

hauptsächlich aus Belgien erfolgende Koks-einfuhr betrug 1905 713 619 t, 1906 565 650 t und 1907 584 221 t.

Die Braunkohle einfuhr (e) stieg von 7,94 Mill. t (i. W. v. 55,6 Mill. Mark) i. J. 1905 auf 8,43 Mill. t (64,0 Mill. Mark) i. J. 1906 und auf 8,96 Mill. t (69,5 Mill. Mark) i. J. 1907. Sie erfolgt fast ausschließlich aus Österreich-Ungarn.

Die Steinkohle einfuhr (f) belief sich 1905 auf 9,39 Mill. t (i. W. v. 129,7 Mill. Mark), 1906 auf 9,25 Mill. t (126,5 Mill. Mark) und 1907 auf 13,73 Mill. t (186,72 Mill. Mark). Sie zeigt infolge des Streiks im Ruhrkohlenreviere im Februar und März 1905 eine ganz außerordentliche Zunahme; im April fällt sie dann wieder auf die Durchschnittshöhe, auf der sie mit einigen Schwankungen bis zum Februar 1907 bleibt, von wo ab sie eine stetige und rasche Steigerung erfährt bis zum Juli 1907, um dann allmählich und im Oktober 1907 rascher zu fallen. Die Steinkohlen kom-

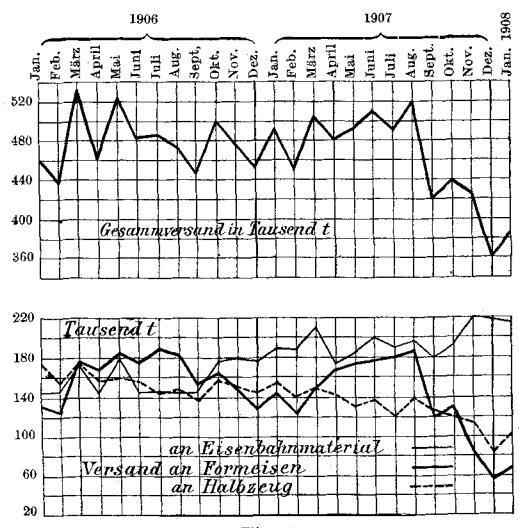


Fig. 4.  
Versand des Stahlwerkverbandes an Produkten A  
in den Jahren 1906 und 1907.

men zu 80—90% aus England (1905 7,43 Mill. t, 1906 7,55 Mill. t, 1907 11,94 Mill. t).

Die Steinkohle ausfuhrt (g) Deutschlands hatte folgende Werte: 1905 18,15 Mill. t (228,8 Mill. Mark), 1906 19,55 Mill. t (252,5 Mill. Mark) und 1907 20,01 Mill. t (260,7 Mill. Mark). Obwohl trotz der hohen industriellen Anspannung in Deutschland in den Jahren 1905 bis 1907 die Steinkohlenausfuhrt also doch noch etwas gewachsen ist, so ist doch infolge der Zunahme der Steinkohle einfuhr um 4,5 Mill. t der Überschuß der Ausfuhrt gegen die Einfuhr von 10,32 Mill. t auf 6,29 Mill. t gesunken.

Der 1904 gegründete und am 30./4. 1907 verlängerte Stahlwerkverband umfaßt 27 westliche und 9 östliche Stahl- und Eisenwerke und kontrolliert die Beteiligungsziffern von 6,17 Millionen t an Produkten A und 5,69 Mill. t an Produkten B (ausgedrückt in Rohstahlgewicht), von denen aber nur die Produkte A (Eisenbahnmaterial, Formeisen, Halbzeug) fest syndiziert sind. Die Schaulinie (Fig. 4) zeigt in den einzelnen Monaten bedeutende Schwankungen und läßt im Sep-

tember 1907 durch ihren großen Abfall den Konjunkturumschwung erkennen. Die Abwärtsbewegung bezieht sich besonders auf Formeisen (a) und Halbzeug (b), während das Eisenbahnmaterial (c) infolge der großen Staatsaufträge eine Zunahme aufweist. Im Januar hat sich der Versand allerdings wieder etwas gehoben, ist aber von der früheren Höhe noch weit entfernt.

## Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1907.

Von

Prof. Dr. E. WEDEKIND u. Dr. W. WEISSWANGE.

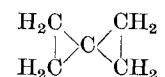
(Eingeg. d. 1./5. 1908.)

(Schluß von Seite 1453.)

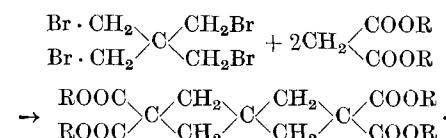
### Carbocyclische Verbindungen.

Eine große Anzahl wichtiger Arbeiten brachte das vergangene Jahr auf dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen (exkl. Terpene).

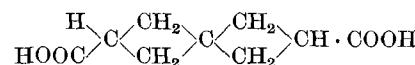
Spirocyclane sind Verbindungen, deren beide Ringe nur 1 Kohlenstoffatom gemeinsam haben. Sie waren bisher nur in ganz geringer Anzahl bekannt und kaum untersucht. H. Fecht<sup>159)</sup> hat einige dieser Verbindungen dargestellt und beschrieben. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist das Spiropentan



das schon früher<sup>160)</sup> aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits dargestellt und als Vinyltrimethylen angesprochen wurde. H. Fecht gelang es, die obige Struktur für diesen Kohlenwasserstoff zu beweisen. Der Doppelring des Spiropentans ist noch unbeständiger als der einfache Dreiring, wird z. B. schon in der Kälte durch Permanganat gesprengt. Beständiger ist der Doppelvierring. Einen solchen konnte H. Fecht darstellen durch Kondensation von Malonestern mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits; es entsteht ein Tetracarbonester nach der Gleichung:



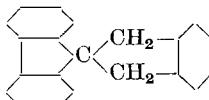
Aus diesen kann man durch Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  eine Dicarbonsäure



gewinnen, welche ein vollständiges Analogon der R-Tetramethylcarbonsäure ist. Doppelfünfringe entstehen in glatter Reaktion, z. B. das Xylylenfluoren

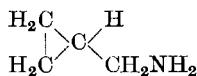
<sup>159)</sup> Berl. Berichte **40**, 3883.

<sup>160)</sup> Vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences **123**, 242.

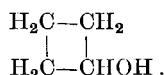


durch Erhitzen von Fluoren mit o-Xylylenbromid und überschüssigem Ätzkali auf 230°.

