

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 grün-schwarz. Die Resultate der Analyse — die erste, welche mit reinem Chlorophyll ausgeführt wurde — entsprechen am besten der Formel  $C_{38}H_{42}O_7N_4Mg$ ; das Molegewicht berechnet sich auf Grund des Magnesiumgehaltes 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  $C_{26}H_{40}O$  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 Finanzkrisis 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 Campher 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

Vereinigten Staaten<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 Fruchtesenzen als „künstlich“ (artificial) deklariert werden.

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

T.-Nr.	1906		1907	
	März— Einfuhr dz	Dezember Ausfuhr dz	Januar— Einfuhr dz	Dezember Ausfuhr dz
347b. Kognaköl, Äther außer Schwefel- und Essig- 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, 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 . . . . .	484	2 175	545	2 143
356b. Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech-, Schönheitsmittel, -wässer, Toilettenessig . .		9 108		12 687
356c. Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund-, Zahnwässer . . . . .		1 944		2 792
357. Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig . . . . .	449	634	519	886
358. Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht besonders genannt. . . . .	873	1 663	881	2 323

wöhnlichen Zoll eines „nicht besonders genannten, nicht mit Alkohol bereiteten Produkts“; reines, weißes Heliotropin zählt 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 a p a n <sup>5)</sup> nahm eine wesentliche Ermäßigung des bisher 10—20% vom Wert betragenden Zolles auf Rohmaterialien der Seifenfabrikation, Öle und Riechstoffe vor, veranlaßt durch energische Agitation der einheimischen Seifenfabrikanten.

N e u s e e l a n d <sup>6)</sup> erhöhte im Verkehr mit Großbritannien seine Wertzölle auf Chemikalien aller Art und Essenzen von 15 auf 20%; für Essenzen zur Likörfabrikation und kohlensäure Wässer, parfümierte Öle und Riechmittel tritt eine Erhöhung von 20 auf 25% ein. Nichtbritische Erzeugnisse sollen ab 1./4. 1908 einen Zuschlag von 50% dieser erhöhten Sätze zahlen.

P o r t u g a l <sup>7)</sup> erhöhte in seinem Zollltarif zahlreiche Sätze, die besonders für die deutsche Einfuhr von Bedeutung sind.

R u m ä n i e n <sup>8)</sup> ermäßigte im Verkehr mit den meistbegünstigten Ländern — also auch dem Deutschen Reich — die Zollsätze auf Riechstoffe für kosmetische Zwecke um 20—40%.

Die von der Industrie angestrebte zollfreie Verwendung der Rückstände der zu Destillationszwecken zollfrei eingeführten Rohmaterialien, speziell der Gewürzsämereien, zu Futterzwecken ist endlich seitens des Bundesrates gestattet worden, unter der Bedingung, daß eine Denaturierung mit 4% Vihsalz eintritt. Über die Zusammensetzung und die Verdaulichkeit der ausdestillierten Samen von Kümmel, Fenchel, Anis, Ajowan, Sellerie und Coriander teilten H o n c a m p und K a t a y a m a <sup>9)</sup> näheres mit.

Mehrere Artikel der Branche haben im vergangenen Jahre eine zum Teil erhebliche Preisveränderung erfahren. Höher gingen vor allem die Öle der verschiedenen Citrusarten<sup>10)</sup>, insbesondere Bergamottöl und Citronenöl, ersteres infolge des sehr geringen Ölgehaltes der Früchte, letzteres durch geschickte spekulative Maßnahmen der seit kurzem zu einem Syndikat vereinigten Gartenbesitzer und Fabrikanten, das aus der regen Nachfrage nach Citronenöl erheblichen Nutzen ziehen konnte. Die Gewinnung der Citrusöle geschieht noch größtenteils mittels Handpressung, und auf die Konstruktion einer die Handarbeit entbehrlich machenden Maschine zur Gewinnung von Bergamottöl hat die italienische Regierung einen Preis von 50,000 Frs. ausgesetzt<sup>11)</sup>. Niedriger im Wert standen u. a. amerikanisches und japanisches Pfefferminzöl; das qualitativ hochstehende englische Öl stieg dagegen wesentlich infolge einer unbefriedigenden Ernte<sup>12)</sup>. Besonders bemerkenswert aber war der Preisfall, der gegen Mitte des Jahres bei Campher und bei Terpentinöl einsetzte. Für das Sinken der Campherpreise werden mehrere Ursachen angegeben: teils die großen Mengen, die neuerdings China auf den

