

nung zu tun, indem der von der positiven Platte abgegebene Sauerstoff mit dem von der negativen Platte abgegebenen Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Aber diese Verbrennung findet, wie bereits erwähnt, ohne Wärmeentwicklung statt.

Berücksichtigt man den großen Umweg, den wir zur Erzeugung der transportablen Elektrizität einschlagen müssen, bei welchem etwa nur 10% der Kohlenenergie nutzbar gemacht werden, so scheint es im ersten Augenblitze, als ob es unmöglich sei, daß die Elektrizität mit den übrigen Treibmitteln in erfolgreichen Wettbewerb treten könne. Bei näherer Betrachtung sehen wir aber, daß sich die Sachlage wesentlich bessert, wenn wir die Wirkungsgrade berücksichtigen, die in der Praxis erreichbar sind. Wir hatten bereits betont, daß der Benzinmotor einen außerordentlich geringen Wirkungsgrad besitzt; er beträgt im besten Falle 12%. Von der in der Akkumulatorenbatterie enthaltenen Energie lassen sich hingegen etwa 85% auf die Wagenräder übertragen.

Die hauptsächlich für den Betrieb elektrischer Wagen zur Verwendung kommende Stromquelle ist der Bleiakkumulator. Vielfach ist die Ansicht vertreten, der Bleiakkumulator habe in den letzten Jahren so gut wie gar keine Fortschritte gemacht. Dies ist jedoch nicht der Fall. Während er vor etwa 10 Jahren im günstigsten Falle nur eine Kapazität von etwa 20 Wattstunden pro kg besaß, ist heute seine Leistung um etwa 50% gestiegen. Sie beträgt jetzt etwa 30 Wattstunden. Diese Fortschritte sind allerdings zum Teile nicht äußerlich erkennbar, man hat vielmehr in der letzten Zeit sein Hauptinteresse der Herstellung möglichst reiner, also sehr wirksamer „aktiver Masse“ zugewandt. Die Plattenstärke ist jetzt bei einigen Systemen auf 2 mm herabgesetzt worden. Die Lebensdauer derartiger Zellen wird zu 100—150 Entladungen angegeben. Da sich aber eine weitere Verringerung der Plattenstärke ohne erhebliche Beeinträchtigung der Lebensdauer nicht vornehmen läßt, folgt notgedrungen, daß man mit dem Bleiakkumulator in seiner jetzigen Form am Ende angelangt ist.

Bei dem Edisonakkumulator, dem Nachfolger des Jungerschen Nickel-Eisenakkumulators, müssen wir rückhaltlos die vollendete Bauart in mechanischer Beziehung bewundern. Er ist daher auch dem Bleiakkumulator an Widerstandsfähigkeit und Lebensdauer wesentlich überlegen. Nach den Angaben der Bergmann-Elektrizitäts-Gesellschaft, die den Edisonakkumulator neuerdings auf den deutschen Markt bringt, beträgt die Lebensdauer 600 Entladungen. Die Nachteile liegen in der geringen Spannung von 1,23 Volt, die an Stelle von 40 Zellen beim Bleiakkumulator 64 Edisonzellen zum Betriebe eines elektrischen Wagens erforderlich macht, wodurch ein wesentlich größerer Raum beansprucht wird. Außerdem beträgt sein Wirkungsgrad bei der Ladung nur etwa 50% gegen etwa 75% im Bleiakkumulator. Seine Kapazität wird zu 24—26 Wattstunden pro kg angegeben.

Eine weitere wesentliche Steigerung seiner Kapazität ist insofern nicht zu erhoffen, als einerseits eine bedeutende Vermehrung seiner elektrischen Kraft unwahrscheinlich ist, seine mechanische

Ausführung andererseits bereits jetzt einen hohen Grad von Vollendung besitzt. Ein endgültiges Urteil über den Edisonakkumulator kann man heute noch nicht abgeben. Ein etwa zweijähriger praktischer Dauerbetrieb kann erst entscheiden, inwieviel seine Vorteile die Nachteile überwiegen.

Meine Herren! Ich habe versucht, Ihnen, vielleicht teilweise im Automobiltempo, einen Überblick über die Treibmittel des Automobils zu geben. Es bleibt nur noch zu betrachten übrig, welches Treibmittel wir jeweils zu wählen haben. Dies wird uns aus der Beantwortung folgender drei Fragen klar werden:

1. W a s soll gefahren werden?
2. W i e soll gefahren werden?
3. W o soll gefahren werden?

Handelt es sich um Personen, die mit großer Geschwindigkeit auf den Landstraßen verkehren wollen, so wählen wir das mit dem Verbrennungsmotor betriebene Automobil.

Handelt es sich um Personen oder Waren, die mit mittlerer Geschwindigkeit innerhalb der Straßen großer Städte befördert werden sollen, so wählen wir den mit dem Elektromotor betriebenen Wagen.

Handelt es sich schließlich um schwere Lasten, die mit geringer Geschwindigkeit über Land befördert werden sollen, so wählen wir den Dampfwagen.

Dies soll jedoch keine absolute Richtschnur sein, da für die Wahl des Antriebes in vielen Fällen auch andere Faktoren ins Gewicht fallen, so z. B. die Unmöglichkeit, das für den betreffenden Zweck im übrigen geeignete Treibmittel zu beschaffen. Auch möchte ich mit diesen Leitsätzen keine Prophezeiungen aussprechen, da solche gerade in verkehrstechnischen Fragen recht bedenklich sind. Immerhin läßt sich jedoch so viel sagen:

Der Dampfwagen und das mit dem Explosionsmotor ausgerüstete Automobil sind heute in ihrer Konstruktion zu einer gewissen Reife gelangt, so daß sich aus diesem Grunde ihr Anwendungsbereich überblicken läßt. Überraschungen haben wir jedoch vielleicht bei dem noch in den Anfängen seiner Entwicklung stehenden Elektromobil zu gewärtigen.

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

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. d. 8./5. 1908).

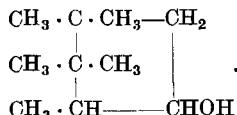
(Schluß von Seite 1506.)

Spezieller Teil.

Für die bekannteren Terpene und ihre wichtigsten Derivate stellte W e n d t⁹⁴⁾ eine Reihe neuer, durch keinerlei experimentellen Belege gestützter Formeln auf, denen allen ein Kohlenstoff-

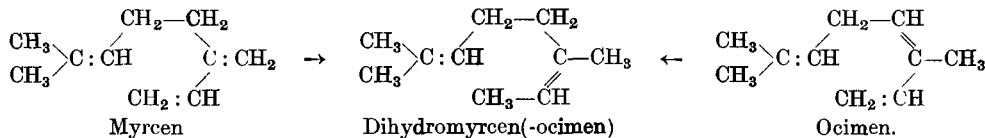
⁹⁴⁾ Pharm. Ztg. 52, 331 (1907); diese Z. 21, 939 (1908).

Fünfring mit einem zwei Methylgruppen tragen-
den C-Atom gemeinsam ist. So wird z. B. dem
Menthol die Formel erteilt:



Die für die einzelnen Körper im Laufe der Jahre bekannt gewordenen Synthesen dürften die beste Widerlegung genannter Formeln und damit der Anschauungen des Autors bilden. Bei der Bedeutung, die neuerdings bei bestimmten Ölen der Brechungsindex gewonnen hat, ist eine Arbeit von Brühl⁹⁵⁾ von besonderem Interesse, die nachweist, daß konjugierte Doppelbindungen eine anomale Erhöhung der Brechung (besonders auch der Zerstreuung) bewirken, wie schon von Perkin jun. und Kay, sowie von Semmler vermutet wurde. Ebenso wird die magnetische Rotation durch konjugierte Doppelbindungen erhöht. Eine sehr eingehende Untersuchung über die Beziehungen zwischen Molarrefraktion, -dispersion und Konstitution lieferte Eijkman⁹⁶⁾, der gleichfalls Anomalien dieser Größen unter dem Einfluß von Doppelbindungen und Ringschließungen feststellen konnte. Näheres über die sehr ausführlichen Arbeiten vgl. Original.

