nur niedrighschmelzende Aldehyd frei war. Ebenso eigneten sich zur Trennung die Ca- und die Ba-Salze. Dem hochschmelzenden Aldehyd kam die Formel



zu, dem bei 32° schmelzenden Isomeren die Formel



Über die sich von den einzelnen Kresolen ableitenden Cumarine ist schon in dieser Z. **19**, 1732 (1906)

⁵⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. **28**, 1461 (1906).

⁵¹⁾ Berl. Berichte **39**, 1700 (1906); diese Z. **20**, 1007 (1907).

⁵²⁾ Ebenda 1736; vgl. D. R. P. 162 863. Diese Z. **19**, 446 (1906).

⁵³⁾ Ebenda 2851.

⁵⁴⁾ Ebenda 3960.

⁵⁵⁾ Chem.-Ztg. **30**, 1090, 1100 (1906).

⁵⁶⁾ Ebenda 1208.

⁵⁷⁾ Berl. Berichte **39**, 2346 (1906).

⁵⁸⁾ Ebenda 3503.

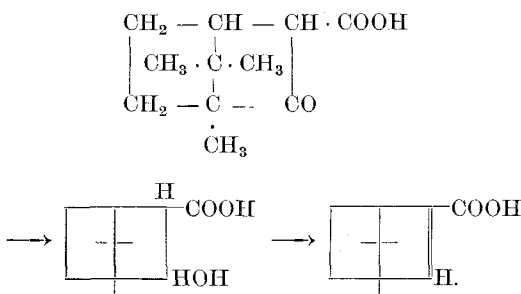
⁵⁹⁾ Vgl. diese Z. **19**, 1730, 1731 (1906).

⁶⁰⁾ Liebigs Ann. **345**, 127 (1906).

⁶¹⁾ Bll. Soc. chim. III. **35**, 129 (1906).

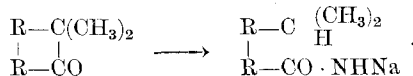
berichtet worden. Nach Law⁶²⁾ lassen sich aromatische Aldehyde in alkalischer Lösung durch elektrolitischen Wasserstoff gemäß der Gleichung: $2R \cdot CHO + 2H = R \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot R$ zu Hydrobenzoinen reduzieren; ungesättigte Aldehyde, wie Zimtaldehyd und Furfural, gaben jedoch nur Harze. v. Lippmann⁶³⁾ weist auf das Vorkommen des Vanillins in den Wurzeln der Dahlien, aus deren Extrakten der Körper nach zehnjährigem Stehen auskristallisierte.

Bredt und Burkheiser⁶⁴⁾ gelang die bisher vergeblich versuchte Reduktion der Camphocarbonsäure auf elektrolitischem Wege mittels einer Kaliumamalgamelektrode in K_2CO_3 -Lösung. Außer 2% neutraler Produkte resultierte ein Gemenge von zwei isomeren Säuren vom F. 170—171° und 101—102°, die möglicherweise im selben Verhältnis wie Borneol und Isoborneol zueinander stehen. Zur Trennung von unveränderter Camphocarbonsäure wurden die Säuren mit Dampf destilliert, wobei sie, ohne sich zu zersetzen, im Rückstand blieben. Die niedrigschmelzende Säure ging bei schneller Vakuumdestillation in die isomere Säure über, bei langsamer Destillation entstand unter H_2O -Abspaltung eine flüchtige Säure vom F. 112—113°. Der Verlauf der Reaktion war:



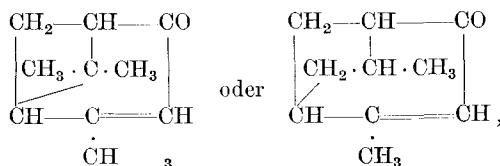
Wallach⁶⁵⁾ unterwarf die isomeren Verbindungen der Cyclohexanonreihe, die neuerdings durch die Sabatier-Senderenschen Reaktionen leicht zugänglich geworden sind, einem vergleichenden Studium. In erster Linie wurden die 1,2-, 1,3- und 1,4-Methylcyclohexanone untersucht. In geruchlicher Hinsicht stehen sich die Isomeren nahe; die Siedepunkte steigen mit der wachsenden gegenseitigen Entfernung der CH_3 - und der CO -Gruppe. Das 1,2-Methylcyclohexanon lieferte, mit Benzaldehyd kondensiert, eine flüssige Monobenzalverbindung, die beiden anderen Ketone gaben feste Dibenzalderivate. Einem eingehenden Studium wurden die Oxime und Isoxime, insbesondere des 1,3-Methylcyclohexanons, unterworfen. Kötze⁶⁶⁾ wandte seine im vorigen Jahresbericht besprochene Methodik weiter an zur Synthese verschiedener, dem Menthon verwandte cyclischen Ketone, indem er vom Phenol ausging und den daraus resultierenden Cyclohexanoncarbonester-2 in wechselnder Reihenfolge mit Na und CH_3J bzw. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ und mit Oxalester behandelte. In bezug auf die mancherlei auftretenden Zwischenprodukte muß auf die Ab-

handlung selbst verwiesen werden. In ähnlicher Weise ließen sich CH_3 - bzw. C_3H_7 -Gruppen in fünfgliederige Ringe einführen, wie an dem aus Adipinsäureester dargestellten Pentanoncarbonsäureester dargetan wurde. Entzieht man mittels alkoholischem KOH dem Carvoxim HCl, so resultiert nach Goldschmidt und Kisser ein Isocarvoxim, das, wie diese Autoren vor Jahren fanden, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 eine isomere, Carvolin benannte Base gab. Wallach⁶⁷⁾ klärte die Konstitution derselben auf und gab ihr die Formel eines 8-Oxycarvacrylamins, das, entgegen der Auffassung von Goldschmidt und Kisser, nicht auf dem Wege einer Beckmannschen Umlagerung sich bildete, da es in guter Ausbeute (40%) aus Isocarvoxim mit kochender wässriger Oxalsäure erhalten wurde, also unter Bedingungen, unter denen eine Beckmannsche Umlagerung nicht eintritt. Das neuerdings leicht zugängliche Natriumamid, das von Claisen, Haller und anderen zu Kondensationen benutzt worden war, eignet sich nach Semmler⁶⁸⁾ zur Aufspaltung von solchen cyclischen Ketonen, neben deren CO -Gruppe ein dimethyliertes C-Atom gelagert ist; die Spaltung geschieht gemäß folgendem Schema:



Semmler schließt aus dem hierbei beobachteten Auftreten des Amids einer neuen (b-), von der Mahlischen Säure verschiedenen Dihydrofencholensäure auf die Richtigkeit seiner neuen Fenchonformel, die er gegen die Einwände Kondakows⁶⁹⁾ verteidigt. Destilliert man den rohen Moschus, oder besser dessen Ätherauszug, mit Wasserdampf, so geht, wie von Walbaum⁷⁰⁾ im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden wurde, ein in Wasser schwer lösliches Öl über, aus dem nach geeigneter Reinigung ein mild nach Moschus riechendes Keton, Muskön, isoliert werden konnte.

Für das Umbellulon, den Hauptbestandteil des Öles von Umbellularia californica, ermittelte Tutin⁷¹⁾ auf Grund der Oxydationsergebnisse — Bildung einer Ketonsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, sowie, aus der Enolform der Säure durch Wasserabspaltung, eines Lactons $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, ferner einer gegen HNO_3 eigentümlicherweise sehr beständigen Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, — außerdem auf Grund der Bildung von Cymol beim Bromieren des Ketons die Konstitutionsformeln



bevorzugte jedoch wegen der Nichtidentität der Ketonsäure mit der aus Formel 1 erwarteten Pino-

⁶²⁾ J. chem. soc. **89**, 1512 (1906).