Die verschieden Beständigkeit der Kohlenstoffringe bei der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel stellten R. Willstätter und J. Bruce<sup>161)</sup> fest. Danach läßt sich Trimethylen schwerer als Äthylen, aber doch leichter als Cyclobutan nach der Methode von Sabatier und Senderens bei Temperaturen zwischen 80 und 120° (zu Propan) reduzieren. Über die Ringerweiterung carbocyclischer Verbindungen liegen mehrere Arbeiten vor. N. Demjanow<sup>162)</sup> stellt fest, daß die Isomerisation der Tetramethylenlderivate zu Abkömmlingen des Pentamethylen sehr allgemein ist. Er erhielt z. B. aus dem Cyclobutylcarbinol durch Erwärmen mit konz. wässriger Bromwasserstoffsäure das Bromid  $C_5H_9Br$ , welches bei der Reduktion mit Zinkpalladium und Bromwasserstoff nicht das erwartete Methylcyclobutan, sondern Cyclopentan lieferte. Solche Ringerweiterungen zeigen vor allem auch cyclische Amine. O. Wallach<sup>163)</sup> gelangte z. B. vom Cyclopentylmethylamin,  $C_5H_9.NH_2$  über das Cyclohexanol zum Cyclohexanon und in gleicher Weise vom Cyclohexylamin (Hexahydrobenzylamin) zum Cycloheptanon (Suberon). Er nimmt hierbei die intermediaire Bildung eines unter den gegebenen Bedingungen unbeständigen bicyclischen Systems an. N. J. Demjanow<sup>164)</sup> erhielt aus dem Cyclopropylmethylamin



beim Erhitzen mit salpetriger Säure ein Gemisch von Trimethylencarbinol und Oxytetramethylen



Andererseits kann aber auch umgekehrt eine Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring eintreten. M. Demjanow<sup>165)</sup> zeigte ferner, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclobutylamin neben Cyclobutanol auch Cyclopropanol erhalten wird. Trimethylencarbinol



wurde von N. J. Demjanow und Fortunato<sup>166)</sup> durch Reduktion des Trimethylencarbonsäureesters erhalten. Die Bildung von Cyclopropanolen aus den Dibromiden der Allyl- (und Propenyl-)phenoläther haben Tiffeneau und Daufresnel<sup>167)</sup> untersucht. So entsteht das

Anisylcyclopropanol,  $H_3CO.C_6H_4.CH.CHOH.CH_2$ , aus dem entsprechenden Acetobromhydrin

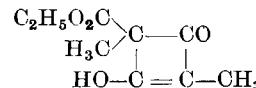


durch Erhitzen mit alkohol. Kalilauge. Alle diese Cyclopropanole sind ausgezeichnet durch ihre leichte Überführbarkeit in Hydratropaldehyde,  $Ar.CH(CH_3).CHO$ , und ihre großen Dichten, wodurch sie sich von den isomeren Äthylenoxyden scharf unterscheiden.

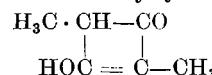
Es sei ferner auf die Arbeiten von A. Kötz<sup>168)</sup> zur Kenntnis tricarbocyclischer Verbindungen verwiesen, deren letzte den Aufbau der Cyclopropancarbonsäuren behandelt.

Aus der Reihe des Cyclobutans mögen folgende Arbeiten hervorgehoben werden:

Der sym. Dimethylacetondicarbonsäureester wird unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure nach G. Schroeter<sup>169)</sup> und C. Starsen unter Bildung eines Tetramethylenringes kondensiert. Es entsteht 1,3-Dimethylcyclobuten-4-ol-2-on-1-carbonsäureester

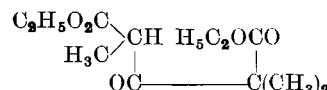


welcher durch Barytwasser verseift und unter  $CO_2$ -Abspaltung in das Dimethylcyclobutenol

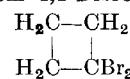


umgewandelt wird.

Letzteres liefert bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumäthylat in Alkohol unter Sprengung des Vierringes und Einlagerung eines Mol. Alkohols den Trimethylacetondicarbonsäureester



Den Tetramethylenalkohol (Cyclobutanol) stellen N. Demjanow und M. Dzjarenko<sup>170)</sup> nach zwei neuen Verfahren her. Durch Einwirkung von Jod auf tetramethylen-carbonsaures Silber bei 90—95° entsteht Tetramethylenkarbonsäure sowie deren Ester mit Tetramethylenalkohol, welch letzterer durch Verseifung den Alkohol liefert. Andererseits entsteht auch bei der Elektrolyse von tetramethylenkarbonsaurem Kalium der Tetramethylenalkohol sowie sein Tetramethylenkarbonsäureester. Das einfachste cyclische Keton, das Cyclobutanon, wird nach N. Kischer<sup>171)</sup> aus  $\alpha$ -Bromtetramethylenkarbonsäureamid mittels Brom und Alkali gewonnen und über die Natriumbisulfitverbindung gereinigt. Es kann auch aus dem 1,1-Dibromcyclobutan



durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser neben dem ungesättigten Bromid

<sup>161)</sup> Berl. Berichte **40**, 4456.

<sup>162)</sup> A. a. O. **40**, 4959.

<sup>163)</sup> Nachr. K. Gesell. Wiss. Göttingen 1907, 65.

<sup>164)</sup> Berl. Berichte **40**, 4393.

<sup>165)</sup> A. a. O. **40**, 4961.

<sup>166)</sup> A. a. O. **40**, 4397.

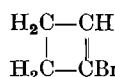
<sup>167)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 924.

<sup>168)</sup> Vgl. J. prakt. Chem. [2] **68**, 156 u. 174 u. **75**, 433.

<sup>169)</sup> Berl. Berichte **40**, 1604.

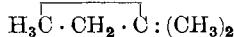
<sup>170)</sup> A. a. O. **40**, 2594.

<sup>171)</sup> J. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 922.

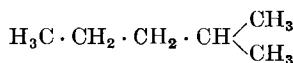


erhalten werden.

N. Zelinsky<sup>172)</sup> beobachtete beim Tetramethylenring durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel eine Ringsprengung. Er ging vom Dimethylmethylen-cyclopropan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , dem wahrscheinlich die Formel



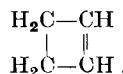
zukommt aus und bekam durch einmaliges Durchleiten der Dämpfe des Kohlenwasserstoffs mit Wasserstoff über Nickel bei  $160^\circ$  eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , die er als 2-Methylpentan (Äthylisobutyl)



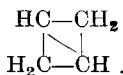
anspricht.

Ungesättigte Derivate der Cyclobutane Reihe stellten R. Willstätter und J. Bruce<sup>173)</sup> her.

Die Destillation von quaternärem Ammoniumhydroxyd des Aminocyclobutans führte zum Cyclobuten



dessen Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens bei Temperaturen unter  $100^\circ$  zum Cyclobutan, bei  $180$ — $200^\circ$  zum n-Butan führte. N. Zelinsky und J. Gutt<sup>174)</sup> halten aber dieses Cyclobutan von Willstätter für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff. Er wäre somit der einfachste Vertreter dieser Reihe und hätte die Formel



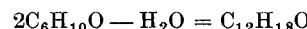
Erwähnt sei auch eine interessante Zusammenstellung der wichtigsten Konstanten der nunmehr in erhöhter Vollständigkeit bekannten Polymethylene in der Willstätter'schen Arbeit, wodurch auch die Regel von Brühl wiederum bestätigt wird, daß die Ringschließung keinen Einfluß auf die Molekularrefraktion ausübt.