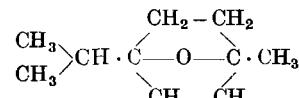
Über die aliphatischen Terpene Myrcen und Ocimen und ihre gegenseitigen Beziehungen bringt eine Mitteilung von E n k l a a r^{97) Bemerkenswer-}



Durch Hydratation nach Bertram-Walbaum entstand aus Myrcen ein optisch inaktiver Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Myrcenol, der von einigen Forschern für identisch mit Linalool, von anderen für davon verschieden gehalten wird. Durch Vergleich mit dem von Schimmel & Co. zuerst dargestellten Linalylphenylurethan, das namentlich auf seine Aktivität hin untersucht wurde, konnte Enklaar beweisen, daß beide Alkohole, trotz der nur $2-4^{\circ}$ betragenden Differenz im F. beider Phenylurethane, verschieden sind: Myrcenolphenylurethan, F. 68° , aktives Linaloolderivat, F. 64° , racemisches Linalool-derivat, F. 66° . Der aus dem Ocimen dargestellte Alkohol lieferte ein bei 72° schmelzendes Urethan. Erhitze man Ocimen am Rückflußkühler, so ging es in ein isomeres Alloocimen über, das nach Enklaar ein Geometrischisomeres des Ocimens ist, da es durch Reduktion dasselbe Dihydroterpen wie dieses gab. Es siedete bei 188° (750 mm), also 16° höher als das Ausgangsterpen; D_{15}^{25} 0,8182; n_{D15}^{25} 1,5296. Beim Versuch, durch Hydratation zu einem Alkohol zu gelangen, wurde Ocimen zurückgehalten. — Von den Terpenen im engeren Sinne stand das Terpinen im Vordergrund des Inter-

tes. Das Ocimen, aus den Blättern von *Ocimum Basilicum* L. in einer Ausbeute von 0,37% gewonnen, hatte das spez. Gew. 0,8031, n_{D18}^{20} 1,4857; das Myrcen, von Schimmel & Co. stammend, wies die Konstanten D. 0,8013, n_{D19}^{20} 1,4700 auf. Während ersteres Terpen sich nach vier Jahren, selbst unter ungünstigen Umständen aufbewahrt, kaum veränderte, war Myrcen in zwei Jahren, trotz Luft- und Lichtabschluß, der Hauptsache nach verharzt. Beide Terpene, deren Verschiedenheit zweifelsfrei festgestellt wurde, gaben bei der Reduktion mit Na und Alkohol dasselbe Hydrierungsprodukt, einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit zwei Doppelbindungen und folgenden Konstanten: Kp. 166 bis 168° (761 mm Dr.), n_{D17}^{20} 1,451, Mol. Refr. gef. 47,62, ber. 47,34. Das spez. Gew. des Dihydroterpens aus Ocimen war 0,779, des aus Myrcen gewonnenen, wahrscheinlich infolge eines Gehalts an unverändertem Myrcen, etwas höher, 0,785. Für die Identität beider Körper sprach ferner die Identität der aus ihnen dargestellten Tetrabromide, F. 88°. Es ergab sich somit, daß beide Terpene olefinische Terpene mit drei Doppelbindungen sind, von denen eine durch Hydrierung, die beiden anderen durch Bromaddition abgesättigt werden können. Verschiedene Versuche, Ocimen zu oxydieren, gaben als charakteristisches Produkt Malonsäure, und hieraus, wie aus den Ergebnissen der Hydrierung, leitet Enklaar auf Grund der Thiele-schen Auffassungen über konjugierte Doppelbindungen, folgende Formeln ab:

esses, das im voraufgehenden Jahre durch die Wallachischen Arbeiten geweckt war. Dieser Forscher⁹⁷⁾ hat das Terpinen durch eine Reihe von zum Teil neuen Derivaten weiter charakterisiert und die Beziehungen zu anderen Terpenen und deren Abkömmlingen aufgeklärt. Aus Terpinen wurde mit trockenem HCl-Gas in CS_2 -Lösung ein Mono-hydrochlorid dargestellt in Form eines von 85—95° (11 mm) siedenden Öles, das mit mehr HCl behandelt Terpinendihydrochlorid ergab. Bequemer wird das Monochlorid aus dem Sabinen gewonnen, dessen Dreiring bei der HCl-Addition gesprengt wird. Ebenso ließ sich das Terpinenterpin besser aus Sabinen, Thujen oder Terpinenol durch Schütteln mit verd. H_2SO_4 gewinnen; mit Wasserdämpfen ist das Terpin etwas flüchtig. Kochte man dieses Terpin mit gesättigter Oxalsäurelösung und blies mit Wasserdampf aus, so resultierten zwei Körper: ein gesättigter, bei 175° siedender und ein ungesättigter vom Kp. über 200°. Letzterer wurde als Terpineol identifiziert; ersterer wurde als das Cineol der Terpinenreihe erkannt, dem die alte Cineolformel zukommt:

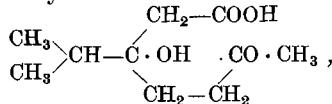


⁹⁵) J. chem. soc. 91, 115 (1907).

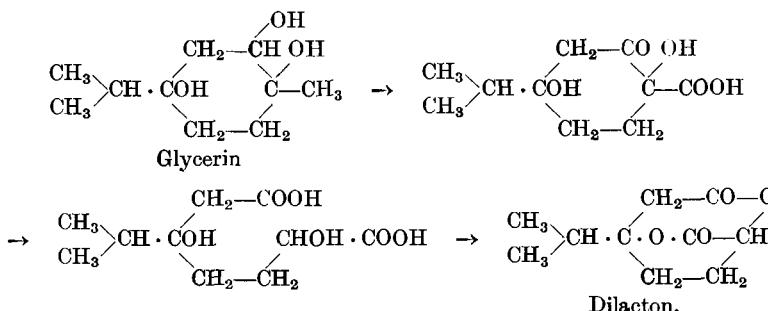
95) J. chem. Soc. 91, 115 (1907).
 96) Chem. Weekbl. 3, 653, 685, 701 (1906);
 4, 41 (1907); nach Chem. Zentralbl. 1907, II. 1205.
 97) J. chem. Soc. 91, 115 (1907).

⁹⁷) Liebigs Ann. **356**, 197 (1907).

Mit KMnO_4 entstand keine Cineolsäure; Halogenwasserstoffsäuren führten zu Terpinenderivaten zurück. Weitere Versuche zur Ermittlung der Konstitution des Terpinenols führten zu folgenden Ergebnissen. Das Trioxyterpan aus dem Alkohol des Cardamomen- oder Majoranöls ging durch Erhitzen mit HCl in Carvenon über. Das Glycerin aus Terpinenol gab bei der Oxydation mit CrO_3 nicht die erwartete Oxyketosäure

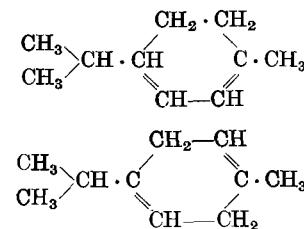


sondern oxydierte sich weiter. Oxydierte man Terpinenol mit KMnO_4 , so ließ sich aus der Flüssigkeit mit CHCl_3 neben dem Glycerin ein K-Salz ausziehen, das beim Erhitzen Thujaketon gab. Das Glycerin mit KMnO_4 weiteroxydiert, lieferte zwei isomere Säuren der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ und den FF. 205 bis 206° (Hauptmenge) und 188–189°. Erstere gab beim Erhitzen ein Dilacton, einen leichtflüchtigen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 63–64°, ebenso letztere Säure analog ein Dilacton vom F. 72–73°. Wallach stellt für diese Umwandlungen, unter Vorbehalt, die Ausdrücke auf:

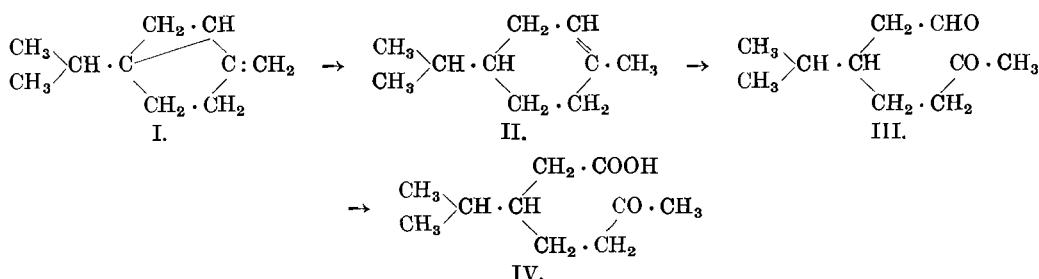


Beim Schütteln von Sabinen mit H_2SO_4 entstand außer dem vorgenannten Terpinenterpinhydrat, in einer Menge von 33% aktives Terpinenol, dessen Glycerin dieselben Derivate lieferte wie das vorgeschriebene, aus natürlichem Terpinenol dargestellte. Daß in dem beim Kochen von Terpinendichlorhydrat mit wässriger Kalilauge erhaltenen Alkoholgemisch in der Tat (inaktives) Terpinenol vorhanden ist, konnte durch die Oxydation zum Glycerin und dessen Überführung in obengenannte Derivate dargetan werden; ebenso das Auftreten genannten Alkohols in dem beim Kochen von Terpinenterpinhydrat mit Oxalsäurelösung erhaltenen Alkoholgemisch. Auch wurde bewiesen, daß im flüssigen Terpineol des Handels, das von Schimme & Co. durch Ausfrieren möglichst von festen Anteilen befreit war, ebenfalls Terpinenol vorkommt; der Nachweis geschah durch mehrfaches Schütteln mit 5%iger H_2SO_4 , wobei ein Alkohol von den Eigenschaften des aus Sabinen gewonnenen Terpinenols hinterblieb. Die Menge dieses neuen Bestandteils wird zu 35% angegeben. Das schon früher aus Terpinennitrosit erhaltene Carvenon wurde bei Anwendung von Zink und Eis-

essig als Reduktionsmittel in reinerer Form gewonnen als nach der früheren Methode mit Na und Alkohol. Fast die doppelte Ausbeute wurde erhalten, wenn man die ONO-Gruppe durch Aminierung schützte, z. B. das Piperidid darstellte. Dem Terpinen selbst kommt nach Wallach eine der beiden Formeln zu:



Das gleiche Monochlorid des Terpinens hatte vorher Semmler⁹⁸⁾ auf dieselbe Weise wie Wallach aus Sabinen (I) dargestellt und durch Reduktion mit Na und Alkohol in Dihydroterpinen (II) übergeführt, das durch Überführung in den Ketonaldehyd (III) und weiter in die Ketonsäure (IV) als identisch mit Carvomenthen erkannt wurde.



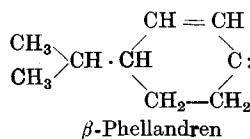
Aus dieser Identität folgerte Semmler, daß eine der Doppelbindungen des Terpinens im Ringe liegen muß, und zwar, wie aus der Bildung des Di-

chlorhydrats vom F. 54° aus dem Monochlorid zu

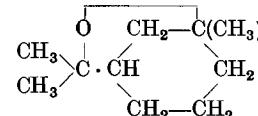
⁹⁸⁾ Berl. Berichte 40, 3321 (1907).

schließen ist, an der Stelle, wo auch im Dihydroterpinen die Doppelbindung ihren Platz hat. Um die Anlagerung von Halogenwasserstoff und anderen Substanzen an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme, wie z. B. Sabinen, die mit einer Ringsprengung und Verschiebung der Doppelbindung einhergeht, zu erklären, verweist Semmler auf das analoge Verhalten des Pinens und Camphens beim Übergang in Bornyl- und Isobornylchlorid. In ähnlicher Weise erklärt Semmler bei der Oxydation die Umlagerung durch Addition von HO—OH an die Doppelbindung unter gleichzeitiger Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser entweder unter Ringbildung, Oxydbildung oder Bildung einer Doppelbindung. Für das Terpinen selbst gelangte Semmler, von der Konstitution des von ihm Origanol genannten Terpinenols ausgehend, ebenfalls zu den oben wiedergegebenen Formeln; die erste von ihnen ist aber, wie Semmler vermutet, unwahrscheinlich, da sie zwei konjugierte Doppelbindungen enthält, und die molare Brechung des Terpinens nicht die für eine solche Gruppierung übliche Zunahme aufweist, ferner weil das Terpinen bei der direkten Hydrierung unverändert bleibt. Demgegenüber weist Wallach in seiner (später erschienenen) Abhandlung darauf hin, daß auf die sich aus der Molarrefraktion ergebenden Schlüsse kein sicherer Verlaß sei. Über einen Übergang, der anscheinend vom β -Phellandren des Wasserfenchelöls zum HCl-Pinen und HCl-Dipenten führte, berichten Kondakov und Schindelmeyer⁹⁹). Bei der Behandlung des Terpens mit HCl resultierten ein Mono- und ein inaktives Dichlorhydrat, die nach der Reinigung den F. 126° bzw. 50° zeigten. Die Möglichkeit, daß im Wasserfenchelöl das Pinen als solches vorkomme, halten die Verff. für unwahrscheinlich; vielmehr soll sich ein Übergang des β -Phellandrens in HCl-Pinen durch Anlagerung von 2 Mol. HCl und Abspaltung von 1 Mol. HCl vollziehen.

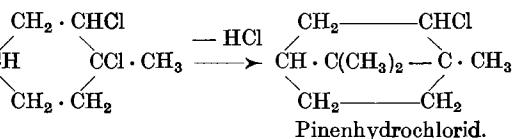
Ein neues Hydratationsverfahren für Pinen, das bekanntlich leicht Umlagerungen erleidet, geben Barber und Grignard an¹⁰⁰). Sie arbeiteten in der Kälte, indem sie das Pinen in der gleichen Menge Eisessig lösten, dazu das halbe Gewicht einer 50%igen wässerigen Lösung von Benzolsulfosäure gaben und schüttelten, wobei sich die Masse auf 45° erwärmt und homogenisierte. Bei dieser Behandlung von 1 kg Pinen aus französischem Ter-



pentinöl resultierten 350 g unverändertes Pinen vom Kp. 156—158°, etwa 50 g eines „Terpadiens“ vom Kp. 175—178°; der Rest siedete über 85° (15 mm) und lieferte nach der Verseifung, bei 110 bis 115° im Rohr ausgeführt, 450 g Öl. Beim Fraktionieren wurden daraus erhalten: 80 g eines bei 85—100° (13 mm) siedenden Gemisches von Borneol und Fenchylalkohol, und 340 g α -Terpineol vom Kp₁₃ 100—105° und F. 35°; der Rückstand, 40 g, zersetzte sich bei weiterem Destillieren. Das Hauptprodukt, Terpineol, betrug 52% vom verbrauchten Pinen; in der wässrigen Lösung wurde Terpinhydrat nachgewiesen. Ließ man den Zusatz von Eisessig weg, so entstand ebenfalls Terpineol, gleichzeitig aber viele zersetzbare Polymere. Das Verfahren hat den Vorteil, daß durch die niedrigere Temperatur das unangegriffene Pinen nicht umgelagert wird. Die im vorigen Jahresbericht kurz beschriebene Methode Wallachs, aus Terpenchlorhydraten zu den entsprechenden Alkoholen zu gelangen, wandte genannter Forsscher¹⁰¹) auf Sylvestrendichlorhydrat an und erhielt neben dem Terpin der Sylvestrenreihe das entsprechende „Sylveterpineol“, das mit HCl das Dichlorhydrat zurücklieferte, mit KMnO₄ oxydiert das korrespondierende Glycerin ergab. Das dem Sylvestren nahestehende Carvestren wurde von Perkin jun. und Tattersall¹⁰²) synthetisiert. Der Ester der auf einem weiten Weg gewonnenen Tetrahydro-m-toluylsäure wurde mit CH₃MgJ umgesetzt und ergab hierbei 4₁-m-Menthanol-8, den Alkohol des Carvestrens, aus dem dieses durch Wasserabspaltung mit KHSO₄ entstand. Als Nebenprodukte bei einer der zur Tetrahydro-m-toluylsäure führenden Reaktionen wurden außer genanntem Alkohol dessen zugehöriges Glykol, trans-Tetrahydrocarvestrendiol, F. 127°, und ein bei 177—178° siedendes Öl beobachtet, das als das Cineol der meta-Reihe erkannt wurde:

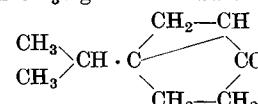


Seine Verwandtschaft mit dem gewöhnlichen Cineol äußerte sich in seiner Eigenschaft, sich mit HBr zu verbinden und hierbei Carvestrendihydrobromid, hauptsächlich die cis-Modifikation, zu bilden.