Markt bringt<sup>13)</sup> (1905: 6384 engl. Zentner, 1906: 17 652 engl. Zentner), teils der Umstand, daß die japanische Monopolverwaltung seit kurzem mit Umgehung der mit großem Preisaufschlag verkaufenden Raffinerien, bedeutende Mengen Campher direkt an die Hauptverbraucher, die Celluloidfabrikanten, verkauft<sup>14)</sup>. Beim Terpentinöl scheinen die zahlreichen Ersatzmittel den Rückgang des Preises herbeigeführt zu haben, der gegen Ende 1907 nur etwa drei Fünftel des im März erreichten Höchststandes betrug<sup>15)</sup>. In Savannah, dem Hauptstapelplatz für amerikanisches Öl, stiegen zwar 1906 die Zufuhren um 14% gegen das Vorjahr, die Preise um 50%; neuere Berichte sprechen aber von einer beginnenden Erschöpfung der Wälder, da die Bäume durch das immer noch gebräuchliche „boxing system“ sehr geschwächt werden und leicht dem Sturm und Feuer zum Opfer fallen. Das schonendere Verfahren H e r t y s, das „cup-and-gutter system“, bürgert sich, mangels der erforderlichen Gefäße, nur langsam ein<sup>16)</sup>. In letzterer Zeit hat man in Amerika der Gewinnung von Terpentinöl durch Destillation der harzreichen Holzteile verschiedener Pinusarten mehr Beachtung geschenkt. Im Jahre 1906 wurden von solchem Öl in den Vereinigten Staaten — hauptsächlich den südöstlichen — 238 180 Gall. dieses Öles, meist von der long-leaf pine herrührend, gewonnen<sup>17)</sup>. Von anderer Seite wird die Gesamtproduktion an Terpentinöl, durch Trockendestillation und durch Dampfdestillation von Holz erhalten, für 1906 auf 503 427 Gall. (= 19 079 hl) angegeben<sup>18)</sup>. Streng genommen kommt dem Destillat die Bezeichnung Terpentinöl nicht zu, und ein in den Vereinigten Staaten in Kraft getretenes Gesetz verbietet die Bezeichnung „echtes Terpentinöl“ für Öle, die nicht aus dem „Harz, Terpentin oder Gummi“ destilliert sind, oder für Öle, die mit Benzin, Öl oder anderen fremden Stoffen vermischt sind. Derartige Produkte dürfen nur feilgehalten werden, wenn sie als „adulterated spirit of turpentine“ deklariert sind<sup>19)</sup>.

Von anderen Terpentinöl produzierenden Ländern verdient Indien Interesse, wo die Ölgewinnung von der Forstverwaltung betrieben wird und in den beiden Provinzen Naini Tal und Jaunsar im Fiskaljahre 1905/06 eine Ausbeute von 11 664 Gall. lieferte<sup>20)</sup>. In Frankreich ging Verbrauch und Ausfuhr von einheimischem Öl infolge der vielfachen Verwendung von Ersatzmitteln erheblich zurück<sup>20)</sup>; in Spanien dagegen, speziell in Bilbao, nahm die Erzeugung beträchtlich zu, die sich 1905/06 auf 35 890 dz belief. Von dieser Produktion gingen 77% ins Ausland, zum Teil in Kesselwagen bis

<sup>13)</sup> Diplom. & Consul. Reports (Großbritannien) Nr. 3913 und 3943.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 1092 (1907).

<sup>15)</sup> Oil, Paint & Drug Reporter (N. Y.) **73**, Nr. 7/II, S. 35 (1908).

<sup>16)</sup> Ebenda **71**, Nr. 9 (1907); Chem.-Ztg. **31**, 152 (1907).

<sup>17)</sup> U. S. Dept. Agric., Circular 50 des Forest Office.

<sup>18)</sup> Oil, Paint & Drug Reporter (N. Y.) **73**, Nr. 7/I, S. 40 (1908).

<sup>19)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 1906, 892; nach Pharm. Zentralh. **48**, 110 (1907).

<sup>20)</sup> Chem. & Drugg. **71**, 624 (1907); vgl. diese Z. **20**, 165 (1907).

<sup>5)</sup> Bericht Schimmel & Co., April 1907, 9.

<sup>6)</sup> Diese Z. **20**, 1873, 2197 (1907).

<sup>7)</sup> Ebenda 342.

<sup>8)</sup> Chem. Industr. **31**, 196 (1907).

<sup>9)</sup> Landw. Vers.-Stat. **67**, 105 (1907); Chem.-Ztg. Rep. **31**, 577 (1907).

<sup>10)</sup> Berichte Schimmel & Co., April 1907, 34; Oktober 1907, 25.

<sup>11)</sup> Chem. & Drugg. **70**, 541 (1907).

<sup>12)</sup> Bericht Schimmel & Co., Oktober 1907, 69—70.

nach der Schweiz, nach Süddeutschland und Italien<sup>21)</sup>.

Unter den Ersatzmitteln steht, neben den Mineralölen, das Kienöl im Vordergrund, das besonders in Rußland in großen Mengen [1906: 1500 Waggon<sup>22)</sup>] gewonnen wird; auch das aus harzreichen Wurzelstümpfen durch trockene Destillation gewonnene Öl ist hierher zu rechnen. Über die Reinigung des Kienöls nach A s c h a n siehe dessen Aufsatz, diese Z. **20**, 1811; ebenso über neuere Prüfungsmethoden ebenda, S. 2210. Das rohe Terpentiniöl<sup>23)</sup> der Cellulosefabriken, das bekanntlich nach K l a s o n zum großen Teil aus Cymol besteht, reinigt S c h m e l c k<sup>24)</sup> durch Behandeln mit Chlorkalk und Säuren.