⁶³⁾ Berl. Berichte **39**, 4147 (1906).

⁶⁴⁾ Liebigs Annalen **348**, 199 (1906).

⁶⁵⁾ Ebenda **346**, 249 (1906).

⁶⁶⁾ Ebenda **350**, 204, 217, 229 (1906).

⁶⁷⁾ Ebenda **346**, 266 (1906).

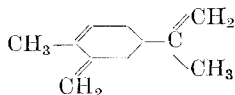
⁶⁸⁾ Berl. Berichte **39**, 2577 (1906).

⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 497 (1906).

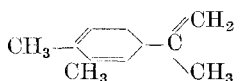
⁷⁰⁾ J. prakt. Chem. **73**, 488 (1906); Berichte Schimmel & Co., April **1896**, 99; Oktober **1896**, 99, Diese Z. **20**, 1007 (1907).

⁷¹⁾ J. chem. soc. **89**, 1104 (1906).

nonsäure die Formel II. Die Darstellung des sog. Carvonhydrats nach K n o e v e n a g e l und S a m e l ⁷²⁾ ist berücksichtigt worden, ebenso die von R u p e und L i e c h t e n h a n ⁷³⁾ studierte Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon. Ihre für den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ aufgestellte Formel



ist jedoch, wie K l a g e s ⁷⁴⁾ nachwies, falsch. Letzterer konnte das von R. und L. vergeblich gesuchte Methylcarveol durch Ersatz des CH_3MgI durch die Bromverbindung glatt darstellen; es spaltet aber schon mit Oxalsäure H_2O ab und geht in den Körper $C_{11}H_{16}$ über; statt der oben aufgestellten Formel eines ν -Terpens kommt ihm aber, infolge des sehr leichten Überganges in wahre Cymolabkömmlinge, folgender Bau eines Δ -2, 6, 8 (9)-Menthatriens zu:



R u p e gab dann in Gemeinschaft mit D o r s c h - k y ⁷⁵⁾ die Bedingungen an, unter denen die beiden isomeren Semicarbazone des Carvons darstellbar sind. L a p w o r t h ⁷⁶⁾ verfolgte die Anlagerung von HCN an verschiedene Ketone, so beim Carvon und Pulegon, und kam zu merkwürdigen Nitrilen, Cyanhydrinen und heterocyclischen Amidn.

Über die wichtigsten Untersuchungen auf dem Gebiete der ätherischen Öle ist in den Referaten laufend berichtet worden, ebenso über die hauptsächlichsten Verfälschungen; vgl. diese Z. **19**, 1728 ff sowie **20**, 1001 (1907) ff. Die vielen Unklarheiten in der Benennung der Ölgräser Indiens und Ceylons, die zum großen Teil in dem Vorkommen zahlreicher Übergangsformen ihre Ursache hat, führte den Botaniker S t a p f ⁷⁷⁾ in Kew zu einem noch nicht abgeschlossenen eingehenden Studium der einzelnen Varietäten, deren Unterscheidung infolge der bisherigen Benennung sehr erschwert war. Stapf führt eine neue Nomenklatur ein und unterscheidet die Gattung Cymbopogon mit 10 Arten, die Gattungen Vetiveria und Andropogon mit je einer Art; alle Arten werden ausführlich, mit Angabe geschichtlicher Daten, der botanischen und einheimischen Bezeichnungen beschrieben, ebenso die aus den einzelnen Arten destillierten Öle. Sehr bemerkenswert sind die Ausführungen Stapfs über die Gewinnung des ostindischen Gingergrasöls, die bisher vollständig im Dunkeln lag. Nach Stapf stammt genanntes Öl, ebenso wie das völlig davon verschiedene Palmarosaöl, von derselben Grasart, dem Rusa- oder Geraniumgras (Cymbopogon Martini Stapf) ab; in unreifem Zustande heißt das Gras bei