Zu Synthesen in der Terpenreihe benutzte Wallach¹⁰³) mit Erfolg zwei Ketone, die durch Oxydation aus zwei sogen. Pseudoterpenen (von Wallach Methenkohlenwasserstoffe genannt), Sabinen und dem im Terpentinöl enthaltenen, noch nicht rein isolierten Nopinen oder β -Pinen ableiten. Durch Oxydation des Sabinens und des nopinthalogenen Pinens wurde erst sabinen- bzw. nopinsaures

Na dargestellt, aus dem durch energischere Oxydation die Ketone gewonnen wurden. Durch Einwirkung von CH₃MgJ auf das Sabinaketon



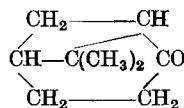
¹⁰¹) Liebigs Ann. 357, 72 (1907).

¹⁰²) J. chem. soc. 91, 480 (1907).

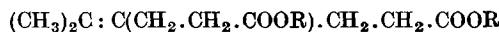
⁹⁹) J. prakt. Chem. 75, 114 (1907).
¹⁰⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences 145, 1425 (1907).

¹⁰³) Liebigs Ann. 357, 64 (1907); Nachr. K. Ges. d. Wiss. Göttingen v. 20./7. 1907.

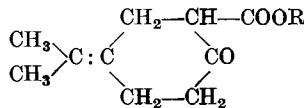
gelangte Wallaeh zum Methylsabinaketol (Sabinenhydrat), das mit Säuren in Terpinenderivate überging. Wandte man C_2H_5MgJ an, so resultierte Äthylsabinaketol und weiter homologe Terpinen-abkömmlinge. Wurde Sabinaketol mit Zn und Bromessigester nach bekanntem Verfahren kondensiert, so entstand ein isomeres Terpinen mit Methengruppe, dem Wallaeh die Bezeichnung β -Terpinen gab; auch aus diesem Terpen entstanden durch Einwirkung verschiedener Säuren Terpinenderivate. Ausführlicher wurden diese Reaktionen beim zweiten Keton, Nopinon



verfolgt. Vom Methyl- und Äthylnopinol führte der Weg zu Dipenten und dessen Homologen, ebenso wurde versucht, auf dem Wege der Bromessigester-synthese zum β -Pinen selbst zu gelangen, das wiederum genau wie das β -Pinen des Terpentinöls zum Keton oxydiert wurde. Da dieses aber verschieden war vom Nopinon, schließt Wallaeh, daß das synthetisch gewonnene Methenterpen aus Nopinon physikalisch und wohl auch chemisch verschieden ist vom natürlichen Nopinon. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wurde aus dem Nopinon Δ_2 -Isopropylhexanon erhalten, bei der Reduktion mit Na in feuchtem Äther ein Gemenge zweier Nopinole. Perkin jun. und Simonsen¹⁰⁴⁾ versuchten, das Nopinon synthetisch darzustellen, und zwar wurde, vom Na-Aacetessigester und β -Jodpropionsäureester ausgehend, durch eine Reihe von Synthesen schließlich ein Ester der Formel

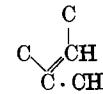


dargestellt, aus dem durch intramolare Kondensation nach Dieckmann ein cyclischer Ketonester gewonnen wurde:



Verseifte man diesen mit methylalkoholischem KOH, so entstand in geringer Menge 4-Isopropylidencyclohexanon, isomer mit Nopinon und Pinophorin. Ersteres hofften die Autoren aus dem Ketonester durch Anlagerung von HBr an die Doppelbindung und Na-Substitution des α -ständigen „sauren“ H-Atoms zwischen den beiden CO-Gruppen, dann durch Abspaltung des Na und Br als NaBr zu erreichen; eine ohne Zweifel sehr geistvolle Kombination, die leider nicht zum Ziele führte, indem kein Nopinon entstand, sondern 4-Isopropylidencyclohexanon. Von den Sesquiterpenen fanden Cedren und Caryophyllen Bearbeitung. Ersteres wurde von Semmler und Hoffmann¹⁰⁵⁾ eingehend untersucht, hauptsächlich auf sein Verhalten zu verschiedenen Oxydationsmitteln. Permanganat führte zu Cedrenglykol, einem Ketoaldehyd oder Diketon, und einer Ketosäure, die mit Bromlauge weiterbehandelt zu einer Dicarbonsäure

führte. Mit Ozon wurde ebenfalls das vermutliche Diketon erhalten. Die Oxydation mit CrO_3 lieferte ein Keton, das früher von Rousseau den Namen Cedron und die Formel $C_{15}H_{24}O$ erhalten hatte; es wurde nachgewiesen, daß dem Körper die Formel $C_{15}H_{22}O$ zukommt. Von dem Keton ausgehend, wurden eine Anzahl weiterer Abkömmlinge des Cedrens dargestellt, das nach den Verff. der Hauptsache nach aus einem einfach ungesättigten, tricyclisch nach Art des Anthracens, Phenanthrens oder Acenaphthens zusammengesetzten Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{24}$ besteht, in dem gemäß den Resultaten der $KMnO_4$ -Oxydation die Gruppe



enthalten ist. Deussen und Lewinsohn¹⁰⁶⁾ fanden, daß das Nitrosochlorid des Caryophyllens, aus dem Kremer und Schreiner zwei isomere Nitrobenzylamine erhalten hatten, selbst schon in zwei isomeren, durch Behandeln mit Alkohol, Essigäther und $CHCl_3$ trennbar Modifikationen vorkommt, bei deren Darstellung geringe Mengen von Nitrocaryophyllen entstanden. Aus den Nitrosochloriden wurden die Benzylamine dargestellt und ihre Beziehungen zu den von Kremer und Schreiner aus ihrem vermeintlich einheitlichen Nitrosochlorid gewonnenen Basen ermittelt, ebenso wurden die Nitrosochloride mit $NaOCH_3$ in die Nitrosoverbindungen übergeführt. Besondere Aufmerksamkeit wandten die Verff. dem blauen Caryophyllennitrosit von Kremer und Schreiner zu, dessen Verhalten gegen kaltes alkoholisches KOH, sowie gegen kochendes Ligroin untersucht wurde; aus den Mutterlaugen von seiner Darstellung wurde ein wahrscheinlich neues Sesquiterpen herausgearbeitet, das aber noch etwas Caryophyllen enthielt. Die Verff. lassen noch dahinstellen, ob das Caryophyllen aus zwei Sesquiterpenen besteht, von denen das eine durch Säuren umgelagert wird, oder ob das neue Isomere einen Bestandteil des Ausgangsmaterials bildet; möglich ist, daß es, da stärker linksdrehend als Caryophyllen, in den stärker aktiven ersten Anteilen des rohen Caryophyllens angereichert ist. Im Anschluß an seine gleich zu besprechenden Arbeiten über die Bestandteile des Sandelholzöls bestimmte Semmler¹⁰⁷⁾ die Konstanten der beiden Santalene, in denen er, gestützt auf die Molarrefraktion, zwei Doppelbindungen annimmt. Das früher angezweifelte Vorkommen von Heptan im Harzbalsam der amerikanischen *Pinus Sabiniana* Dougl. wurde von Rabaek¹⁰⁸⁾ erneut bestätigt, der durch Dampfdestillation 7,3% eines angenehm nach Orangen riechenden Öls erhielt mit den Konstanten: $D_{23} 0,677$, $\alpha_D \pm 0^\circ$, löslich in 3 Teilen 95%igen Alkohols, wenig in 50%igem. Der Hauptbestandteil war in der Tat Heptan C_7H_{16} , womit auch die niedrige Dichte und der Kp. 100—101° übereinstimmte. Der Geruchsträger der Hauptfraktion

¹⁰⁴⁾ J. chem. soc. 91, 1736.

¹⁰⁵⁾ Berl. Berichte 40, 3521 (1907).

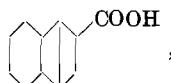
¹⁰⁶⁾ Liebigs Ann. 356, 1 (1907).

¹⁰⁷⁾ Berl. Berichte 40, 3321 (1907).

¹⁰⁸⁾ Pharm. Review 25, 212 (1907).

wurde durch Schütteln mit 50%igem Alkohol in Form eines gelben Öls isoliert; S. Z. 42, E. Z. 124.

