

viel, umgekehrt aber auch entsprechend weniger verdienen. Trotz des relativ kleinen Prozentsatzes erhielten die einen im Verhältnis zu ihrem persönlichen Verdienst an der Erfindung zu viel und andere vielleicht zu wenig, obgleich wir jährlich sehr erhebliche Summen für diese Zwecke ausbezahlen. Wir müßten immer, wenn der fünfjährige Kontrakt abgelaufen war, corriger la fortune spielen, und durch Variation des Gehaltes die auftretenden Ungerechtigkeiten ausgleichen und vor allem die Roh- und Zwischenproduktechemiker zu entschädigen suchen, wenn sie auf ihren Gebieten Erfindungen machten oder Verbesserungen anbrachten, ohne daß dadurch neue marktfähige Produkte entstanden.

Wenn ich nun trotzdem auf dem Standpunkt stehe, die hier vorliegenden Vorschläge anzunehmen — man hat sich gewundert, daß ich es tue —, so tue ich es im Interesse der Angestellten und deshalb, weil ich meine, wir müssen hier einen Kompromißweg beschreiten, wir müssen sehen, wie wir den Angestellten gegenüber Entgegenkommen zeigen können, in erster Linie in bezug auf die Erfinder- ehre, in zweiter Linie auch dahingehend, daß dem Erfinder an sich sein Recht werden soll, aber unter Wahrung der Vertragsfreiheit. Aber, meine Herren, wenn diese Anträge hier Gesetz werden, dann erkläre ich Ihnen von vornherein, daß wir dann nicht mehr, wie es bisher im amerikanischen Patent und in den Publikationen, in den Fachzeitschriften geschehen ist, die Erfinder, die den Versuch gemacht haben, allein nennen, sondern dann werden wir in erster Linie das Etablissement, dann den Vorsteher des Laboratoriums, wenn er die Anregung gegeben hat, und endlich erst der Experimentator nennen. Zurzeit verzichten bekanntlich Etablissement wie Anreger auf Nennung ihres Namens. Aber das ist dann aus rein rechtlichen Gründen nicht mehr richtig, und aus praktischen Gründen eine Änderung unbedingt geboten.

Ich kann mich aber nur unter der ausdrücklichen

Bedingung auf den Standpunkt der Kommissionsanträge stellen, daß eine Beschränkung der Vertragsfreiheit fortbleibt. Sollte der Reichstag es dennoch tun und die Reichsregierung dem zustimmen, so schlachtet man die Henne, die bisher die goldenen Eier gelegt hat. (Bravo!)

Fortschritte auf dem Gebiet der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. 22. Mai 1909.)

Das vergangene Jahr hat die Befürchtungen, die bei seinem Beginn laut wurden, leider zum großen Teil wahr gemacht. Übereinstimmend bringen die Geschäftsberichte der leitenden Firmen zum Ausdruck, daß der Geschäftsgang sehr schleppend gewesen ist; der Grund hierfür lag nicht allein an der relativ bald gehobenen Geldknappheit, vielmehr überwiegend an der allgemeinen Unsicherheit und Leblosigkeit des Weltmarktes. Diesen Umständen entspricht das finanzielle Ergebnis des Jahres; bei den beiden großen Interessengemeinschaften der organisch-chemischen Industrie ist die Dividende um mehr oder weniger erhebliche Prozentzahlen gesunken, während allerdings die Mehrzahl der anderen Aktiengesellschaften in der Lage war, wiederum die Dividende des Vorjahrs auszuschütten. Der Rückgang der Gesamtausfuhr der wichtigsten Industriestaaten i. J. 1908 wird von Schimmel & Co.¹), verglichen mit der Ausfuhr 1907, wie folgt angegeben: Deutschland 1,4%, Belgien 4,3%, Frankreich 5,8%, Großbritannien 8,7%, Vereinigte Staaten 11,4%.

Die Ein- und Ausfuhr Deutschlands an Artikeln, die mit der Industrie der ätherischen Öle in Beziehung stehen, war in den letzten beiden Jahren wie nachstehend:

1) Ber. Schimmel & Co., April 1909, 7.