Die Arbeit von F. Henle<sup>175)</sup> über Halogenketon-R-pentane sei nur erwähnt.

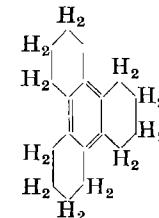
Zahlreich sind ferner die Arbeiten über hydroaromatische Verbindungen, denen ein 6-Ring zugrunde liegt. Die Synthese der Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe kann nach O. Wallach<sup>176)</sup> folgendermaßen durchgeführt werden. Cyclische Ketone werden mit Bromessigester bei Gegenwart von Zink kondensiert. Mittels Bromwasserstoff wird in den entstandenen Oxyestern das Hydroxyl durch Brom ersetzt, und die so erhaltenen gebromten Säureester oder freien Säuren werden mittels Zink und Essig-

säure zu den halogenfreien Verbindungen reduziert. Die gleichen halogenisierten Säuren kann man auch erhalten, wenn man den Oxysäuren erst Wasser entzieht und an die gewonnenen ungesättigten Säuren Halogenwasserstoff anlagert. (Auf diese Weise entsteht aus Cyclohexanon + Bromessigester Cyclohexanolessigsäure und schließlich Cyclohexylessigsäure.) Ferner sei hier auch auf eine Arbeit O. Wallachs<sup>177)</sup> über das Verhalten cyclischer Ketone bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden verwiesen.

Über Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon liegen Arbeiten von O. Wallach<sup>178)</sup> und seinen Mitarbeitern und ferner von C. Mannich<sup>179)</sup> vor. Das Cyclohexanon zeigt bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln große Analogie mit dem Aceton. Es läßt sich sowohl die der Bildung des Mesityloxyds entsprechende Reaktion

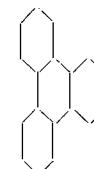


realisieren, als auch die der Phorondarstellung analogen Entziehung von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 3 Mol. des ursprünglichen Ketons. Am interessantesten ist aber hier die mit der Mesitylensynthese in Parallele zu setzende Abspaltung von 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 3 Mol. Cyclohexanon. Es entsteht durch Kochen reinen Cyclohexanons mit einem Gemisch von Methylalkohol und konz. Schwefelsäure ein Kohlenwasserstoff, der aus 3 hydrierten und einem nicht hydrierten Benzolkern zusammengesetzt und als Dodekahydrotriphenyl zu bezeichnen ist, gemäß der Formel



Er bildet derbe Säulen vom F.  $232$ — $233^\circ$ , ist sublimierbar und liefert bei der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure Mellithsäure,  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ .

Leitete man diesen Körper im Kohlensäurestrom über Kupfer, das auf  $475^\circ$  erwärmt war, so spaltete er 12 Atome Wasserstoff ab und lieferte das schon von Schmidt und Schultz<sup>180)</sup> aus Benzol bei hohen Temperaturen erhaltene „Triphenylen“



welches das nächst höhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphtalin, Phenanthren ist und sich ebenfalls zu Mellithsäure abbauen läßt.

Studien über Übergänge von hydro-

<sup>172)</sup> Berl. Berichte **40**, 4743.

<sup>173)</sup> Vgl. Berl. Berichte **38**, 1992 u. **40**, 3979.

<sup>174)</sup> A. a. O. **40**, 4744.

<sup>175)</sup> Liebigs Ann. **352**, 45.

<sup>176)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 399.

<sup>177)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 399.

<sup>178)</sup> Berl. Berichte **40**, 70.

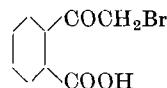
<sup>179)</sup> A. a. O. **40**, 153—165.

<sup>180)</sup> Vgl. Liebigs Ann. **203**, 135.

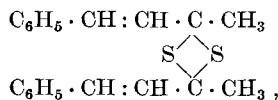


$\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten Ketone ist von H. Wieland<sup>193)</sup> und H. Stenzl dargestellt worden.

F. Sachs<sup>194)</sup> und seine Mitarbeiter stellten in Fortsetzung ihrer Arbeiten über Triketone<sup>195)</sup> das o-Methoxyphenyltriketobutan  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und das o, p-Dimethoxyphenyltriketobutan, 2, 4  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  her. Eine eingehende Abhandlung über Säureanilide, Anilosäuren und Pseudoanilide von H. Meyer<sup>196)</sup> beschäftigt sich mit den Kondensationsprodukten der o-Aldehyd- und Ketonsäuren mit primären Basen vom Typus des Anilins. Die  $\omega$ -Bromacetophenon-o-carbonsäure<sup>197)</sup> kann nach S. Gabriel durch sehr vorsichtiges Bromieren der Acetophenon-o-carbonsäure in Eisessig und Eindampfen der Reaktionsmasse bei  $60^\circ$  im Vakuum in glänzenden Nadeln von der Formel



erhalten werden und ist wegen ihres leicht beweglichen Halogenatoms, ihrer Keton- und Säurenatur, sowie der o-Stellung der Seitenketten zu mancherlei Synthesen brauchbar, von denen einige ausgeführt wurden<sup>198)</sup>. Die Überführung eines ungesättigten Ketons, nämlich des Benzalacetons, in das entsprechende Thioketon geschieht durch Behandlung der alkohol. Lösung mit Schwefelammonium und liefert das sogen. Duplo-benzalthioaceton<sup>199)</sup>



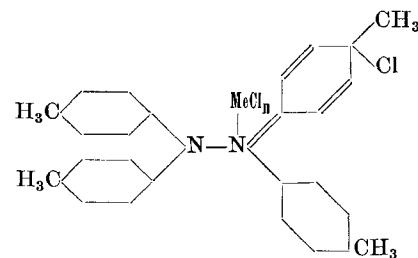
welches ungewöhnliche Additionsfähigkeiten zeigt.

Eisenchlorid sowie auch Ferrocyanwasserstoffsäure lagern sich nach K. H. Hoffmann<sup>200)</sup> und K. Ott an Sulfoxide und Sulfine an. Es entstehen gut krystallisierte Produkte, die sich zur Isolierung der Sulfoxide und Sulfine recht gut eignen. So liefert z. B. Benzylsulfid und Benzylchlorid bei Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  das bisher unbekannte Tribenzylsulfinchlorid in guter Ausbeute.

Das o-Nitrotoluol existiert in 2 Modifikationen<sup>201)</sup>, die eine schmilzt bei  $-8,9^\circ$  und wird als  $\alpha$ -Modifikation bezeichnet. Die  $\beta$ -Modifikation schmilzt bei  $-3,6^\circ$  und kann aus dem flüssigen o-Nitrotoluol durch Eintauchen in eine Kältemischung von  $-50$ – $60^\circ$  oder durch Schütteln der  $\alpha$ -Modifikation mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure hergestellt werden. Es

liegt hier Motoisomerie<sup>202)</sup> vor. Eine ähnliche Isomerie tritt auch beim o-Toluidin und o-Chloranilin, beim o-Chlortoluol, o-Bromtoluol und o-Chlorphenol auf. Mit der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen beschäftigten sich Th. Curtius und seine Mitarbeiter<sup>203)</sup>.