Die vorgehend gestreiften Arbeiten S e m m l e r s und seiner Mitarbeiter B a r t e l t und B o d e beziehen sich auf die Konstitution des Santalols, der Teresantalsäure und des Santens. Über die Einleitung, die S e m m l e r der Konstitutionsaufklärung des Santalols vorausschickte, ist in dieser Z. 20, 1156 (1907) referiert worden. Dieses Ziel erreichten S e m m l e r und B o d e¹⁰⁹ wie folgt. 1. Überführung des „Santalols“ in einen Aldehyd „Santalal“ mit CrO_3 und Eisessig. Der rohe Aldehyd wurde durch das Semicarbazone gereinigt und ließ sich in einen d- und einen l-drehenden Anteil zerlegen; beiden kam die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ zu, entsprechend der für den Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ mit Sicherheit nachgewiesenen Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Aus dem Oxim wurde, über das Nitril, die Santalsäure erhalten. Mit KMnO_4 gab „Santalol“ neben anderen Säuren Tricyclo-eksantsalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, der Formel



F. 68°, ebenso, außer dem Aldehyd, bei der Oxydation mit Ozon. Schon das optische Verhalten des Santalols deutete auf das Vorliegen nur einer Doppelbindung, die nach den Ergebnissen der Permanganatoxydation in der Seitenkette sich befinden mußte und auf ein tricyclisches System schließen ließ. 2. Die Reduktion des „Santalols“, indirekt durch Behandlung des mit PCl_5 dargestellten Santalychlorids bewirkt, führte zum Santalen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, mit ebenfalls nur einer Doppelbindung. Gegen Na + Äthyl- oder Amylalkohol verhielt sich „Santalol“ indifferent; mit HJ und rotem P bei 180° behandelt, nahm es nur 2 At. H auf unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$; möglicherweise ist aber Invertierung (s. u.) eingetreten. 3. Die Spaltung des „Santalols“ durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur lieferte bei 250° neben unverändertem Santalol einen niedriger siedenden Körper, der vielleicht identisch ist mit dem nachfolgend beschriebenen Alkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Ohne Wasser aus 310° erhitzt, ging „Santalol“ zum Teil in ein inaktives Kohlenwasserstoffgemenge über. 4. Bei der Oxydation des Santalols mit KMnO_4 wurde die Santalsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ von Ch a p m a n und B u r g e s s nicht erhalten. Mit nur 2 At. O oxydiert, gab „Santalol“ das zugehörige Glycerin vom Kp₁₀ 215—220°. Mit 5 At. O entstand neben höher siedenden Säuren, Tricycloeksantsalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F. 71—72°, die nach B o u v e a u l t und B l a n c reduziert den Alkohol gab, aus dem mit CrO_3 und Eisessig der Aldehyd entstand. 5. Über den Ort der in der Seitenkette befindlichen Doppelbindung des „Santalols“ gab die Ozonoxydation Aufschluß, die in gleicher Weise wie die KMnO_4 -Oxydation zur Tricycloeksantsalsäure führte; die ungesättigte Bindung steht demnach in α -Stellung zum Ringsystem. Die Säure ist gegen Ozon und KMnO_4 beständig. Hauptprodukt der Ozoneinwirkung ist jedoch der korrespondierende Aldehyd, Tricycloeksantalal. Zu dem Stammkoh-

lenwasserstoff, dem Nor-Tricycloeksantalal, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, gelangten die Verff. durch CO_2 -Abspaltung aus vorgenannter Säure beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum. Das theoretisch wichtige Terpen hatte die Konstanten: Kp₇₆₇ 183,5°, Kp₁₀ 57—59°; D₂₀ 0,885; nd 1,46856; Mol.-Refr. gef. 42,74, ber. für eine Doppelbindung 43,52, ohne Doppelbindung 41,82. 6. Invertierung der Tricycloeksantsalal-derivate zu Bicycloderivaten. Lagerte man an Methylester der Tricycloeksantsalsäure in CH_3OH -Lösung HCl an, so entstand quantitativ ein HCl-Additionsprodukt, das mit alkoholischem KOH verseift unter Wiederabspaltung der HCl eine neue Säure vom F. 64° lieferte. Diese war im Gegensatz zu der fast inaktiven Tricylosäure stark linksdrehend. Der Beweis, daß sich nicht die Brückenbindung zurück, sondern durch Abspaltung der HCl nach anderer Richtung hin eine Doppelbindung sich neu gebildet hatte, wurde durch Behandlung mit Ozon erbracht, wobei sich eine kohlenstoffärmere Säure bildete; Tricycloeksantsalsäure hätte unverändert bleiben müssen. Die Säure war also ungesättigte B i cycloeksantsalsäure, aus deren Methylester in bekannter Weise der Alkohol dargestellt wurde. Das Chlorid des Tricycloeksantalols, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}$, mit Na und Alkohol reduziert, ergab nicht, wie zu erwarten war, den tricyclischen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, sondern, wie nach der Molarrefraktion geschlossen werden mußte, einen bicyclischen. Analog obiger Umwandlung wurde auch aus dem Nortricycloeksantalal durch HCl-Anlagerung und -Wiederabspaltung das Norbicycloeksantalal gewonnen: Kp₇₆₀ 186—189°; Kp₉ 62—64°; D₂₀ 0,8827; nd 1,4779; α_D —19°; Mol.-Refr. gef. 43,59, ber. für eine Doppelbindung 43,52. Derivate der Bicyclorcihe schienen auch beim Erhitzen der Tricyclo- α -säure mit Mineralsäuren unter bestimmten Bedingungen zu entstehen. 7. Spaltungs- und Invertierungsversuche beim „Santalol“. Beim Erhitzen des Santalols mit alkoholischem KOH auf 160° resultierte ein ungesättigter, linksdrehender Alkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, aus dem Acetat und weiter der Aldehyd dargestellt wurden. Die Invertierung mit methylalkoholischer HCl führte anscheinend zu einem Oxymethyläther; mit Eisessig und konz. H_2SO_4 , dagegen wurde nach vorhergehender Verseifung eine Fraktion erhalten mit den Konstanten: Kp₁₀ 155—175°; D₂₀ 0,981; α_D —28°; Mol.-Refr. gef. 67,7, ber. für zwei Doppelbindungen 67,67. Es hat in diesem Fall also keine Spaltung, sondern nur eine Invertierung zu B i cyclosantalol stattgefunden. Statt aus den HCl-Additionsprodukten der tricyclischen Derivate HCl abzuspalten, ließ sich das Cl auch durch Reduktion eliminieren, und es entstanden dann Dihydrobicycloabkömmlinge der einzelnen Abbauprodukte, auf die nicht weiter eingegangen sei. Die vor mehreren Jahren im Sandelöl vorlauf gefundene Teresantalsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, führte S e m m l e r und B a r t e l t¹¹⁰ in ihren Methylester über, dessen Molrefraktion auf einen gesättigten Körper schließen ließ; die Säure mußte demnach, ähnlich wie die vorbeschriebenen Santalol-derivate, tricyclisch gesättigt sein. Aus dem Ester wurde der Alkohol, Teresantalol, und über dessen

¹⁰⁹ Berl. Berichte 40, 1124 (1907).

¹¹⁰ Berl. Berichte 40, 3101 (1907).

Chlorid das Terpen, Teresantalan, $C_{10}H_{16}$, dargestellt. Ebenso wurden, wie oben bei den Santalolabkömmlingen beschrieben, aus den einzelnen tricyclischen Teresantalderivaten über die HCl-Additionsprodukte die zugehörigen bicyclischen und dihydrierten Verwandten gewonnen. Auf Grund dieser Parallele nehmen die Autoren untenstehende Formeln für Teresantsäure und deren Derivate an (s. S. 1554).

Wie schon vor Jahren von Müller, dem Entdecker der Teresantsäure, gefunden war, bildete sich aus der Säure beim Kochen mit H_2SO_4 unter CO_2 -Abspaltung Santen, der ebenfalls von Müller im Vorlauf des Sandelöls aufgefundenen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} . Kochte man Teresantsäure mit Ameisensäure, dem von Semmler zur Sprengung von Dreiringen angewandten Reagens, so resultierten zwei durch Vakuumdestillation trennbare Körper: ein Lacton, $C_{10}H_{14}O_2$, F. 190°, das bei der Reduktion nach Semmler früher beschriebenen Verfahren ein Glykol und ein Oxyd gab; außerdem das Formiat eines Alkohols $C_9H_{16}O$, aus dem durch Verseifung der Alkohol, F. 68—70°, Kp.₉ 87—88° isoliert wurde. Semmler und Bartelt nennen den Körper auf Grund der unten folgenden Konstitutionsformel π -Norborneol, das bei geeigneter Behandlung π -Norcampher, -camphersäure, -bornylamin, -campholensäure lieferte. Bei der Reduktion des π -Norcamphers entstand ein isomerer Alkohol, den die Verff. als stereoisomeres, dem Isoborneol analoges π -Norisoborneol ansehen. Beide Alkohole gaben über das Chlorid das π -Norcamphen, das als identisch mit dem Santen erkannt wurde, aus dem umgekehrt durch Kochen mit Ameisensäure das Formiat des π -Norborneols sich gewinnen ließ.