Zahlreiche Mitteilungen liegen vor über die verschiedenen Anbauversuche, die als Konkurrenz gegen den japanischen Campher in den einzelnen tropischen und subtropischen Ländern mit Campherbäumen angestellt worden sind. Da diese Anpflanzungen meist nur wenige Jahre alt sind, der Campherbaum aber erst nach 40—50 Jahren einen befriedigenden Ertrag liefert, so ist vorläufig an einen ernststen Wettbewerb mit dem japanischen Produkt nicht zu denken, den also vielleicht erst die nächste Generation erleben wird. In den französischen Mittelmeerländern werden mit Unterstützung der Regierung von mehreren Gelehrten Kulturversuche unternommen, wobei auch durch Aufpfropfen von Reisern von echter *Laurus Camphora* auf Stämme einer campherfreien Varietät, *Camphora inuncta* Hardy, camphertragende Äste mit normalem Gehalt resultierten<sup>25)</sup>. Die Kenia-wälder Britisch-Ostafrikas beherbergen nach H u t c h i n s große Bestände einer Baumart, die in der Rinde, dem Holze und den grünen Teilen starken Camphergeruch aufweist und auch morphologisch dem Campherbaum nahestehen scheint<sup>26)</sup>. H u t c h i n s gibt dem Baume den Namen *Ibean camphor tree*, gibt aber nicht an, ob er den Campher tatsächlich aus den Baumteilen isoliert hat. Die Verwertung des Baumbestandes hat die britische Regierung in die Hand genommen. Auch in der Kapkolonie gedeiht der Campherbaum gut, doch halten Sachverständige seine Verwertung für ausgeschlossen<sup>27)</sup>. In Deutsch-Ostafrika hat der Kaiserliche Forstrat E c k e r t<sup>28)</sup> Anbauversuche an verschiedenen Stellen des Gebietes gemacht und aus Samen durchweg gut angehende Pflanzen ziehen können. In Ceylon wird die Campherkultur unter tatkräftiger Unterstützung der Regierung sehr intensiv betrieben<sup>29)</sup>. Die früheren Versuche, aus japanischem Samen Pflanzen zu züchten, die bekanntlich ergebnislos verliefen, waren, wie sich jetzt

herausstellte, deshalb ohne Erfolg geblieben, weil die Japaner die Keimkraft des Samens durch irgend eine Vorbehandlung (Abkochen?) vernichtet hatten. Im November geernteter frischer Samen, der vier Monate keimkräftig bleibt, ging gut an. Der Regierungsbotaniker N o c k stellte die dort gewonnenen Erfahrungen über die Vermehrung der Campherbäume durch Samenzucht, Wurzelteilung, aus Stecklingen und Senkreisern zusammen. Weitere Anbauversuche wurden in Hinterindien, sowie in den Vereinigten Staaten (Michigan, Texas und Florida) gemacht<sup>30)</sup>. In Französisch-Indochina kommen mehrere Varietäten eines dem Campherbaum ähnlichen Baumes vor<sup>31)</sup>, außerdem in großen Beständen die Borneol liefernde Komposite *Blumea balsamifera*, die ebenfalls industriell ausgebeutet werden soll; vgl. franz. Pat. 381 226 von K u n e r und M i l l e t, Gewinnung von Borneol und Campher aus *Blumea balsamifera*.

Eine Sitzung des Neu-Yorker Zweigvereins der Society of Chemical Industry vom 7./2. 1907 war ganz dem Campher, seinem Herkommen, seiner Gewinnung, Verwendung, Technologie, Synthese und Analyse gewidmet. Über letzteres Kapitel ist in dieser Z. **21**, 261 (1908) referiert worden. Zur Entstehung des Camphers führte R u s b y aus<sup>32)</sup>, daß dessen Auftreten im Baum in erster Linie ein physiologischer Vorgang sei; die Menge des gebildeten Camphers werde wahrscheinlich durch pathologische Verhältnisse bestimmt. Jedenfalls sei der Campher mehr oder weniger das Produkt eines zufälligen Vorganges.

Während man bisher den Campherbaum für immun gegen Insektenangriffe gehalten hat, ist von G r e e n<sup>33)</sup> beobachtet worden, daß ein „Campherkäfer“, ein Verwandter des Teestrauchbohrers, die schwächeren Zweige (Dicke unter 1 Zoll) angreift; die Zweige verfärben sich und müssen schnell abgehauen und destilliert werden.

Angesichts des langen Zeitraumes bis zur vollen Ertragsreife der jungen Campherpflanzen, und um die ausgewachsenen Bäume nicht fällen zu müssen, hat man in letzter Zeit in Japan und anderswo Versuche gemacht, die Blätter abzuerntern und auf Öl zu verarbeiten<sup>34)</sup>. Die Meinungen über die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens, dessen Rentabilität zudem nicht feststeht, sind jedoch geteilt; insbesondere soll der Zustand der Bäume in dem der Pflücke folgenden Jahre erheblich leiden.

Die japanische Monopolverwaltung hat den am 31./3. 1908 ablaufenden Vertrag mit ihrer Abnehmerin, der Londoner Firma S a m u e l, S a m u e l & C o. nicht erneuert<sup>35)</sup>, da sie in enge Fühlung mit den Verbrauchern, besonders also der Celluloidindustrie, treten will, denen sie den Campher, unter Umgehung der Raffineure, direkt zu liefern beabsichtigt. Wie bei der dadurch wahrscheinlich eintretenden weiteren Verbilligung des Camphers sich

<sup>21)</sup> Chem. & Drugg. **71**, 329 (1907).