Das Tetra-p-tolylhydrazin gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit wasserfreiem  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Cl oder Br, sowie mit einer Reihe von Metalloiden und Metallchloriden Additionsprodukte von tiefvioletter Farbe, denen nach H. Wieland<sup>204)</sup> die Konstitution:



zukommt. Triphenylamin liefert keine farbigen Additionsprodukte, während p-Tritolylamin dunkelblaue, krystallisierte, allerdings wenig beständige Additionsprodukte gibt. Die ganze Reihe dieser neuartigen Substanzen ist also als Salze quaternärer Iminiumbasen aufzufassen, die halbseitig chinolartigen Charakter besitzen.

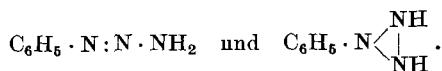
Den Einfluß des Lichtes auf Diazoreaktionen studierten K. J. Previté Orton und J. E. Coates<sup>205)</sup>. Das Produkt der Zersetzung der Diazoniumsalze im Lichte hängt vom Lösungsmittel ab, in wässriger Lösung entsteht Phenol, in Methyl- und Äthylalkohol entstehen hauptsächlich Phenoläther, in einigen Fällen wird auch die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids besteht nach A. Darapsky<sup>206)</sup> in der Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf gewisse Derivate des Semicarbazids. So liefert Phenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , oder Phenylazocarbonamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , bei dieser Behandlung Diazobenzolimid.

Einen interessanten Körper, das Phenyltriazen = Diazobenzolamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$ , stellte O. Diemroth<sup>207)</sup> her. Er entsteht durch Reduktion des Diazobenzolimids (Phenylazids) mittels Zinnchlorid in  $\text{HCl}$ -haltigem Äther bei  $-18^\circ$ , ist äußerst zersetzblich und zerfällt schon beim Trocknen nach wenigen Minuten in Anilin und Stickstoff. Sehr leicht (schon beim Liegen auf Tonteller) geht er in ein bei  $40^\circ$  schmelzendes Isomeres über. Es handelt sich hierbei um chemische Isomerie und zwar wahrscheinlich im Sinne der beiden Formeln:

<sup>193)</sup> Berl. Berichte **40**, 4825.  
<sup>194)</sup> A. a. O. **40**, 2714.  
<sup>195)</sup> A. a. O. **34**, 3047; **35**, 3307; **36**, 3221.  
<sup>196)</sup> Wiener Monatshefte **28**, 1211.  
<sup>197)</sup> Berl. Berichte **40**, 71–83.  
<sup>198)</sup> S. Gabriel, a. a. O. **40**, 4227.  
<sup>199)</sup> E. Fromm u. H. Höller, a. a. O. **40**, 2982.  
<sup>200)</sup> Berl. Berichte **40**, 4930.  
<sup>201)</sup> J. v. Ostromissensky, Z. physikal. Chem. **57**, 341; Knoevenagel, Berl. Berichte **40**, 508.

<sup>202)</sup> Vgl. Berl. Berichte **36**, 2809.  
<sup>203)</sup> J. prakt. Chem. [2] **76**, 233.  
<sup>204)</sup> Berl. Berichte **40**, 4260.  
<sup>205)</sup> J. chem. soc. **91**, 35.  
<sup>206)</sup> Berl. Berichte **40**, 3033.  
<sup>207)</sup> Berl. Berichte **40**, 2376.

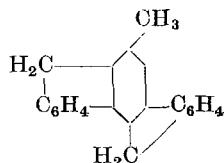


Beiträge zur Kenntnis der Um lag e- rungen auf dem Gebiete der Aryl- hydroxylamine und der Chinole hat E. Bamberger<sup>208)</sup> geliefert. Benzyliden- verbindungen der bisher wenig untersuchten Aminophenylhydrazine entstehen durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf die Benzylidenverbindungen der Nitrophenylhydrazine<sup>209)</sup>. Das Phenoltrisazobenzol<sup>210)</sup> erhält man durch Einwirkung von 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf eine stark alkalische Phenollösung. Seine Konstitution wird durch die Reduktion zu 2,4,6-Triaminophenol bewiesen. Die Isomerie der zwei Formen des p-Azophenols, sciner Acetyl- und Benzoylderivate wurde von R. Willstätter und M. Benz<sup>211)</sup> untersucht.

Nach R. Willstätter und Ch. W. Moore<sup>212)</sup> kommt dem Anilinschwarz die Formel  $(C_6H_4^{1/2}N)_x$  zu, worin x mindestens gleich 8 ist, entsprechend der einfachsten möglichen Formel  $C_{48}H_{36}N_8$ . Als Emeraldin bezeichnen diese Verfasser ein Produkt, das aus Phenylchinondiimin,  $C_6H_5N \cdot C_6H_4 \cdot NH$ , durch Polymerisation unter dem Einfluß von Säuren entsteht, in reinem Zustande blau ist und die empirische Formel  $C_{24}H_{20}N_4$  hat (vgl. auch die Untersuchung von W. Novे<sup>213)</sup>).

Verbindungen vom Typus des Michler- schen Ketons, des Dimethylaminophenylphenyl- äthylens usw. wurden von H. F e c h t<sup>214)</sup> auf ihre Neigung zur Chinonbildung untersucht. Arylanthranilsäuren<sup>215)</sup>, welche als Ausgangsmaterial für die Darstellung unsymmetrischer Diphenylaminderivate und wegen ihrer leichten Über- führbarkeit in die entsprechenden Acridonderivate wichtig sind, können hergestellt werden aus o-Halogenbenzoësäuren durch Kondensation mit aromatischen Aminen (Aniline usw.) bei Gegenwart von Cu- oder Fe-Salzen als Katalysatoren.

Das Phthalacen,  $C_{21}H_{16}$ , das aus dem Phthalaconcarbonsäureester<sup>216)</sup> darstellbar ist, hat nach G. Errera<sup>217)</sup> die Formel eines 3,4,5,6-Di-o-benzylentoluols



Dem aus Benzoylbromid in absolutem Äther durch Erwärmen mit Cyansilber darstellbaren Tris-

<sup>208)</sup> A. a. O. **40**, 1893—1958.

<sup>209)</sup> H. F r a n z e n, Berl. Berichte **40**, 909.

<sup>210)</sup> G. H e l l e r u. O. N ö t z e l, J. prakt. Chem. [2] **16**, 58, u. E. G r a n d m o u g i n u. H. F r e i m a n n, Berl. Berichte **40**, 2662.

<sup>211)</sup> Berl. Berichte **40**, 1578.

<sup>212)</sup> A. a. O. **40**, 2665.

<sup>213)</sup> A. a. O. **40**, 288, 3389.