T.-Nr.		1907				1908			
		Einfuhr dz 1000 M	Ausfuhr dz 1000 M	Einfuhr dz 1000 M	Ausfuhr dz 1000 M				
347.	Äther aller Art	42	3	—	—	34	3	—	—
347b.	Kognaköl, Äther außer Schwefel und Essigäther	—	—	1 331	126	—	—	1 488	141
353a.	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist	293 474	24 416	11 416	1 085	329 489	18 914	14 149	849
353b.	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl .	996	1 394	501	701	941	847	367	330
353c.	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl u. a. flüchtige Öle einschl. Menthol	13 990	8 844	4 416	6 182	8 172	8743	3 541	4 957
354.	Vanillin, Heliotropin, Cumarin . .	113	236	2 794	2 822	113	259	2 800	3 161
355.	Wohlriechende Fette, Salben usw.	940	671	8 194	1 024	826	583	5 699	570
356a.	Kölnisches Wasser			2 145	644			2 077	540
356b.	Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech- oder Schönheitsmittel, Toilettenessig	545	424	12 687	4 060	514	368	9 676	2 903
356c.	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund- oder Zahnwässer			2 792	977			2 313	810
357.	Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig	519	49	886	97	490	49	795	95
358.	Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht besonders genannt .	881	793	2 323	860	680	598	2 572	1 029

Wenn auch die Aussichten für eine Hebung des Geschäftsgangs sich in den letzten Monaten etwas gebessert haben, so ist die Lage im Hinblick auf die in den Vereinigten Staaten, in Frankreich und auch in Schweden bevorstehende Zolltarifrevision immer noch unsicher. Die Tarifentwürfe, die in ersteren beiden Ländern bekannt geworden sind, tragen allgemein mehr oder weniger einen

scharf ausgeprägten schutzzöllnerischen Charakter, zum Teil sind die Positionen direkte Prohibitivzölle oder sind dazu bestimmt, dem Staate neue Geldquellen zu erschließen. Der amerikanische, von Payne herrührende, in einigen Punkten von Aldrich modifizierte Entwurf für die Artikel der Riechstoffindustrie sieht folgende Minimalsätze vor:

Gegenstand	Jetziger Dingley-Tarif	Neuer Payne-Tarifentwurf	Abänd. des Aldrich-Tarifentwurfs
Öle, ätherische oder gepreßte, sowie alle Zusammensetzungen oder Mischungen daraus	überwiegend frei, z. T. 25%	25%	
Chemische Verbindungen, Mischungen usw., die Alkohol enthalten, oder zu deren Darstellung Alkohol verwandt wurde.	25%	60 c. + 25%	55 c., mind. 25%
Pfefferminzöl	50 c.	25 c.	
Fruchtäther, -öle und -essenzen	2 \$	1 \$	
Parfümerien, Kosmetika usw. falls alkoholhaltig oder mit Alkohol hergestellt	60 c. + 45%	60 c. + 50%	
Dasselbe, ohne Alkohol hergestellt oder alkoholfrei	50%	60%	
Blütenwässer	20%	20%	25%
Orangenblätter, Rosenwasser u. a. für med. Zwecke	25%	25%	
Vanillin pro Unze	80 c.	15 c.	25 c.
Campher, natürlich, roh	frei	frei	
" , raffiniert	frei	6 c.	
" synth., roh oder raffiniert.	6 c.	6 c.	

Zollfrei sollen sein: Ambra, Bibergeil, Zibet; Terpentin-, Origanum-, Thymianöl; Benzaldehyd, falls nicht zu medizinischen Zwecken oder zur Farbstofffabrikation verwendet; Anis-, Fenchel-, Bergamott-, Cajeput-, Cassia-, Zimt-, Kümmel-, Citronell-, Limett-, Muskatblütenöl und andere Öle, wenn sie ungeeignet oder unbrauchbar gemacht sind, um als Speiseöle Verwendung zu finden und nur für gewerbliche Zwecke verwendet werden sollen, in welchem Falle sie noch besonderen Bestimmungen unterliegen.