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 209 (1907).

<sup>23)</sup> Norw. Pat. 16 277; nach Chem.-Ztg. Rep. **31**, 346 (1907).

<sup>24)</sup> Pharmaceutical J. **79**, 693; Bil. sci. pharm. **14**, 259; J. d'agricult. tropic. **8**, 335; J. pharm. chim. **25**, 182; Chem. & Drugg. **71**, 693 (1907).

<sup>25)</sup> Chem. & Drugg. **70**, 974 (1907).

<sup>26)</sup> Ebenda **70**, 788 (1907).

<sup>27)</sup> Der Pflanzler, Ratgeber f. trop. Landwirtschaft **3**, 317 (1907).

<sup>28)</sup> Chem. & Drugg. **70**, 344, 815; Board of Trade J. **59**, 85 v. 18./10. 1907; Circulars Agric. J. Roy. Bot. Gard. Ceylon **4**, 13 (1907).

<sup>29)</sup> Oil, Paint & Drug Reporter (N. Y.) **71**, Nr. 25; Chem. & Drugg. **70**, 974 (1907).

<sup>30)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **26**, 380 (1907).

<sup>31)</sup> Chem. & Drugg. **70**, 344 (1907).

<sup>32)</sup> Deutsches Hand.-Archiv 1907, 35; nach Berichte Schimmel & Co., April 1907, 59. J. d'agric. tropic. **8**, 382 (1907).

<sup>33)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 1092 (1907); Chem. & Drugg. **71**, 945 (1907).

die Aussichten des synthetischen Produktes gestalten werden, ist unsicher, wenn man bedenkt, daß das hauptsächlichste Rohmaterial für die Synthese, Terpinolöl, noch immer knapp ist. Jedenfalls ist der Erfindergeist auf diesem früher goldene Berge versprechenden Gebiete immer noch sehr tätig und spiegelt sich in zahlreichen Patenten wieder, von denen nachstehend eine größere Anzahl besprochen seien.

Hesse<sup>34)</sup> stellt Pinenchlorhydrat-Magnesium, daß er bekanntlich zu Borneol weiteroxydiert, dar, indem er primär eine Reaktion zwischen Mg und einem mit M leicht reagierenden Alkyl- oder Arylhaloid einleitet, und ehe diese Reaktion zu Ende gegangen, eine Lösung von Pinenchlorhydrat<sup>34\*)</sup> einträgt. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik<sup>35)</sup> oxydiert Isoborneol zu Campher mittels Permanganat in saurer Lösung bei Gegenwart von Wasser oder anderen indifferenten verdünnenden Medien. Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.<sup>36)</sup> erhitzen Pinen-HCl mit Erdalkaliacetaten oder den Salzen anderer schwacher Säuren bei Gegenwart von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> längere Zeit auf 160–180° und erhalten rund 60% Ausbeute an Isobornylacetat. Cl-freies festes Camphen stellt die Firma Schering<sup>37)</sup> dar durch 8–14stündiges Erhitzen von Pinen-HCl mit den (Erd-) Alkalisalzen organischer Sulfamide in Autoklaven auf 210°. Während in der vorletzten Generalversammlung genannter Firma mitgeteilt wurden war, daß an einem neuen Campherverfahren gearbeitet würde, einstweilen aber ohne den rechten Erfolg, äußert sich der Bericht über das abgelaufene Jahr dahin, daß die Campherfabrikation im Berichtsjahre befriedigende Ergebnisse gebracht habe, und daß trotz der gesunkenen Preise für Naturcampher für das laufende Jahr eine (allerdings vom Preise der Rohmaterialien abhängige) angemessene Rente erwarten könne. Eine einfache und billige Modifikation des dem Reychlerschen Patent und dem der Badischen Anilin- und Soda-fabrik zugrunde liegenden Verfahrens dürfte das Patent von Koch<sup>38)</sup> bedeuten, nach dem Pinen-HCl in offenen Gefäßen mit einer Base (CaO, BaO usw.) und einem Phenol oder Naphthol auf 180° erhitzt wird. Zeitschel<sup>39)</sup> stellt aus Pinen (auch in Gemischen mit anderen Terpenen) Bornylacetat dar durch bloßes Erhitzen mit ungefähr der molaren Menge Essigsäure auf 200°. Das im vorigen Bericht (diese Z. 20, 1401 [1907]) kurz erwähnte Verfahren der Firma v. Heyden zur Gewinnung von Isobornylestern (D. R. P. 184 685) ist durch mehrfache Modifikation erweitert worden. So empfiehlt sich ein Zusatz von Oxyden oder Salzen von Metalloiden<sup>40)</sup> (von Sb, Ti, Vd, As) oder