Das Santen hatte nach Semmler¹¹¹⁾ die Konstanten: Kp.₉ 31—33°, D.²⁰ 0,863, $a_D \pm 0^\circ$, n_D 1,46658, Mol.-Refr. gef. 39,2, ber. für eine Doppelbindung 38,9. Santen ist also ein bicyclisch einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff. Durch Oxydation mit $KMnO_4$, besser noch mit Ozon, entstand ein flüssiges Diketon, $C_9H_{14}O_2$, löslich in Wasser, Kp.₉ 124—127°, (Dioxim, F. 129°, Disemicarbazone, F. 216°), das mit Bromlauge in eine Ketonsäure $C_8H_{12}O_3$ und weiterhin eine trans-Cyclopentandricarbonsäure, $C_7H_{10}O_4$, F. 86°, überging. War die von Semmler für das Diketon angenommene Konstitutionsformel richtig, so mußte sich durch innere Kondensation ein bicyclisches, einfach ungesättigtes Keton darstellen lassen, was auch in der Tat beim Erwärmen mit alkoholischem Na-Äthylat der Fall war. Leichter erfolgte diese Kondensation, als das Diketon in alkoholischer Lösung mit Na reduziert wurde; es entstand der gesättigte Alkohol $C_9H_{16}O$, den Semmler und Bartelt 1-Methyl-bicyclo-(2, 2, 2)-octanol-7 nennen. Aus dem Chlorid dieses Alkohols wurde der Stammkohlenwasserstoff gewonnen, 1-Methyl-bicyclo-(2, 2, 2)-octan, D.²⁰ 0,875, Kp. 149—151°. Der Alkohol ließ sich in ein Keton und dieses über das Oxim in ein Amin überführen. Die Autoren heben hervor, daß die Konstanten der

Glieder dieses neuen Ringsystems Bicyclo-(2, 2, 2)-octan, insbes. D. und Kp. höher liegen als wie bei den Verbindungen der anderen bisher bekannten bicyclischen Systeme, z. B. der Campher-(Bicyclo[1, 2, 2]heptan-)reihe. Das gesättigte bicyclische System steht in naher Beziehung zu den Chinaalkaloiden; in letzterer steht statt einer CH-Gruppe ein N-Atom.

Wie Aschan¹¹²⁾ fand, führte die Untersuchung eines von ihm im sibirischen Fichtennadelöl und anderen Koniferenölen aufgefundenen niedrigsiedenden Terpens zur Erkennung seiner Identität mit Santen. Der anfänglich zu 144—146° bestimmte Kp. wurde bei nochmaliger Fraktionierung bei 140° gefunden, auch die Analyse gab auf C_9H_{14} stimmende Werte. Zur ferneren Charakterisierung wurden dargestellt: Nitrosochlorid, Nitrosit, Hydrochlorid und ein anscheinend nicht einheitliches Tribromid. Die Hydratation nach Bertram-Walbaum führte zum Acetat zweier wahrscheinlich stereomerer Alkohole; aus diesen wurde ein fester, bei 97—98° schmelzender Alkohol, Santenol, herausgearbeitet, dessen Phenylurethan bei 61—62° schmolz. Das entsprechende Keton hatte den F. 58—39°, dessen Semicarbazone den F. 225—226°. Semmler hält das Santenol und dessen Keton für identisch mit seinem α -Norborneol bzw. Norcampher.

Aus ihrem sehr reichen Tatsachenmaterial folgern Semmler und seine Mitarbeiter nachstehende Formeln (siehe S. 1554) für Teresantsäure, Santen und deren Umwandlungsprodukte (die intermedial entstehenden Verbindungen sind weggelassen worden).

Nachdem in den letzten Jahren durch Hoering eine Reihe von neuen Derivaten der Allyl- und Propenyl-substituierten Phenoläther bekannt geworden sind, haben sich Tiffeneau und Daufresne in mehreren Arbeiten weiter mit dem Studium der Reaktionen dieser Seitenketten befaßt. Hoering¹¹³⁾ stellte das Tribromisosafroldibromid dar und konnte feststellen, daß infolge der Substitution sämtlicher Kernwasserstoffatome des Benzolrings durch Brom die Reaktionsfähigkeit der seitenständigen Bromatome ganz erheblich herabgesetzt ist; der Körper reagierte z. B. nicht mehr mit Alkohol, Aceton, alkoholischem KOH oder HBr; nur konnte mit Silberacetat das β -ständige Br-Atom gegen $OCOCH_3$ eingetauscht werden, aus dem Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischem KOH ein reaktionsfähiges Oxyd erhalten. Merkwürdigerweise verlor das Tribromisosafroldibromid bei der Reduktion mit Zn-Staub in benzol-alkoholischer Lösung beide seitenständigen Br-Atome, unter Bildung von Tribromisosafrol. Die vorgenannten französischen Forscher fanden¹¹⁴⁾, daß die Allyldibromide der allgemeinen Form $Ar.CH_2.CHBr$

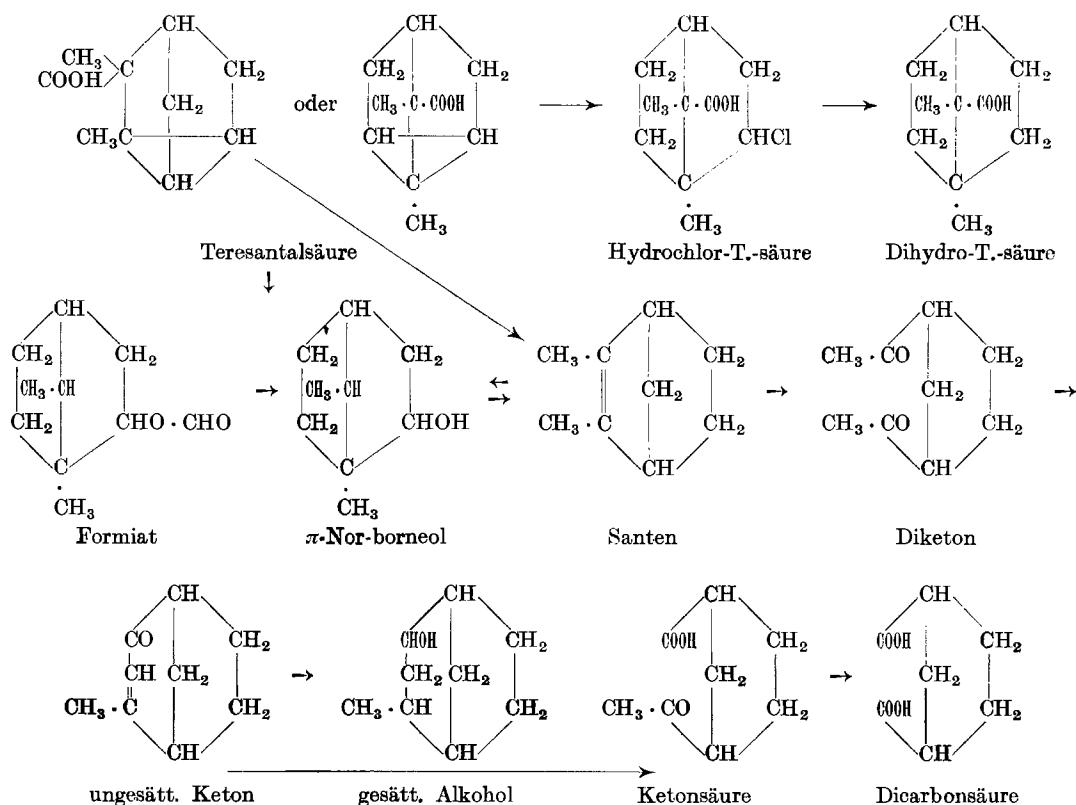
CH_2Br sehr leicht das β -ständige Br-Atom gegen Oxyalkyl oder Oxyacyl austauschen; die entstehenden β -Alkoxy-(Acetoxy-) γ -bromderivate werden durch alkoholisches KOH leicht in Alkohole

¹¹²⁾ Ebenda **40**, 4918 (1907).

¹¹³⁾ Ebenda 1096.

¹¹⁴⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **144**, 924, 1354; **145**, 628 (1907); Thèse, Paris 1907.