Die Sätze des Payne-Tarifs sind Minimalsätze; die Maximalsätze sind etwa 20% höher. Der Aldrich-Entwurf sieht einen Zuschlag von 25% des Werts auf alle Zölle seines Tarifs vor; die Maximalzölle sollen, wie der Payne-Entwurf sagt, zur Anwendung kommen, „auf Waren irgend eines Landes, das gegen irgend eine Ware aus den V. St. in irgendeiner Weise durch höhere Zölle diffe-

renziert.“ Hiermit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die Union befugt sein soll, wegen eines einzigen Artikels (für Deutschland z. B. Büchsenfleisch), auf den ein Staat²⁾ den Mindestsatz nicht zugesteht, den Höchsttarif auf alle Waren des betr. Staats anzuwenden. Auch soll eine neue Grundlage für die Wertberechnung gegeben werden, als welche bisher der Marktpreis des Ausfuhrlandes galt (nach dem deutsch-amerikanischen Handelsprovisorium vom 22./4.—2./5. 1907); künftig soll der Großhandelspreis in der Union zugrunde gelegt werden, wobei aber Transport- und Kommissionsspesen in Abzug gebracht werden sollen. Dies würde gleichbedeutend mit einer Zollerhöhung um weitere 5—10% sein.

Der Entwurf der französischen Zolltarifkommission, der sich an den Namen des Abgeordneten Morel knüpft, läßt größtenteils die alten Sätze für die Artikel der Branche bestehen:

	Bisheriger Tarif Allgemein Frs.	Minimal Frs.	Entwurf	
			Allgemein Frs.	Minimal Frs.
Rosenöl	3000	2000	3000	2000
Geraniumöl (Géranium rosat)	1000	500	1000	500
Alle anderen Öle	100	50	100	50
(Bei kleineren Sendungen einschließlich der inneren Umhüllung: Flaschen, Kästchen, Röhren usw.)				
Fette aromatisierte Öle	100	80	120	80
Vanillin	frei ³⁾		1500	

Parfüms

- a) synthetische
- b) künstliche
- c) Produkte aus Ölen
- d) künstliche Essensen für Parfümerie, konzentriert oder verdünnt, löslich gemacht oder sonst verarbeitet

(einschl. der Alkoholsteuer)
mindestens 20% (neuerdings 10%) v. W., bei Produkten mit Alkoholbasis außerdem die Alkoholsteuer nach Maßgabe des von der Behörde zu bestimmenden Verhältnisses zwischen Produkt und Alkoholverbrauch

Nicht genannte chemische Produkte mit Alkoholbasis: die entsprechende Alkoholsteuer, mindestens aber

5% 10% v. W., 5% v. W., sowie die Alkoholsteuer.

Nicht genannte chemische Produkte ohne Alkoholbasis 5% 10% v. W. 5% v. W.

²⁾ Als solche kommen nach amtlichen Äußerungen in Washington nur Deutschland und Frankreich in Betracht; vgl. Chem.-Ztg. 33, 535 (1909).

³⁾ Doch wird pro kg Vanillin die Steuer für die bei der Fabrikation angenommenen erforderlichen 10 kg (!) Alkohol im Betrag von 8 Frs. erhoben.

Von den in Schweden geplanten Änderungen des Tarifs sind Einzelheiten noch nicht bekannt geworden.

Von sonstigen zoll- oder steueramtlichen Maßnahmen hinsichtlich ätherischer Öle oder Präparate daraus ist Nachstehendes zu erwähnen.

Deutschland. Gegen die Mitte 1908 erlassene Verordnung, die zum Ungenießbarmachen von sonst steuerpflichtigen fetten Ölen einen Zusatz von 0,2% Citronellöl gestattete (neu) oder aber einen Zusatz von 1% (statt bisher 0,1%) Rosmarinöl verlangte, erhob sich aus den Kreisen der Seifenfabrikanten lebhafter Widerspruch, der zu verschiedenen Eingaben an den Reichskanzler und die Finanzbehörden führte. Gegen die steueramtlichen Anforderungen an Citronellöl (D.¹⁵ 0,90—0,92, lösL in 1—2 Vol., auch in 10 Vol. eines 73,5gewichtsprozentigen Alkohols bei 20° — Schimmel's Test) wurde geltend gemacht, daß auch teilweise von Gerianol und Citronellal befreite, minderwertige Öle den gestellten Bedingungen genügten; die amtlichen Anforderungen an Citronellöl müßten im Interesse des reellen Handels verschärft werden. Eine Antwort der Behörden ist nicht bekannt geworden^{4).}