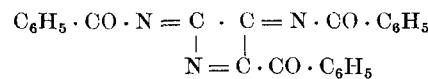
<sup>214)</sup> A. a. O. **40**, 3893.

<sup>215)</sup> F. U l l m a n n, Liebigs Ann. **355**, 359.

<sup>216)</sup> Vgl. G a b r i e l, Berl. Berichte **17**, 1389.

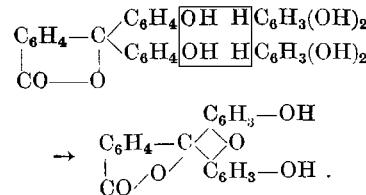
<sup>217)</sup> Gaz. chim. ital. **37**, II, 624.

benzoylcyanid kommt nach O. Diels und H. Stein<sup>218)</sup> die Formel



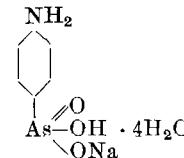
zu. Es ist daher nicht als Cyanurverbindung aufzufassen.

Nach R. Meyer und H. P f o t e n h a u e r<sup>219)</sup> setzen sich gewisse Phthaleine mit Phenolen in der Weise um, daß der an C gebundene Phenolrest gegen andere Reste vertauscht wird nach dem Schema



So entsteht aus Dibromresorcin und Brenzcatechinphthalein Eosin und nicht Fluorescein.

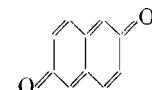
Das als Spezifikum gegen Hautkrankheiten empfohlene A to x y l hat nach Untersuchungen von P. Ehrlich und A. Bertheim<sup>220)</sup> die Formel



und ist als Natriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure<sup>221)</sup> (Arsanilsäure) aufzufassen. Einwirkung von Jodwasserstoff führt unter glattem Ersatz des Arsensäurerestes durch J zum p-Jodanilin.

Aus dem Gebiete der kondensierten Benzolringe seien nur einige Arbeiten erwähnt.

Als A m p h i n a p h t o c h i n o n bezeichnet R. Willstätter<sup>222)</sup> ein Chinon, das den Sauerstoff auf die beiden Hälften des Naphtalinrings verteilt enthält. Dies ist das 2,6-Naphthochinon,



welches erhalten wird, wenn man das 2,6-Dioxy-naphtalin in Benzol suspendiert und mit trockenem Bleisuperoxyd behandelt. In seinen physikalischen Eigenschaften ähnelt es den o-Chinonen, im chemischen Verhalten zeigt es wie die Benzochinone und das analog konstituierte Diphenochinon größte Neigung, sich in das aromatische System umzuwandeln. Es zeigt weit kräftigere Oxydationswirkung als das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon, die Amphiverbindung ist also wirklich chinoid, während

<sup>218)</sup> Berl. Berichte **40**, 1655.

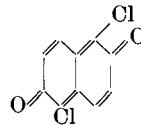
<sup>219)</sup> A. a. O. **38**, 3958 u. **40**, 1445.

<sup>220)</sup> A. a. O. **40**, 3292.

<sup>221)</sup> Vgl. auch E. F o u r n e a u, J. Pharm. et Chim. [6] **25**, 528.

<sup>222)</sup> R. Willstätter u. J. Parnas, Berl. Berichte **40**, 1406.

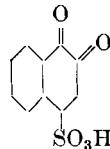
$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon, bei denen eine chinoide Äthylenbindung zugleich einem aromatischen Kern angehört, keine vollständigen Chinone sind. Ebenso hat ja auch das Anthrachinon die Chinonmerkmale eingebüßt und ist ein einfaches Diketon geworden, während das as.  $\alpha$ -Tetrahydronaphtochinon als vollständiges Naphtochinon dem p-Benzochinon ähnlicher ist. Auch das 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphthalin lässt sich zu einem Amphochinon, dem Dichloramphinaphtochinon<sup>223)</sup>



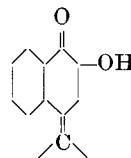
oxydieren, welches ähnliche Oxydationswirkungen wie das p-Benzochinon zeigt. Es reagiert glatt mit Hydrazinen und Hydraziden.

Arylierte Naphthylamine<sup>224)</sup> kondensieren sich mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure.  $\beta$ -Naphthylaminiderivate, die im Arylkern in der p-Stellung zur Iminogruppe substituiert sind, geben Dihydronaphthacridinderivate,  $\beta$ -Naphthylaminiderivate mit freier p-Stelle und  $\alpha$ -Naphthylaminiderivate geben nicht krystallisierende Kondensationsprodukte, in denen Dinaphthylmetanderivate vorzuliegen scheinen.

F. Sachs und seine Mitarbeiter<sup>225)</sup> haben die 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure



mit sogen. sauren Methylen bzw. Methylverbindungen kondensiert und Farbstoffe vom Typus



erhalten, deren Alkalialsalze meist intensiv gefärbt sind (blau, violett oder rot), während die freien Phenole meist gelb, orange oder braun sind. Sie sind ausnahmslos Beizenfarbstoffe. Diese 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure ist ein ausgezeichnetes Reagens auf primäre Aminogruppen und bildet mit basischen Farbstoffen, die primäre Aminogruppen enthalten, teils Salze, teils normale Kondensationsprodukte.

Dem Pyren kommt, wie G. Goldschmidt<sup>226)</sup> feststellte, entgegen der vielfach in der Literatur vertretenen Anschauung, die gelbe Farbe als Eigenschaft zu. Eine Konstitutions-

223) R. Willstätter u. J. Parnas, Berl. Berichte **40**, 3971.

224) Th. Bucherer u. F. Seyde, Berl. Berichte **40**, 859.

225) Z. f. Farbenindustrie **6**, 62 u. 141.

226) Liebigs Ann. **351**, 218.

formel des Pyrens, welche dessen Farbe und sein anderes Verhalten leicht erklärt, ist die folgende:



Diese Formel ist chinoid und enthält nur einen einzigen Benzolring und keinen Naphtalin- und Phenanthrenkern.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und Camphor werden an anderer Stelle in dieser Zeitschrift besprochen, so daß hier nur die Titel der wichtigsten Arbeiten über dieses Gebiet angeführt werden sollen. Die Synthese des Carvestrens und seine Derivate haben W. H. Perkin und G. Tattersall<sup>227)</sup> ausgeführt, ersterem gelang auch in Gemeinschaft mit F. W. K.ay die direkte Synthese des Terpins<sup>228)</sup>; optisch-aktives p-Menthon wurde von A. Kötz und A. Schwarz<sup>229)</sup> hergestellt, und über synthetisches und natürliches Phellandren haben J. Kondakow und J. Schindelmeyer<sup>230)</sup> gearbeitet.