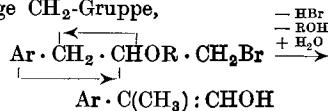
¹¹¹⁾ Ebenda **40**, 4594, 4844 (1907); **41**, 125, 385 (1908).



übergeführt, die wegen ihrer Beständigkeit erst als substituierte Cyclopropane



angesehen, später aber als substituierte Vinylalkohole Ar.C(CH₃) : CHOH erkannt wurden. Maßgebend für diese von der Erlenmeyerschen Regel abweichenden Auffassung war der Umstand, daß die Alkohole in wässriger Lösung sofort durch kaltes KMnO₄ oxydiert wurden, auch daß sie Brom addierten, Reaktionen, die bei Annahme eines Dreirings nicht zu erklären waren. Der aus Estragol erhaltenen Alkohol ließ sich leicht methylieren und acetylieren, gab aber kein Carbanil. Beim Aufbewahren im Vakuum, schneller beim Destillieren unter gew. Druck oder beim Kochen mit Säuren lagerten sich die Vinylalkohole um zu substituierten Hydratropaldehyden Ar.CH(CH₃).CHO um, so daß also die von der Erlenmeyerschen Regel geforderte Umlagerung nur bei Zufuhr äußerer Energie eintrat. Die Bildung der Vinylalkohole erklären die Verff. durch eine eigenartige Wanderung des Arylrestes an das β -ständige C-Atom und des H-Atoms des β -ständigen Kohlenstoffs an die α -ständige CH₂-Gruppe,



eine Auffassung, für die Tiffenau in seiner Thèse eine Reihe von Beispielen anführt. Daufresne¹¹⁵⁾ untersuchte dann das Verhalten des

durch Anlagerung von JOH an die Allylgruppe des Estragols resultierenden Jodhydrins Ar.CH₂.CHOH · CH₂J gegen Alkalien unter verschiedenen Bedingungen. Ließ man die Reagenzien, HgO und J, in CH₃OH-Lösung auf Estragol einwirken, so erhielt man den Methyläther Ar.CH₂.CH(OCH₃).CH₂J, der ebenfalls auf sein Verhalten untersucht wurde. Tiffenau¹¹⁶⁾ erörterte ferner die Möglichkeiten, die sich aus der Annahme ergeben, daß bei den Jodhydrinen die Abspaltung von HJ an demselben C-Atom vor sich ginge. Diese letztere Möglichkeit verfolgten Houben und Führer¹¹⁷⁾ bei einfacher gebauten aliphatischen und aromatischen Alkylglykolchlorhydrinen und fanden Unterschiede, je nachdem aliphatische oder aromatische Substituenten vorlagen.

Neue Beobachtungen in der Fenchonreihe verdanken wir Wallach¹¹⁸⁾. So gelang es ihm aufzuklären, weshalb die früher von Rimini und anderen unternommenen Versuche zur Darstellung des Fenchonsemicarbazons niemals zum Ziel führten; er wies nach, daß an den bisherigen Mißerfolgen nicht eine sogen. sterische Hinderung schuld ist, sondern daß die Umsetzung des Fenchons mit Semicarbazid außerordentlich langsam sich vollzieht. In seiner Darstellungsvorschrift gibt Wallach an, daß man erst nach mindestens 14-tägigem Stehen das Reaktionsprodukt mit Dampf zur Entfernung des überschüssigen Fenchons ausdestillieren soll; hierbei bleibt das Semicarbazin im Rückstand. Die Derivate der optisch aktiven Fenchone hatten

¹¹⁵⁾ Ebenda 593.

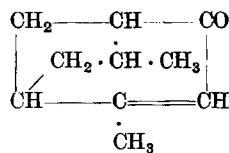
¹¹⁶⁾ Berl. Berichte 40, 4990 (1907).

¹¹⁷⁾ Liebigs Ann. 353, 209 (1907).

¹¹⁸⁾ Ebenda 145, 875 (1907).

den F. 182—183°, das racemische Gemisch schmolz bei 172—173°. Die Drehungsrichtung war dieselbe wie bei dem zugrunde liegenden Keton. Bei der Darstellung des Semicarbazons vom Linksfenchon aus Thujaöl wurde das Auftreten eines bei 238° schmelzenden Semicarbazons bemerkt, dessen Keton sich als l-Campher erwies; dieser war nicht als solcher im Thujaöl vorhanden, sondern verdankte seinen Ursprung dem im Öl anwesenden l-Borneol oder dessen Ester, aus dem er sich bei der üblichen Reinigung des rohen Fenchons mit HNO_3 bildete. Analog konnte im d-Fenchon aus Fenchelöl ein Gehalt an d-Campher nachgewiesen werden, dessen Ursprung (ob aus Borneol oder aus Camphen) allerdings noch nicht gedeutet ist. Die Abtrennung des Camphers vom Fenchon konnte Wallach nur schwierig dadurch bewerkstelligen, daß das Semicarbazon des ersteren sich erheblich schneller bildet. Semmler¹¹⁹⁾ erreichte diese Trennung, unter Zerstörung des größeren Anteils des Camphers, durch Kochen mit Na.

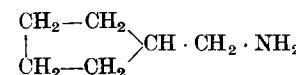
Für das Umbellulon aus dem californischen Lorbeeröl war früher von Tutin die Konstitutionsformel



aufgestellt worden, für die er in dem Verhalten verschiedener Reduktions- und Oxydationsprodukte dieses Ketons neue Beweise erbrachte¹²⁰⁾. Da dieser Formel ein Bicyclo-(1, 2, 3)-octansystem zugrunde liegt, das dem Ringsystem des oben genannten Santens verwandt ist, untersuchte Semmler¹²¹⁾ das Verhalten des aus Umbellulon dargestellten Dihydroproduktes. Aus dem Umstande, daß bei der KMnO_4 -Oxydation der Benzalverbindung vom Dihydroumbellulon Homotanacetogendicarbonsäure (identisch mit der Säure aus Thujon) entstand, schloß Semmler, daß dem Umbellulon das Kohlenstoffskelett des Thujons, also ein bicyclisches (0, 1, 3)-System, zukomme. Demgegenüber behauptet ganz neuerdings Tutin¹²²⁾, daß das von Semmler als Ausgangsmaterial benutzte Dihydroumbellulon kein Derivat des Umbellulons sei, sondern eine das Umbellulon begleitende Mischung von Körpern aus dem Umbellulariaöl. Soweit sie die Konstitution des Umbellulons betreffen, seien die Schlüsse Semmlers nicht beweisend und hätten nur Bezug auf ein Keton, das neben Umbellulon in genanntem Öl vorkommt. Aus einer alkalischen, KJ enthaltenden Lösung von HgJ_2 und Campher erhielten Marsh und de Struthers¹²³⁾ ein wasserunlösliches, alkoholösliches Hg-Derivat des Camphers, das mit Jod HgJ_2 und Dijodcampher lieferte. Essigsäure führte

die Verbindung in den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$: (HgJ_2) über; das Filtrat dieses Körpers gab, mit mehr HgJ_2 in KJ-Lösung behandelt, ein Doppelsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$ $\text{HgJ} + \text{HgJ}_2$, aus dem durch Umsetzung mit KCl oder KBr die bisher nicht ganz frei von J erhaltenen Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{HgCl}$ bzw. — HgBr dargestellt wurden.