Pinenhydrochlorid (Rohmaterial für synthetischen Campher) ist zollfrei^{5).}

In Deutschland-Südwestafrika sind vom 1./2. 1909 ab die Zölle auf Parfümerien und Kosmetika aufgehoben^{6).}

Dänemark. Vom 1./1. 1909 sind folgende Sätze in Kraft getreten^{7):}

Ätherische Öle } 0,66 Kr. bisher; { 0,70 Kr.
Spirituöse Essenzen } 1,00 „ neu.

Piperonal, „ein aus Piperin (!) dargestelltes Produkt“, zahlt pro lb 2 Sk. = 4¹/₂ Pf.⁸⁾

Frankreich erhebt von Zimtalkohol, der bisher als „nicht besonders genanntes chemisches Produkt, mit Alkohol hergestellt“, behandelt wurde, neuerdings als „anderweitig nicht genanntes chemisches Erzeugnis, nicht mit Alkoholgrundlage“ 5% v. W.⁹⁾

Zu der beabsichtigten Besteuerung des Vanillins in Frankreich ist nachzutragen, daß die Vanillepflanzer auf Tahiti zur Förderung der dortigen Kulturen von der französischen Regierung folgende Schutzmaßregeln fordern: 1. Die Verwendung des synthetischen Produkts anstatt Vanille ist deklarationspflichtig; 2. der Gebrauch des Namens „Vanillin“ ist verboten; 3. für Vanillin soll ein Einfuhrzoll festgesetzt werden, der entsprechend der 100fachen Wirksamkeit Vanillins gegenüber der Vanille (bei guten Sorten ist das Verhältnis schon 40 : 1. Ref.) das 100fache des Vanillezolles betragen soll. Dies dürfte die summarische Behandlung des Vanillins in dem obenerwähnten Tarifentwurf erklären. Nach einem amerikanischen Konsulatsbericht betrug der Wert der Vanilleproduktion auf Tahiti 1906 21 659 Pfd. Sterl., 1907 28 257 Pfd.

⁴⁾ Vgl. diese Z. 21, 2489 (1908).

⁵⁾ Pharm.-Ztg. 53, 460 (1908).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 33, 450 (1909).

⁷⁾ Ber. Schimmel & Co., Oktober 1908, 8.

⁸⁾ Nachr. f. Handel u. Industrie v. 11./7. 1908.

⁹⁾ Diese Z. 21, 2292 (1908).

Sterl.; die gesamte Produktion ging zudem nach San Francisco^{10).}

Holland. Eucalyptusöl von E. amygdalina, nach Citronen riechend und zu Riechmitteln verwendet, wird als „Riechmittel und Parfüm“ verzollt; französisches Öl aus E. Globulus, nach Campher riechend, ist als Heilmittel, je nach der Verpackung, als „Kurzware“ zu verzollen, oder zollfrei einzulassen^{11).} Sandelöl, das außer zu arzneilichen Zwecken auch in der Parfümerie verwandt wird, ist als „Riechstoff und Parfüm“ zu verzollen^{12).}

Österreich. Gereinigter Campher, in Tafeln, zahlt pro 100 kg 36 Kr.^{13).}

Serbien befreit die mit Alkohol hergestellten Produkte, wie Riechmittel, Schönheitswässer usw. von der Monopolgebühr für Alkohol^{14).}

Indien ermäßigte vom 1./1. 1908 ab den Zoll auf Campher, gereinigt, in Kuchen; von 3,— Rp. auf 2 Rp. 12 A.; Campher, teilweise gereinigt, in Stücken von etwa 13 lb.: von 2 Rp. 4 A. auf 2,— Rp. pro lb.^{15).}

Morocco erhöht seine Zölle von 10% auf 12,5% v. W., im Verkehr mit Frankreich von 5% auf 7,5%^{16).}

Vereinigte Staaten. Terpineol zahlt 25% v. W. an Zoll^{17).}

Australien erließ ein Einfuhrverbot gegen Hopfenaroma, -extrakt, -essenzen und -bouquet^{18).}

Von sonstigen statistischen und Handelsnachrichten sei das Folgende mitgeteilt.