von Schwermetallsalzen von Säuren, die stärker sind als die angewandte Fettsäure<sup>41)</sup> (Fe-oxalat, NiCl<sub>2</sub> usw.), mit Ausnahme der Zn-Salze solcher Säuren. Auch kann man das ZnCl<sub>2</sub> durch die Chloride anderer Schwermetalle ersetzen<sup>42)</sup>; die Verwendung von ZnCl<sub>2</sub> ist aber nicht zu umgehen, wenn die fettsauren Salze der Erdalkalien angewandt werden<sup>43)</sup>. Sonst können auch Fettsäuren und die Zn-Salze starker organischer oder anorganischer Säuren Verwendung finden, mit Ausnahme der Salze der Halogenwasserstoffsäuren oder der als Oxydationsmittel wirkenden Säuren<sup>44)</sup>. In letzterem Falle entsteht direkt Campher. Die Baseler Chemische Fabrik<sup>45)</sup> stellt durch Kochen von Pinen-HCl mit leichtschmelzenden wasserfreien Salzen der höheren Fettsäuren Camphen dar, das weiter durch Behandlung mit Oxalsäure bei höherer oder niedriger Temperatur und bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- (Aceton) oder eines Kondensationsmittels (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) in Isobornylacetat übergeführt wird. Auch durch Erhitzen von Pinen-HCl mit schwerschmelzenden wasserfreien Salzen höherer Fettsäuren (Oleinsäure — NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) bei überschüssiger Säure stellt die genannte Firma Isoborneol dar. Schmitz & Co. kochen zur Camphengewinnung Pinen-HCl mit oder ohne Lösungsmittel in wässriger Suspension mit Oxyden, Hydroxyden oder basischen Salzen [Ca(OH)Cl] bei etwa 160° unter Rühren<sup>46)</sup>. Das daraus gewonnene Isoborneol wird dann zu Borneol umgelagert durch Erhitzen mit einem (Erd-) Alkalimetall in einem indifferenten Lösungsmittel bei einer Temperatur, die nicht höher liegt als der Siedepunkt des Xylols (also etwa 140°)<sup>47)</sup>. Zur Gewinnung von Campher behandelt die gleiche Firma die (Erd-) Alkaliverbindungen von Borneol oder Isoborneol, ev. in einem Lösungsmittel, in der Kälte mit Luft, Sauerstoff oder mit Superoxyden, ev. unter Anwendung eines O-Überträgers<sup>48)</sup>; oder aber Borneol, Isoborneol oder deren Ester werden bei Gegenwart von Basen mit Superoxyden, Salzen der Metallsäuren oder Metalloxyden über 100° erhitzt<sup>49)</sup>. Das Camphenverfahren der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz<sup>50)</sup> zeigt insofern eine Verwandtschaft mit dem Schmitz-schen, als zur Erzielung der hohen Temperatur Pinen-HCl mit CaO oder ähnlichen Basen und einer Lösung von höheren Alkoholen (Glycerin) oder von Zuckerarten oder Polysacchariden (Glukose, Stärke) erhitzt wird. Letztere Körper werden je nach ihrer Löslichkeit mehr oder weniger weit abgebaut und können z. B. auf Milchsäure verarbeitet werden. Weizmann und die Clayton Aniline Co. kochen zur Gewinnung eines reineren, direkt zur Isoborneoldarstellung brauchbaren Pinen-HCl Terpinolöl mehrere Stunden mit 2% Na und destillie-

<sup>34)</sup> D. R. P. 193 177; vgl. D. R. P. 189 476; diese Z. 21, 943, 1095 (1908).

<sup>34\*)</sup> Im folgenden Pinen-HCl abgekürzt.

<sup>35)</sup> D. R. P. 197 161.

<sup>36)</sup> Franz. P. 375 590.

<sup>37)</sup> D. R. P. 197 346.

<sup>38)</sup> D. P.-Anm. K. 34 212; Engl. P. 22 810, 1906; Franz. P. 377 311; Belg. P. 203 699; V. St. P. 870 829.

<sup>39)</sup> D. P.-Anm. Z. 5020; Engl. P. 16 532/1907; Franz. P. 379 430.

<sup>40)</sup> D. R. P. 187 684; diese Z. 21, 264 (1908); diese Z. 21, 944 (1908).

<sup>41)</sup> D. R. P. 194 767.

<sup>42)</sup> D. R. P. 185 933; diese Z. 21, 264 (1908).

<sup>43)</sup> D. R. P. 189 261; diese Z. 21, 264 (1908).

<sup>44)</sup> D. R. P. 196 017.

<sup>45)</sup> D. R. P. 185 042, 193 301; Franz. P. 369 257 und Zusatz; V. St. P. 876 310; Engl. P. 19 960 und 19 961/1906; diese Z. 21, 944 (1908).

<sup>46)</sup> D. P.-Anm. Sch. 26 732 } und belgische,

<sup>47)</sup> D. P.-Anm. Sch. 26 578 } englische

<sup>48)</sup> D. P.-Anm. Sch. 26 819 } und französische

<sup>49)</sup> D. P.-Anm. Sch. 27 345 } Patente.