den Indern „Motia“ und liefert bei der Destillation das Gingergrasöl; ausgereift heißt es „Sofia“ und gibt dann destilliert das Palmarosaöl. Die gegen- teilige Ansicht von F e r n a n d e z, als handle es sich in beiden Fällen um zwei verschiedene Varietäten, konnte S t a p f widerlegen. Die S t a p f- schen Beobachtungen erfuhr, wie ganz neuerdings S c h i m m e l & C o. ⁷⁸⁾ mitteilten, eine Bestätigung durch B u r k i l l, vom Indischen Museum in Kalkutta. Die Tatsache, daß dieselbe Pflanze in verschiedenen Wachstumsstadien zwei so verschiedene Öle liefern kann, ist im Hinblick auf die eingangs besprochene Arbeit von B i r e k e n - s t o c k von besonderem Interesse. Die zuerst von S c h i m m e l & C o. beobachtete Rechtsdrehung von Linaloeöl ist neuerdings auch von P a r r y und B e n n e t t ⁷⁹⁾, sowie von S i m m o n s ⁸⁰⁾ festgestellt worden, die sich, ebenso wie N a u m a n n ⁸¹⁾ über die Ermittlung des Linaloegehaltes im Linaloeöl auslassen. Nach B a k e r und S m i t h ⁸²⁾ unterscheidet sich das Öl der im Inneren von Queensland vorkommenden Eucalyptus Staigeriana F. v. M. durch die von anderen Eucalyptusölen ganz verschiedene Zusammensetzung: es enthält 60% l-Limonen, 12,7% Geraniol, 8,3% Geranylacetat, 16% Citral, 3% unbestimmte Körper. Das Öl hat infolge seines Citral- und Geraniolgehaltes einen sehr aromatischen Geruch und möglicherweise auch Handelswert. Ebenso eigenartig ist die Zusammensetzung des Öles von Eucalyptus Macarthuri, das 60–75% Geranylacetat enthielt. Interesse verdient S m i t h s Vorschlag ⁸³⁾, geringwertige Eucalyptusöle an Stelle von Terpeninöl zu verwenden, und sein Hinweis auf das reichliche Vorkommen von Calciumoxalat in manchen Rinden, das bis 16% beträgt. Über die auf dem Rosenölmarkt beobachteten Praktiken entspann sich zwischen P a r r y und der Londoner Firma S a m u e l - s o n & C o. eine zum Teil persönlich gewordene Auseinandersetzung ⁸⁴⁾, in deren Mittelpunkt die Eigenschaften des nach dem neuen Vakuumverfahren destillierten Öles standen. Der Umstand, daß das hierbei gewonnene Öl infolge seines besonders hohen Gehaltes an Phenyläthylalkohol ganz andere physikalische Eigenschaften hat, ist nach P a r r y für die unreellen Händler eine willkommene Gelegenheit, unter Berufung auf das „neue Verfahren“ freigeigig Geraniol usw. zuzusetzen und das Produkt als „nach speziellem Verfahren hergestelltes, aber normales Öl“ zu verkaufen. P a r r y beanstandet alle Öle, die, ohne einen entsprechenden Gehalt an Phenyläthylalkohol aufzuweisen, ein spez. Gew. über 0,855–0,860 zeigten. Zum selben Thema äußerte sich auch die London Essence C o m p a n y ⁸⁵⁾.

Auf die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Ölgehaltes von Gewürzen nach

⁷⁸⁾ Bericht April 1907, 50.

⁷⁹⁾ Chem. u. Drugg. **68**, 544 (1906); vgl. d. Z. **20**, 1003 [1907].

⁸⁰⁾ Ebenda 584; vgl. d. Z. **20**, 1003 [1907].

⁸¹⁾ Ebenda 619; vgl. d. Z. **20**, 1003 [1907].

⁸²⁾ Pharmaceutical J. **76**, 671 (1906).

⁸³⁾ Ebenda 703; Chem. u. Drugg. **69**, 183 (1906).

⁸⁴⁾ Chem. u. Drugg. **69**, 230, 317, 348, 382 (1906).