Die Wallachischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle waren im vergangenen Jahre hauptsächlich gewidmet den Verbindungen der Terpinreihe<sup>231)</sup>, dem Nopinon<sup>232)</sup> und seinen Umwandlungsprodukten, sauerstoffhaltigen Derivaten des Sylvestrens<sup>233)</sup>, den Synthesen des Anethols<sup>232)</sup> aus Anisaldehyd und des Isosafrols<sup>233)</sup> aus Piperonal, dem Vorkommen des Sabinens<sup>232)</sup> im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranöl, ferner den isomeren Camphenen<sup>232)</sup>, dem Dipenten<sup>234)</sup>, den Verbindungen der Fenchonreihe<sup>235)</sup> und dem Homocamphen<sup>135)</sup>, sowie der Homocamphenylsäure<sup>235)</sup>.

F. W. Semmler hat sich hauptsächlich mit bicyclischen und tricyclischen Terpenen aus ostindischem Sandelholzöl, der Konstitution der Santalole<sup>236)</sup>, der Teresantsäure<sup>237)</sup> und des Santens<sup>238)</sup> beschäftigt.

Die Santalole, welche den wertvollen Bestandteil des ostindischen Sandelholzöls ausmachen, bestehen nach Semmler aus einem Gemisch eines tricyclischen einfach ungesättigten primären Alkohols  $C_{16}H_{24}O$  ( $\alpha$ -Santalols) und eines bicyclischen primären Alkohols  $C_{15}H_{24}O$  ( $\beta$ -Santalols) mit zwei doppelten Bindungen.

Die im Vorlaufe des Sandelholzöls sich findende Teresantsäure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , ist als tricyclisch ge-

227) J. chem. soc. **91**, 480.

228) J. chem. soc. **91**, 372.

229) Liebigs Ann. **351**, 209.

230) J. prakt. Chem. [2] **75**, 141.

231) Liebigs Ann. **350**, 141; Berl. Berichte **40**, 575, 585, 596 u. Lieb. Ann. **356**, 197.

232) Liebigs Ann. **356**, 227 u. **357**, 49 u. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 232.

233) Liebigs Ann. **351**, 72—84.

Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 230.

234) Berl. Berichte **40**, 600.

235) Liebigs Ann. **353**, 209—227.

236) Berl. Berichte **40**, 1120.

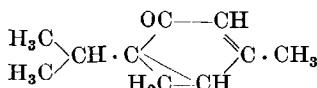
237) A. a. O. **40**, 3101 u. 4465.

238) A. a. O. **40**, 4591 u. 4844.

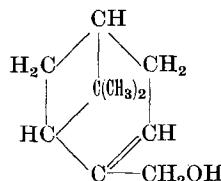
sättigt zu betrachten, während das Santen,  $C_9H_{14}$ , als bicyclisch aufzufassen ist und eine Doppelbindung enthält. Letzteres wurde übrigens auch im sibirischen Fichtenadelöl, ferner im Nadelöl von *Pinus picea* und *Abies excelsa*, sowie in einem schwedischen Fichtenadelöl von O. Aschau<sup>239)</sup> aufgefunden.

Weitere Arbeiten von F. W. Semmler beziehen sich auf das Sabinen<sup>240)</sup> und das Terpinen, die  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Fencholensäure<sup>241)</sup>, die Aufklärung der Konstitution des Umbellulons<sup>242)</sup>,  $C_{10}H_{14}O$ , sowie auf das Myrtenol<sup>243)</sup> einen primären Alkohol, der sich im ätherischen Öl von *Myrtus communis* findet.

Dem Umbellulon kommt nach Semmler die Formel

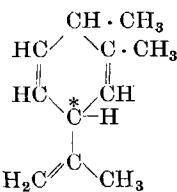


zu. Es ist also kein Bicyclooctan-, sondern ein Bicyclo-(0, 1, 3)-hexanabkömmling, während dem Myrtenol die Formel



zugeschrieben wird.

Weitere Untersuchungen betreffen aliphatische Terpene<sup>244)</sup> (hauptsächlich Ocimen) und ihre Derivate, ferner zwei neue Terpene (Pinolen und Isopinen)<sup>245)</sup>, die Einwirkungsprodukte von Ozon auf technisches Citral<sup>246)</sup> und die Ozonide aus verschiedenen afrikanischen Kautschuksorten<sup>247)</sup>. Dem 2-Methylmenthatrien (erhalten durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Carvon und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure) kommt nach A. Klages<sup>248)</sup> auf Grund seines optischen Verhaltens eindeutig die Konstitution



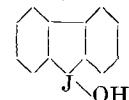
zu.

#### Heterocyclische Verbindungen.

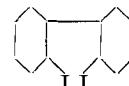
Von den zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete seien nur einige herausgegriffen: Eine neue

<sup>239)</sup> A. a. O. **40**, 4918.  
<sup>240)</sup> A. a. O. **40**, 2959.  
<sup>241)</sup> A. a. O. **40**, 432.  
<sup>242)</sup> A. a. O. **40**, 5017.  
<sup>243)</sup> A. a. O. **40**, 1363.  
<sup>244)</sup> C. J. Enklaar, Recueil trav. chim. Pays-Bas **26**, 157.  
<sup>245)</sup> O. Aschau, Berl. Berichte **40**, 2750.  
<sup>246)</sup> C. Harries u. A. Himmelmann, Berl. Berichte **40**, 2823.  
<sup>247)</sup> K. O. Gottlob, vgl. Chem. Zentralbl. 1908, I, 467.  
<sup>248)</sup> Berl. Berichte **40**, 2360.

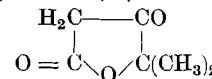
Klasse von heterocyclischen Substanzen, die Jod in geschlossener Kette enthalten, stellte L. Massacarelli<sup>249)</sup> her. Ein Vertreter dieser Körperklasse ist das o-Diphenylenodoniumhydrat



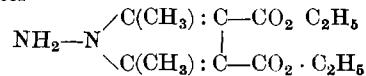
welches entsteht, wenn das o-Dijoddiphenyl



über das Chlorid des entsprechenden Dijodosoderates,  $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{JCl}_2$ , in die Dijodoso- bzw. Dijodooverbindung verwandelt und dann mit feuchtem Silberoxyd behandelt wird. Eine neue Tetrosäuresynthese fand E. Benary<sup>250)</sup> in der Einwirkung von Na-Malonsäureester auf Chloracetylchlorid. Es entsteht in der Hauptsache Tetros- $\alpha$ -carbonsäureäthylester, während Malonester und Bromisobutyrylbromid  $\gamma$ ,  $\gamma$ -Dimethyltetrosäure



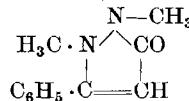
lieferte. Die Einwirkung von Formaldehyd und von Methylchlorid auf Pyrrol untersuchte A. Picet<sup>251)</sup> und A. Rilliet, während W. Borsche<sup>252)</sup> und J. C. Titsingh aus den drei Nitroanilinen Pyrrol und Piperazinderivate synthetisierten. Einen Beitrag zur Kenntnis der am Stickstoffatom Lekrocyclischer Verbindungen hängenden Aminogruppe lieferten C. Bülow und E. Kleemann; der N-Aminodimethylpyrrolidicarbonsäureester



tauscht bei der Einwirkung von salpetriger Säure die Aminogruppe gegen Wasserstoff aus. (Vergl. Berliner Berichte **40**, 4749).