<sup>50)</sup> D. P.-Anm. C. 15 629. Franz. P. 375 897.

ren dann ebenfalls über Na<sup>51</sup>). Aus dem Pinen-HCl werden dann durch Kochen mit Ameisen- oder Essigsäure und ZnCl<sub>2</sub> (Zn-Acetat, -Benzoat), besonders unter Zusatz von entsprechenden Erdalkalisalzen, Isoborneolester gewonnen<sup>52</sup>). Will man das intermediäre Camphen darstellen, so kocht man Pinen-HCl mit Chinolin oder hochsiedenden Pyridinbasen<sup>53</sup>). Ein anderes englisches Konsortium, Goldsmith und die British Xylonite Co. stellen Camphen dar durch Erhitzen von Pinen-HCl mit den trockenen (Erd-)Alkalisalzen von Phenolen oder Naphtholen, ohne Lösungsmittel<sup>54</sup>). Vom Isoborneol gelangt dieselbe Firma zum Campher durch Oxydation mit verd. HNO<sub>3</sub> bei Gegenwart von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, von Stärke, Melasse oder Cu-Spänen<sup>55</sup>), oder aber, indem sie die Isoborneoldämpfe in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, bei Ausschluß von Luft oder Sauerstoff, über feinverteilt auf 300° erhitztes Cu leiten<sup>56</sup>). Auch wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Isoborneoläthyläther aus Camphen, Alkohol und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angegeben<sup>57</sup>). An das HNO<sub>3</sub>-Verfahren erinnert das Heyden'sche Patent, nach dem der HNO<sub>3</sub> ebenfalls Spuren von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden, als solche oder durch Zusatz geringer Mengen NaNO<sub>2</sub>, Cu, Stärke usw.<sup>58</sup>). Mit nitrosen Gasen oxydieren Boehringer & Söhne Isoborneol zu Campher<sup>59</sup>). Mittels elektrolytischen Chlors will Glaser aus Camphen, Isoborneol und anderen campherliefernden Stoffen Campher herstellen<sup>60</sup>).

Eine Klassifikation der bisherigen Campherverfahren gibt Hempel<sup>61</sup>) und erörtert anschließend die kommerziellen Aussichten des synthetischen Produkts, die er ziemlich skeptisch beurteilt, einerseits infolge der (damals) sehr hohen Terpentinölpreise, andererseits wegen der Möglichkeit, daß die japanische Regierung gegebenenfalls Kampffpreise, bis herab zu 150 M pro 100 kg, aufstellen werde.

Über die Qualität des synthetischen Handelsproduktes ist wenig bekannt geworden. Das amerikanische Produkt, das als qualitativ vorzüglich bezeichnet wird, kann des hohen Preises wegen nicht mit dem Naturprodukt, dessen Preis auf 1,17 Doll. pro Pfund stieg, konkurrieren; das deutsche Produkt, das zu 95 Cts. in den Handel kommt, entspricht nach dem Bericht qualitativ zwar nicht allen Wünschen, ist aber für die hauptsächlichsten Zwecke verwendbar<sup>61a</sup>). Einiges hierüber findet sich in dem Referat dieser Z. 21, 261 (1908). Als hauptsächlichstes Produktionsland kann wohl Deutsch-

land bezeichnet werden; in England betreibt die British and Colonial Camphor Co., in Frankreich die Société le Camphre die Fabrikation, beide nach dem Verfahren von Béhal und Dubosc<sup>62</sup>). Selbst in Japan hat die Erzeugung des synthetischen Camphers Fuß gefaßt, die von S. Otai in Yonago betrieben wird<sup>63</sup>).

Die gesamte Erzeugung Japans an Campher und Campheröl wird ganz neuerdings für das Ende Januar 1908 abgelaufene Fiskaljahr angegeben zu 3 339 000 bzw. 3 538 000 Kin (1 Kin = 0,601 kg)<sup>64</sup>). Die Einnahme der Monopolverwaltung bezifferte sich auf 7 118 451 Yen (+ 813 868 Yen). Es besteht die Absicht, den Handel mit Camphersamen zu monopolisieren oder die Ausfuhr von Samen ganz zu verbieten; einige Firmen der Samenbranche sind schon von der Regierung gewarnt worden, größere Posten Samen auszuführen.

Als Ersatz des Camphers in der Celluloidfabrikation sind wiederum eine Reihe von verschiedenartigen Stoffen vorgeschlagen worden: ein zusammengeschmolzenes Gemisch aus Kolophonium und Naphthalin (Arbez-Carmel)<sup>65</sup>); o-Diamine, wie Methenyl-o-toluyldiamin<sup>66</sup>), oder symm. Methylbenzoyltrichloranilid (A.-G. f. Anilinfabrikation)<sup>67</sup>); Garnopol, ein aus Casein oder Magermilch hergestelltes Ersatzmittel (Pozzi & Tordelli)<sup>68</sup>). Über andere Ersatzstoffe siehe den Jahresbericht von Massot, diese Z. 20, 442 (1907).