⁸⁵⁾ Bericht März 1906, 9. Diese Z. **20**, 1007 (1907).

⁷²⁾ Berl. Berichte **39**, 677 (1906); diese Z. **19**, 1730 (1906).

⁷³⁾ Ebenda **39**, 1119 (1906); diese Z. **20**, 1002 (1907).

⁷⁴⁾ Ebenda 2306; vgl. diese Z. **19**, 1331 (1906).

⁷⁵⁾ Ebenda 2112.

⁷⁶⁾ J. chem. soc. **89**, 945, 1819, 1869 (1906).

⁷⁷⁾ Bil. of Miscellaneous information, Kew **1906**, Nr. 8, S. 297.

Beckmann und Dankwort⁸⁶⁾ sei hingewiesen, ebenso auf das Verfahren von McKay Chace⁸⁷⁾ zur Bestimmung des Citralgehaltes in Citronenölen und -extrakten. Schimmel & Co.⁸⁸⁾, die die Methode nachprüften, fanden sie nur bei alkoholischen Citrallösungen oder bei Gemischen von Citral mit Limonen brauchbar, und zwar auch da nur dann, wenn der Citralgehalt der Mischung nicht über 0,5% betrug. Bei einem höheren Citralgehalt waren keine Farbenunterschiede mehr wahrnehmbar; auch waren bei Mischungen von geringerem Gehalt als 0,5% Citral kleinere Differenzen als 0,1% nur bei ganz schwachen Lösungen (bis zu 0,2%) zu erkennen. Bei Citronenölen versagte die Methode, da der durch die wachsartigen Anteile des Öles hervorgerufene Schleim den vollen Ton der Färbung nicht genügend scharf hervortreten läßt.

Zur Ermittlung des Gehaltes von Essenzen, Likören an ätherischen Ölen arbeitete Bruylants⁸⁹⁾ zwei Verfahren aus, ein gewichtsanalytisches und ein sich auf Bromadditionsfähigkeit der Öle sich gründendes titrimetrisches Verfahren; letzteres ist aber nur anwendbar, wenn die Liköre nur ein Öl oder wenigstens Öle derselben Gruppe (Anisette, Kümmel usw.) enthalten. In beiden Fällen werden 200 cem Likör nach Verdünnung auf 300 cem destilliert und in dem 200 cem betragenden Destillat der Alkoholgehalt ermittelt. Nach dem gewichtsanalytischen Verfahren werden 100 cem Destillat unter Kühlung in einem verschließbaren graduierten Rohr mit 15 cem Petroläther vom Kp. 25–35° geschüttelt. Von dem Petroläther werden 10 cem in einem tarierten Erlenneyerkölbchen unter einem Vakuumexsiccator vorsichtig verdampft und der Rückstand gewogen, aus dem durch Multiplikation mit 15 die Menge Öl (Gramm im Liter Likör) berechnet wird. Bei der Titrationsmethode ist eine Vergleichslösung des im Likör enthaltenen Öles (höchstens 1 g im Liter) in einem Alkohol von gleicher Stärke wie das Destillat erforderlich. Man schüttelt 100 cem Destillat und gleichzeitig 100 cem der Vergleichslösung in derselben Weise, wie oben angegeben, mit je 15 cem Petroläther vom spez. Gew. 0,68, der mit Brom vorbehandelt und gewaschen ist. Je 10 cem dieser Petrolätherauszüge werden in verschlossenen Fläschchen unter Zusatz von 10 cem Wasser mit einer 1/20-n. Bromlösung (4 g Br + 40 g KBr im Liter) titriert. Man zieht die bei einem blinden Versuch ermittelte Bromabsorption der reinen Lösungsmittel von beiden Resultaten ab und berechnet aus den so korrigierten Werten der wirklichen Bromabsorption und dem bekannten Gehalt der Vergleichslösung den unbekannten Gehalt des Likörs. Bennett⁹⁰⁾ macht auf die Verwendung von Citronensäuretriäthylester zur scheinbaren Erhöhung des Estergehaltes von ätherischen Ölen, insbesondere von Lavendelöl, aufmerksam, wozu es sich infolge seiner Geruchlosigkeit und seiner besonders hohen Esterzahl (610) gut eignet. Seine