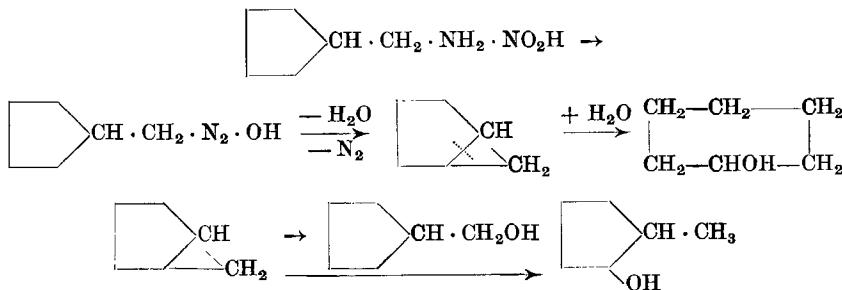
Die im vorjährigen Jahresbericht abgehandelte Umsetzung von cyclischen Ketonen mit Zink und Halogenfettsäureestern hat Wallach¹²⁴⁾ dazu benutzt, um über die Oxy- und die Bromsäuren durch Reduktion zu Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, überhaupt Cycloalkylfettsäuren zu gelangen. Von derartigen Derivaten wurden dargestellt und charakterisiert: die Säuren aus Cyclopentanon und Essig- bzw. Isobuttersäure, aus Cyclo- und aus 1,4-Methylecyclohexanon und Essigsäure, ferner aus Suberon und aus Menthon und derselben Säure. Die früher schon dargestellte Cyclohexanolessigsäure lieferte bei der Wasserabspaltung eine α , β -ungesättigte und eine β , γ -ungesättigte Cyclohexenessigsäure, die beide mit HBr dieselbe β -bromierte Cyclohexylessigsäure ergaben, bei der Oxydation sich aber verschieden verhielten. Erstere lieferte Cyclohexanon zurück, letztere ging in einen Körper der Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ über, der mit Ag_2O weiter zu Glutarsäure oxydiert werden konnte und entweder ein Aldehyd oder ein Keton war. Weiterhin gelang es Wallach¹²⁵⁾ nachzuweisen, daß, entgegen der allgemeinen Annahme, die Nitrite primärer aliphatischer Basen durchaus nicht so unbeständig sind. Manche dieser Nitrite sind sogar so beständig, daß sie aus heißem Wasser umkristallisiert werden können. Voraussetzung ist jedoch, daß jede Spur freier Säure vermieden wird; andernfalls tritt sofort Zersetzung ein. So wurden durch Umsetzung der Chlorhydrate einiger Basen der Terpenreihe, wie Pinyl-, Fenchyl- und l-Menthylamin mit wässrigem NaNO_2 die entsprechenden Nitrite erhalten, von denen das der erst- und der letztgenannten Base umkristallisiert werden konnten; ihr Zersetzungspunkt lag bei 139 bzw. 125°. Die bei Zusatz von sehr wenig Säure unter N-Entwicklung eintretende Zersetzung verläuft nach verschiedenen Richtungen: es bilden sich teils Kohlenwasserstoffe, teils ein oder mehrere isomere Alkohole. Links-menthylaminnitrit z. B. bildet glatt Menthol, das Nitrit der rechtsdrehenden Base aber vornehmlich Menthon. Wie bei den aus den vorgehend beschriebenen Cycloalkylfettsäuren über die Säureamide darstellbaren „Cyclymethylaminen“, z. B. bei der Base



gefunden wurde, entsteht beim Kochen der Nitrite bei Zusatz von Essigsäure neben Kohlenwasserstoff der Alkohol des *nä ch s t h ö h e n* Ringsystems, dessen Bildung Wallach durch Sprengung eines intermedial auftretenden Dreirings erklärt; außerdem treten Alkohole *d e s s e l b e n* Ringsystems auf, die durch Wasserabspaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen:

¹¹⁹⁾ Berl. Berichte **40**, 4591 (1907); diese Z. **21**, 940 (1908).
¹²⁰⁾ Proc. Chem. Soc. **23**, 28, 29 (1907).
¹²¹⁾ Berl. Berichte **40**, 5017 (1907).
¹²²⁾ J. chem. soc. **93**, 252 (1908); vgl. diese Z. **21**, 476 (1908).
¹²³⁾ Proc. Chem. Soc. **23**, 246 (1907).

¹²⁴⁾ Liebigs Ann. **353**, 284 (1907).
¹²⁵⁾ Ebenda 319.



Da die ringhomologen Alkohole zu den entsprechenden Ketonen oxydiert werden konnten, wurde u. a. aus dem vom Cycloheptanon (Suberon) sich ableitenden Cycloheptylmethylamin das nächsthöhere Ringhomologe, Cyclooctanon (Azelaon) dargestellt.

Über die wichtigeren praktischen Veröffentlichungen auf dem Gebiete der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile, ihre Zusammensetzung, Untersuchung und ihre Verfälschungen betreffend, hat Referent in dieser Zeitschrift laufend (20, 1001 bis 1008; 1154—1156; 21, 260—262; 935—943) berichtet.

versäumen, dieselbe hier in Kürze aufzuführen. Wir konnten folgende Arbeiten finden:

H. Stockmeyer, Mitteilung auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie zu Würzburg, 1899, 35—55, Berlin, J. Springer; Referat s. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm., Jahrgang 1899, 961—962; A. Forster, Z. öff. Chem. 1899, 5, 346—348; Referat s. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 963; R. Fühling, Z. öff. Chem. 1899, 5, 73—75, Referat s. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 963; A. Gärtner, Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin und öffentliches Sanitätswesen, [3] 18, 340—365 1899; Ref. s. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 297; C. Fränckel, Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin und öffentliches Sanitätswesen [3] 19, 319—326 1900; Referat s. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 793; A. Beythien, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 3, 221—228 (1900).

In ähnlicher Weise, wie dies von einem Teil der genannten Autoren geschah, haben auch wir mit verschiedenen der untersuchten und auf Grund des Ministerialerlasses zu beanstandenden Kinderspielwaren Versuche vorgenommen, um bezüglich der Beurteilung der Gesundheitsschädlichkeit bei der Verwendung solcher Spielwaren dem Arzte die nötigen Unterlagen für sein Gutachten zu schaffen. Wir wollen nicht versäumen, das Resultat dieser Untersuchungen weiteren Kreisen bekannt zu geben. Bei der Ausführung der Versuche gingen wir davon aus, Nahrungsmittel, die in erster Linie für Kinder in Betracht kommen, wie z. B. Apfelmus und Milch zu verwenden, und ferner die Einwirkung des Speichels auf stark bleihaltige Kinderspielwaren zu studieren. Die angestellten Versuche und ihre Resultate waren in Kürze folgende:

1. Eine Tasse aus einem Puppenservice, die einen Bleigehalt von 39,5% Blei aufwies, wurde der viertägigen Einwirkung von 50 g Apfelmus (Säuregrad = 0,32% Apfelsäure) ausgesetzt. Aufgenommen wurden 1,6 mg Blei.

2. Ein Puppenkochgeschirr mit einem Bleigehalt von 33,2% gab an 50 g Apfelmus desselben Säuregrades bei viertägiger Einwirkung 1,5 mg Blei ab.

3. Ein Puppenteller mit 99% Bleigehalt gab bei viertägiger Einwirkung von 50 g Milch 0,6 mg Blei an diese ab.

4. Dasselbe Kochgeschirr, wie beim Versuch Nr. 2, also mit 33,2% Bleigehalt, gab bei viertägiger Einwirkung von 50 g Milch an letztere 0,4 mg Blei ab — Der Säuregrad der Milch bei Versuch Nr. 3 und 4 betrug am Schluß der Einwir-

Über bleihaltige Kinderspielwaren.

Von OTTO MEZGER und KARL FUCHS.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Stadt Stuttgart, Direktor Dr. Bujard.

(Eingeg. 10.5. 1908.)

Ein Erlaß des Kgl. Württ. Ministeriums des Innern vom 10./3. 1898 weist die Polizeibehörden darauf hin, „daß seit einiger Zeit ein umfangreicher Handel mit Metallpfeifen getrieben wird, welche einen der menschlichen Gesundheit schädlichen Bleigehalt aufweisen. Dieser Erlaß bezieht sich auf eine Mitteilung des Reichsamtes des Innern, nach welcher solche Pfeifen bis zu 86% Blei enthalten, während nach sachverständiger Äußerung ein Bleigehalt von 10% als die höchstzulässige Grenze, wie für Eß-, Trink- und Kochgeschirre, so auch hier zu betrachten sei. Insofern diese Pfeifen als Kinderspielzeug in Betracht kommen, bieten die §§ 12—15 des Nahrungsmittelgesetzes eine geeignete Handhabe zum Einschreiten. Ferner seien nach verschiedenen Mitteilungen auch andere Kinderspielsachen als stark bleihaltig befunden worden, insbesondere Ausrüstungsgegenstände für Puppenküchen sowie Trompetchen, weshalb die verschärften Überwachung auf diese Gegenstände mitzuerstrecken sei.“

Speziell in den letzten Jahren haben wir auch hier, insbesondere auf den Messen und Märkten, große Mengen bleihaltiger Kinderspielwaren, wie Pfeifen, Eß-, Trink- und Kochgeschirre, sowie insbesondere auch mit einem Kupferbronzelack überzogene Puppenstubenartikel, Nippessachen, angetroffen, die einen Bleigehalt von weit mehr als 10% aufwiesen.

Was die über die Frage der Gesundheitsschädlichkeit und Zulässigkeit solcher Spielwaren vorhandene Literatur anbelangt, so wollen wir nicht