Von sonstigen Patenten seien die nachstehenden kurz erwähnt. Aus der Riechstoffindustrie: Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche mittels Muskon (Schimmel & Co.)<sup>69</sup>); Darstellung von Tert.-Butyltoluol und -xylol durch Kondensation von Isobutylen mit Toluol oder Xylol bei Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> (A.-G. f. Anilinfabrikation)<sup>70</sup>); Darstellung von Vanillin aus Guajacol durch Einwirkung von HCN bei Gegenwart von HCl und ZnCl<sub>2</sub>, wobei zur feineren Verteilung der Masse Kieselgur zugesetzt wird (Roesler)<sup>71</sup>); Gewinnung eines primären Alkohols aus linaloolhaltigen Ölen durch Behandlung mit HCl und nachfolgende Hydrolyse (Zeitschel)<sup>72</sup>); Darstellung von aromatischen Aldehyden (spez. Vanillin) aus Verbindungen mit C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Seitenkette durch Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Bisulfit (Spurge)<sup>73</sup>); Darstellung von (Poly-)Oxyaldehyden aus den entsprechenden Alkyläthern durch Spaltung mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> (Dreyfuß)<sup>74</sup>); Darstellung von o-Oxyaldehyden aus den o-Oxysäuren durch Reduktion bei Gegenwart von Borsäure (Weil<sup>75</sup>)); Riechstoffe aus

<sup>51</sup>) Engl. P. 23 875/1906.

<sup>52</sup>) Engl. P. 8266 und 23 875 A; 10 798; 18 280/1906; Franz. P. 375 007 u. Zus.; 379 687.

<sup>53</sup>) D. R. P. 197 163; vgl. diese Z. 20, 1402 (1907); diese Z. 21, 944 (1908).

<sup>54</sup>) Engl. P. 21 180/1906.

<sup>55</sup>) Engl. P. 21 171/1906; vgl. diese Z. 21, 261 (1908).

<sup>56</sup>) Engl. P. 17 573/1906.

<sup>57</sup>) Engl. P. 5429/1907.

<sup>58</sup>) D. P.-Anm. C. 14 519; V. St. P. 849 018; vgl. diese Z. 20, 1401 (1907).

<sup>59</sup>) D. R. P. 182 300.

<sup>60</sup>) V. St. P. 875 062; vgl. diese Z. 20, 1402 (1907).

<sup>61</sup>) Chem.-Ztg. 31, 6, (101), 191 (1907).

<sup>61a</sup>) Pharmaceutical J. 78, 119 (1907).

<sup>62</sup>) Diese Z. 20, 1830 (1907); Chem. & Drugg. 71, 625 (1907).

<sup>63</sup>) Chem. & Drugg. 70, 974 (1907).

<sup>64</sup>) Ebenda 72, 607 (1908).

<sup>65</sup>) Franz. P. 372 512.

<sup>66</sup>) D. R. P. 180 126.

<sup>67</sup>) D. R. P. 180 208.

<sup>68</sup>) Belg. P. 204 571.

<sup>69</sup>) D. R. P. 180 719.

<sup>70</sup>) D. P.-Anm. A. 12 814.

<sup>71</sup>) D. R. P. 189 037.

<sup>72</sup>) Engl. P. 3176/1907; Franz. P. 374 405.

<sup>73</sup>) D. R. P. 192 565; Franz. P. 369 599.

<sup>74</sup>) D. R. P. 193 958; diese Z. 21, 1096 (1908).

<sup>75</sup>) D. R. P. 196 239; diese Z. 21, 1096 (1908).

$\Psi$ -Ionen durch Behandlung mit Dimethylsulfat (Haarmann & Reimer<sup>76</sup>). Stoffe von pharmakologischer Wirkung: Darstellung von Santalolcarbonat („Blenal“) durch Umsetzung von Guajacolcarbonat mit Santalol bei 170–180° im Vakuum (Daeger und Knoll & Co.<sup>77</sup>); neutrale Säureester aus Sandelöl in der Kälte unter Zusatz geringer Mengen esterspaltender Mittel (Knoll & Co.<sup>78</sup>); Camphersäuresantalolester durch Umsetzen von neutralen Camphersäurealkylestern (aus camphersauren Salzen mit Dialkylsulfaten<sup>79</sup>) mit Santalol bei 150–200° (A.-G. vorm. J. D. Riedel<sup>80</sup>); festes, geschmackloses Produkt aus Sandelöl oder Santalol durch Behandlung mit konz. oder schwach rauchender  $H_2SO_4$  (dieselben<sup>81</sup>); Borsäurebornylester („Estoral“) durch Erhitzen von Borneol mit Borsäure, deren einfachen oder gemischten Anhydriden (Verein. Chininfabriken vorm. Zimmer & Co.<sup>82</sup>); Mentholverbindung (Äthoxyessigester) durch Umsetzung von Menthol mit Äthoxyacetylchlorid (Berendes und Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.<sup>83</sup>); Kondensationsprodukt aus Thymol, Tannin und Formaldehyd („Tanno-thymol“) (Schimmel & Co.<sup>83a</sup>).