Die Untersuchungen über 3-Pyrazolone<sup>253)</sup> haben A. Michaelis<sup>254)</sup> und seine Mitarbeiter fortgesetzt.

Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon bildet bei der Methylierung ein drittes Isomeres des Antipyrins, das Isoantipyrin



Pyrazolderivate können nach W. Wislicenus und B. Waters aus den Hydrazonen des Formylessigesters, einerseits durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure, andererseits durch Destillation (Abspaltung von 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Phenylhydrazin) dargestellt werden<sup>255)</sup>.

<sup>249)</sup> Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **16**, II, 562.  
<sup>250)</sup> Berl. Berichte **40**, 1079.

<sup>251)</sup> A. a. O. **40**, 1166.

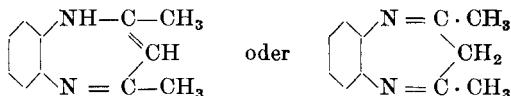
<sup>252)</sup> A. a. O. **40**, 5008.

<sup>253)</sup> Liebigs Ann. **338**, 267 u. **350**, 287.

<sup>254)</sup> A. a. O. **352**, 152 u. **358**, 171.

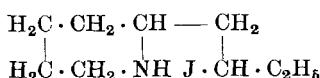
<sup>255)</sup> A. a. O. **356**, 45; vgl. auch W. Wislicenus u. E. Breit, a. a. O. **356**, 32.



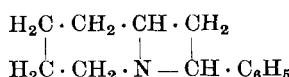


Bemerkenswert ist, daß die Salze dieser Base intensiv schwarz bis violett gefärbt sind. Das Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylbenzimidazol und Aceton, während es mit Phenylhydrazin bereits in der Kälte salzaures o-Phenylen-diamin und Methylphenylpyrazol liefert.

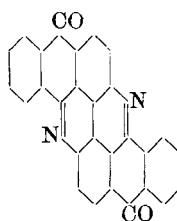
Bicyclische tertiäre gesättigte Basen, denen ein achtgliedriges Kohlenstoffstickstoffskelett gemeinsam ist, das als Conidin bezeichnet wird, haben K. Löffler<sup>270)</sup> und Mitarbeiter dargestellt. Es entsteht z. B. aus den Halogenverbindungen des  $\alpha$ -Pipecolyläthylalkins



das Phenyleonidin



Eine neue komplizierte heterocyclische Verbindung stellt nach R. Schöll das Flavanthren<sup>271)</sup> vor. Es wurde synthetisch aus dem 2-Methyl-1-aminoanthrachinon erhalten und hat die Konstitution



Auf besondere Berichte über die Abschnitte „Farbenchemie“ und „Alkaloide“<sup>271a)</sup> müssen wir in diesem Jahre mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum verzichten.

Die Chemie des Eiweißes und der Aminosäuren ist im Berichtsjahre wiederum durch zahlreiche Arbeiten E. Fischer und seiner Schüler bereichert worden. Es wurden Polypeptide des d-Alanins<sup>272)</sup>, der Asparaginsäure<sup>273)</sup>, des Phenylalanins<sup>274)</sup>, des Valins<sup>275)</sup>, des Tryptophans<sup>276)</sup>, des Tyrosins<sup>277)</sup> und der Glutaminsäure und des l-Phenylamins untersucht.

<sup>270)</sup> A. a. O. **40**, 1310—1347.

<sup>271)</sup> Berl. Ber. **40**, 1691.

<sup>271a)</sup> Vgl. den inzwischen erschienenen Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie von F. Flury, diese Z. **1**, 821 ff. u. 867 ff.

<sup>272)</sup> E. Fischer u. A. Schulze, Berl. Berichte **40**, 943.

<sup>273)</sup> E. Fischer u. E. Koenigs, ibid. **40**, 2048.

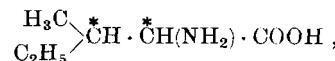
<sup>274)</sup> E. Fischer u. P. Blank, Liebigs Ann. **354**, 1.

<sup>275)</sup> E. Fischer u. J. Schenkel, Liebigs Ann. **354**, 12.

<sup>276)</sup> E. Abderhalden u. M. Kempe, Berl. Berichte **40**, 2737.

<sup>277)</sup> E. Fischer, Berl. Berichte **40**, 3704.

In einem zusammenfassenden Vortrag über die Chemie der Proteine und ihre Beziehungen zur Biologie teilte E. Fischer<sup>278)</sup> mit, daß bis jetzt über 100 künstliche Polypeptide bereitet worden sind. Es ist gelungen, ein Octadecapeptid herzustellen, das aus 15 Mol. Glykokoll und 3 Mol. l-Leucin zusammengesetzt ist und in seinen äußeren Eigenschaften mit manchen natürlichen Proteinen die größte Ähnlichkeit zeigt. Das Verhalten einiger Polypeptide gegen Pankreasaff<sup>279)</sup> ergibt, daß die hydrolyzierbaren Dipeptide ausschließlich aus den in der Natur vorkommenden Aminosäuren bestehen. Die Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine haben E. Fischer<sup>280)</sup> und E. Abderhalden untersucht. Danach befinden sich unter den Abbauprodukten der Proteine nicht nur Dipeptide, sondern jetzt auch ein Tetrapeptid; letzteres ist aus dem Seidenfibrin isoliert worden. Dieses Peptid ist von Interesse wegen der großen Ähnlichkeit mit den Albumosen. Das d-Isoleucin,



das natürliche Isomere des Leucins hat F. Ehrlich<sup>281)</sup> aus den Strontianentzuckerungslaugen gewonnen und seine Konstitution durch Synthesen sichergestellt. Es ist die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure, und stellt die erste bisher mit Sicherheit bekannte natürliche Aminosäure mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen das eine durch die Verzweigung der Kohlenstoffkette gebildet wird, vor. R. Locquin<sup>282)</sup> gelang es, dieses Isoleucin, das in seiner racemischen Form aus Methyläthylketon und Acetessigester aufgebaut wurde, in seine optischen Komponenten zu zerlegen.

Das Molekulargewicht des Oxyhämoglobins haben G. Hüfner<sup>283)</sup> und E. Gansser mit Hilfe des osmotischen Druckes ermittelt. Für das Oxyhämoglobin aus Pferdeblut ergab sich das Molekulargewicht 15115 im Mittel, für Rinderhämoglobin 16321. Daraus ziehen Verff. den Schluß, daß ein Mol. Oxyhämoglobin aus einem Mol. Sauerstoff und einem Mol. Hämoglobin besteht. Erwähnt seien ferner die Arbeiten W. Küster<sup>284)</sup> über das Hämopyrrol. Derselbe Forscher gewann auch in Gemeinschaft mit K. Fuchs ein neues krystallisiertes Derivat des Hämins<sup>285)</sup>.