Eigenschaften sind: D. 1,146, α_D 0, Kp. 285–290°, n_D 20° 1,4400. Der Nachweis des Esters in den Ölen geschieht in den Destillationsrückständen durch Verseifung mit wässrigem Kali, der Äthylalkohol des Esters läßt sich durch Fraktionieren nachweisen, die Citronensäure durch Überführung in das Ba-Salz, das gewogen wird. In ähnlicher Weise lassen sich, wie bekannt, die Ester der Oxalsäure, Weinsäure, Zimt- und Benzoesäure nachweisen.

Über die Darstellung krystallisierter Natriumsilikate.

Von EDUARD JORDIS.

(Eingeg. d. 24./6. 1907.)

In einem Vortrage: „Zur Chemie der Silicate“¹⁾ habe ich am 8. Juni auf der vorjährigen Hauptversammlung unseres Vereins Mitteilungen über die Darstellung von Silicaten gemacht. Ich habe dabei zuerst, geführt von der Theorie der Lösungen, erörtert, unter welchen Umständen Silicate wegen der schwachen Natur der Kieselsäure neben Wasser bestehen können, und wie man die Hydrolyse durch gleichionige Zusätze zurückdrängen und so den Existenzbereich der Silicate erweitern kann. Auf diese Art gelingt die Darstellung eines Calciummetasilicates in wässriger Lösung. Dann habe ich eingehendere Bemerkungen über die Alkalisilicate gemacht und betont, daß man kein Orthosilicat erhält, sondern selbst aus einer 10-n. Lauge immer nur das Metasilicat. Die Krystallisation der Alkalisilicate erfolge schwer, „wenn man nicht sehr reine Lösungen hat und die Verhältnisse gut trifft; kleine Mengen Fremdstoffe verhindern die spontane Krystallisation zuweilen vollständig. Auch sind die konz. Laugen sehr zähe, was die Krystallisationsgeschwindigkeit natürlich vermindert. Da hier die starke Hydrolyse mitwirkt, so kann man durch einen Überschuß von Lauge die Schwierigkeit erheblich vermindern.“

Diese Angaben enthalten das Rezept zur Darstellung krystallisierter Alkalisilicate. Man muß nicht zu konz. Lösungen nehmen, einen Überschuß von Lauge anwenden und bei unreinen Lösungen impfen, da bei diesen die spontane Krystallisation nicht immer eintritt. Statt des Überschusses an Lauge kann man natürlich auch irgend ein anderes Natriumsalz zusetzen, wenn keine schädlichen Wirkungen für die spätere Verwendbarkeit des Silicates zu befürchten sind, da es hier nur auf die Gegenwart reichlicher Mengen Natriumion ankommt. Ich selbst sowohl als meine Schüler haben nach dieser einfachen Vorschrift das krystallisierte Natriumsilicat kiloweise dargestellt.

Ich war daher einigermaßen erstaunt, als ich durch die Freundlichkeit der Firma Henkel & Co. in Düsseldorf, der ich auch für die Überlassung von Präparaten zu Dank verpflichtet bin, zwei Patentschriften erhielt, die sich wie Auszüge aus meinen Laboratoriumsprotokollen lesen.

¹⁾ Diese Z. 19, 1697–1701 (1906).

⁸⁶⁾ Diese Z. 19, 920 (1906).

⁸⁷⁾ J. Am. chem. Soc. 28, 1472 (1906); diese Z. 20, 1008 (1907).

⁸⁸⁾ Aprilbericht 1907, 124.

⁸⁹⁾ Ann. de pharm. 12, 397 (1906).

⁹⁰⁾ Chem. u. Drugg. 69, 691 (1906).