Über die pharmakologische Verwendung der Aethereo-Oleosa und ihrer Derivate, soweit sie neue Präparate oder neue Indicationen betreffen, sei das Nachstehende berichtet. Fibrolysin, das Additionsprodukt aus Thiosinamin und Na-Salicylat, bewährte sich bei der Behandlung von Operationswunden am Darm nach 30maliger Injektion (Emmerich<sup>84</sup>), auch wurden Verwachsungen des Magens nach Magengeschwüren oder Cholecystitis durch subcutane Injektionen erheblich gebessert (Herschell<sup>85</sup>). Bei Dupuytren-scher Fingerkontraktur führte die Behandlung zu vollem Erfolg (Bocker<sup>86</sup>); bei Fascienkontraktur kombinierte Behandlung mit Thiosinamin (2 ccm einer 10%igen wässrigen Lösung) und Heißluftkasten, später mit heißen Seifenbädern allein (Cangemak<sup>87</sup>). Von Sandelölpräparaten wird Santyl bei Ozaena (Stinknase) in Form von Ein-

pinselungen empfohlen (ohne Namen<sup>88</sup>) und Blenal bei Gonorrhöe empfohlen (Breuning und Lewitt<sup>89</sup>). Schindler und Siebert<sup>90</sup> verwerfen allerdings die „bequeme“ Therapie mittels Balsamika und behandeln nur örtlich mit Protargolinjektionen. Andere wieder empfehlen kombinierte lokale und allgemeine Therapie. Bornyval bewährte sich in der Frauenpraxis bei klimakterischen Beschwerden, bei leichter Emesis gravidarum und menstruellen Störungen (Abraham<sup>91</sup>).

Charabot und Hébert<sup>92</sup> setzten ihre pflanzenphysiologischen Untersuchungen im Laboratorium der Firma Roure-Bertrand Fils fort und untersuchten die aufeinanderfolgenden Zustände der Pflanzenstoffe nimmehr bei einer perennierenden Pflanze, dem Wermut (*Artemisia absinthium* L.). Aus den in drei verschiedenen Stadien der Entwicklung ermittelten Daten für Trockensubstanz, wasserlöslichen und -unlöslichen Anteil derselben, sowie für den löslichen und unlöslichen Anteil der Asche jedes einzelnen Pflanzenorgans ziehen die Verff. folgende Schlüsse. Während der Entwicklungszeit der Pflanze ändert sich der Gehalt der Trockensubstanz an löslichen Stoffen am wenigsten im Blatt. Ist aber ein bestimmtes Stadium der Entwicklung erreicht, so wird, im Gegensatz zur einjährigen Pflanze, die Trockensubstanz der Stengel und der Wurzel reicher an löslichen Stoffen als die des Blattes. Dieser Unterschied verschwindet zur Zeit der Blüte, später steigt in den Wurzeln der lösliche Anteil. Ein fernerer Unterschied zwischen ein- und mehrjährigen Pflanzen wurde darin gefunden, daß bei ersteren Wurzel und Stengel in allen Entwicklungszeiten aus den wenigst löslichen Stoffen gebildet werden; beim Wermut ist aber die organische Wurzelsubstanz relativ löslich, zur Winterszeit sogar leichter löslich als in Stengel oder Blatt. Diese Anhäufung löslicher Stoffe in der Wurzel ist nach den Verff. den perennierenden Pflanzen eigentümlich, die diese Stoffe gewissermaßen als Reservestoffe für den Winter aufspeichern.

Neue Pharmakopöen traten in Kraft bzw. wurden veröffentlicht in Dänemark (VII. Ausgabe), Österreich (VIII. Ausgabe), Japan (III. Ausgabe). Ferner erschien ein Nachtrag zur amerikanischen Pharmakopöe. Eine Kritik der an die ätherischen Öle und ihre Bestandteile gestellten Anforderungen dieser Arzneibücher bringen die Berichte von Schimmel & Co.<sup>93</sup>.

<sup>88</sup>) Berl. Klin. Wochenschr. 1907, 1497; nach Pharm. Zentralh. 49, 77 (1908).

<sup>89</sup>) Allg. med. Zentr.-Ztg. 1907, Nr. 17; nach Therap. Monatsh. 20, 585 (1907).

<sup>90</sup>) Dt. med. Wochenschr. 1906, Nr. 27; nach Therap. Monatsh. 20, 272 (1907).

<sup>91</sup>) Therapie d. Gegenwart 1907, Nr. 9; nach Pharm. Centralh. 49, 78 (1908).

<sup>92</sup>) Berichte Roure-Bertrand Fils, Oktober 1907, 3.

<sup>93</sup>) Berichte Schimmel & Co., April 1907, 114; Oktober 1907, 102–103.

<sup>76</sup>) D. R. P. 183 855; diese Z. 21, 262 (1908).

<sup>77</sup>) Engl. P. 20 586/1906.

<sup>78</sup>) D. R. P. 187 254.

<sup>79</sup>) D. R. P. 189 840, 196 152; diese Z. 21, 265 (1908).

<sup>80</sup>) D. R. P. 193 960; diese Z. 21, 960 (1908).

<sup>81</sup>) D. R. P. 192 036.

<sup>82</sup>) D. R. P. 188 703.

<sup>83</sup>) Franz. P. 367 057; V. St. P. 836 914.

<sup>83a</sup>) D. R. P. 188 318.

<sup>84</sup>) Allg. med. Zentr.-Ztg. 1907, Nr. 6; nach Therap. Monatsh. 20, 214 (1907).

<sup>85</sup>) Folia therap. 1907, Nr. 3; nach Therap. Monatsh. 21, 43 (1908).

<sup>86</sup>) Dtsch. med. Wochenschr. 1907, Nr. 43; nach Therap. Monatsh. 21, 43 (1908).

<sup>87</sup>) M. med. Wochenschr. 1907, Nr. 33; nach Therap. Monatsh. 21, 103 (1908).