Seine Arbeiten über Chlorophyll hat R. Willstätter<sup>286)</sup> in Gemeinschaft mit seinen Schülern fortgesetzt und dabei die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf das Chlorophyll, ferner die gelben Begleiter des Chlorophylls und das

<sup>278)</sup> Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss., Berlin 1907, 35.

<sup>279)</sup> E. Fischer u. E. Abderhalden, Z. physiol. Chem. **51**, 264.

<sup>280)</sup> Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907, 574.

<sup>281)</sup> Berl. Berichte **40**, 2538.

<sup>282)</sup> Bll. Soc. chim. Paris [4] **1**, 595.

<sup>283)</sup> Ar. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. 1907, 209.

<sup>284)</sup> Liebigs Ann. **346**, 7 u. Berl. Berichte **40**, 1720.

<sup>285)</sup> Berl. Berichte **40**, 2021.

<sup>286)</sup> Liebigs Ann. **354**, 205; **355**, 1; **358**, 205.

Rhodophyllin näher untersucht. Es gelang ihm auch schließlich, krystallisiertes Chlorophyll zu erhalten und näher zu untersuchen. Nach Willstätter und Benz eignet sich als Ausgangsmaterial am besten Galeopsis tetrahit L., 1,5 kg dieser Pflanze liefern 3 g krystallisiertes Chlorophyll. Letzteres bildet gewöhnlich scharf begrenzte, sechseckige und gleichzeitig dreieckige Täfelchen, welche wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören und einen lebhaften metallischen Glanz besitzen; die Farbe ist blauschwarz bis grünschwarz. Die Resultate der Analyse — die erste, welche mit reinem Chlorophyll ausgeführt wurde — entsprechen am besten der Formel  $C_{38}H_{42}O_4N_4Mg$ ; das Molgewicht berechnet sich auf Grund des Magnesiagehaltes zu 716. Außer dem krystallisierenden Chlorophyll erzeugt die Pflanze einen amorphen Blattfarbstoff. Diese beiden Chlorophyllarten sind chemisch dadurch unterschieden, daß nur das amorphe Chlorophyll bei der Verseifung einen Alkohol — das Phytol — liefert. Das Phytol stellt eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit dar, entspricht der Formel  $C_{20}H_{40}O$  und ist als primärer Olefinalkohol charakterisiert.

Tübingen, im April 1908.

## Fortschritte auf dem Gebiete des Camphers, der ätherischen Öle und der Riechstoffe.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. d. 8.5. 1908).

Die gegen Oktober des abgelaufenen Jahres einsetzende Krisis, die mehr auf eine zurzeit noch an dauernde Geldknappheit als (wie 1900/01) auf

tieferliegende wirtschaftliche Gründe zurückzuführen ist, hat die chemische Industrie, insbesondere die Industrie der ätherischen Öle, nur wenig beeinflusst. Nach den Berichten der leitenden chemischen Firmen zu schließen, haben sich die Umsätze im allgemeinen gehoben, oder sie sind wenigstens auf der vorjährigen Höhe geblieben, und trotz der Finanzkrise sind einzelne Firmen zu Kapitalserhöhungen geschritten, zum Teil im Hinblick auf die Bestimmungen des neuen englischen Patentgesetzes, das die Ausübung im Inland verlangt. Die dadurch notwendig werdende Verlegung eines Teiles der Betriebe wird sich, abgesehen von der Schädigung der deutschen Arbeiterschaft, auch in einer Verschiebung der deutschen Warenstatistik bemerkbar machen.

Über die Zahl der Betriebe, der Arbeiter und den Warenaustausch unserer Spezialbranche geben die folgenden Zahlen Auskunft:

Zahl der chemischen Betriebe 1905: 8278, 1906: 8505, 1907: 8618. Zahl der darin beschäftigten Vollarbeiter 1905: 185 788, 1906: 195 356, 1907: 207 704.

Von zolltarifarischen Maßnahmen der einzelnen Länder sei das Nachstehende erwähnt:

Deutschland<sup>1)</sup> lässt synthetischen Camphor zollfrei ein und tarifiert sog. Carvolöl, ein teilweise von Terpen befreites Kümmelöl, wenn D. über 0,915 liegt, als Carvon mit 80 M pro Doppelzentner. Ebenso ist in den

V e r e i n i g t e n S t a a t e n <sup>2)</sup> synthetischer Campher zollfrei, da er nach einer Entscheidung der höheren Instanz unreiner ist als Naturcampher und noch besonders gereinigt werden muß.

Australien<sup>3)</sup> verlangt, daß synthetische Fruchtessenzen als „künstlich“ (artificial) deklariert werden.

Frankreich<sup>4)</sup> erhebt von Heliotropin pro Kilogramm: von rohem, gelbem Produkt den ge-

rogramm. Von Ihnen, gernem Produkt den ge-

| T.-Nr. |  | März—Dezember |               | Januar—Dezember |               |
|--------|--|---------------|---------------|-----------------|---------------|
|        |  | Einfuhr<br>dz | Ausfuhr<br>dz | Einfuhr<br>dz   | Ausfuhr<br>dz |
| 347b.  | Kognaköl, Äther außer Schwefel- und Essig-<br>äther. . . . .                               | —             | 625           | —               | 1 131         |
| 353a.  | Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist. . .  | 273 739       | 11 141        | 293 474         | 12 714        |
| 353b.  | Orangen-, Citronen-, Bergamottöl. . . . .  | 734           | 490           | 996             | 501           |
| 353c.  | Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl,<br>andere flüchtige Öle einschließlich Menthol    | 5 465         | 3 113         | 13 990          | 4 425         |
| 354.   | Vanillin, Cumarin, Heliotropin . . . . .   | 94            | 1 631         | 113             | 2 817         |
| 355.   | Wohlriechende Fette, Salben usw.. . . . .  | 643           | 4 437         | 940             | 8 194         |
| 356a.  | Köln. Wasser . . . . .   | 2 175         | 9 108         | 545             | 2 143         |
| 356b.  | Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech-,<br>Schönheitsmittel, -wässer, Toilettenessig . . |               |               |                 |               |
| 356c.  | Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund-,<br>Zahnwässer . . . . .                           |               |               |                 |               |
| 357.   | Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder<br>ätherhaltig . . . . .                         | 449           | 634           | 519             | 886           |
| 358.   | Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht<br>besonders genannt. . . . .                   | 873           | 1 663         | 881             | 2 323         |

wöhnlichen Zoll eines „nicht besonders genannten, nicht mit Alkohol bereiteten Produkts“; reines, weißes Heliotropin zahlt außerdem 1,60 Frs. als „ein mit Alkohol bereitetes, nicht besonders genanntes Produkt“.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 53, 81 (1908).  
<sup>2)</sup> Diese Z. 20, 2256 (1907); Chem.-Ztg. 31, 1300 (1907).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 1210 (1907).

<sup>4)</sup> Ebenda 875.

J. ECONOMICS