Eine neue Terpentinölproduktion wurde in Mexiko begründet^{19),} wo eine Fabrik mit rund $\frac{3}{4}$ Mill. L. Leistungsfähigkeit in der Nähe von Morelia gebaut worden ist. Auch in Algier wurden neue Forstbezirke der Verarbeitung ihrer Koniferenbestände auf Terpentinöl erschlossen^{20).} Nach einem englischen Konsulatsbericht²¹⁾ leidet die spanische Terpentinunternehmung Union Resiniera in Bilbao, die den dortigen Markt beherrscht, an Überkapitalisierung, ferner, da sie großenteils von der Ausfuhr abhängig ist, auch unter den gewicheten Kursen; der Bericht bringt genaue Zahlen über Höhe des Aktienkapitals und der Obligationsschuld, der Reserve und Gewinne, sowie der Verkäufe in Spanien und nach auswärts.

Sehr bemerkenswert waren die Veränderungen des Camphermarktes. Der fortgesetzte Wettbewerb des chinesischen Produkts, auch wohl des synthetischen Körpers, brachte die Preise Mitte Februar d. J. auf einen äußerst niedrigen Stand, der seit 1899 nicht dagewesen war (chinesischer Rohcampher 125 s., japan. Rohcampher 135 s. pro engl. Ztr. in London; japan. Raffinat 355 M pro 100 kg in Ham-

¹¹⁾ Diese Z. 21, 2195 (1908).

¹²⁾ Diese Z. 22, 85 (1909).

¹³⁾ Diese Z. 21, 275 (1908).

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 32, 415 (1908).

¹⁵⁾ Diese Z. 21, 709 (1908).

¹⁶⁾ Diese Z. 21, 947 (1908).

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 32, 1037 (1908).

¹⁸⁾ Diese Z. 21, 708 (1908).

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 32, 27 (1908).

²⁰⁾ Bull. de l'Office du Gouv. de l'Algérie 14, 69 (1908); 15, 50 (1909).

²¹⁾ Dipl. and Consular Reports Nr. 4157, 121.

¹⁰⁾ Diese Z. 21, 2195 (1908); Chem.-Ztg. 32, 1015 (1908).

burg in der 1. Hälfte des Jahres gegen bisher etwa 1000 M), so daß die Fabrikation des synthetischen Produkts kaum mehr lohnen dürfte. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes und der Tatsache, daß, wie vorausgesagt, die chinesische Produktion den Höhepunkt überschritten haben dürfte, haben seitdem die Campherpreise wieder etwas angezogen. Die Produktion und Ausfuhr dieses wichtigen Artikels waren:

J a p a n 1907 Ausfuhr 3 057 657 Kin i. W. v. 5 026 858 Yen²²⁾; 1908 betrug die Ausfuhr im

Januar	368 391 Kin
Februar	407 500 „
März	432 574 „
April	199 218 „
Mai	111 394 „
Juni	64 068 „

bis September insgesamt 1 544 880 Kin.

F o r m o s a erzeugte 1907 5 388 918 engl. lb., exportierte 1907 4 121 566 lb., exportierte 1908 2 764 733 lb.

C h i n a produzierte

1905 rd.	325 t i. W. v. rd.	1 120 000 M
1906 „	900 t i. W. v. „	4 400 000 M
1907 „	2400 t.	

Trotz der Anstrengungen anderer Länder, die sich in den letzten Jahren planmäßig mit dem Anbau von Campherbäumen beschäftigen, und die zum Teil über gute Erfolge berichten können, wie Ceylon, Indien, Deutsch-Ostafrika, ist vorläufig an einen Wettbewerb mit dem Produkt obengenannter Länder nicht zu denken. C e y l o n exportierte 1907 8 Cwt. 3 qr. 17 Pfd. (= 452 kg) i. W. v. 4535 Rp.; 1908 14 Cwt. 3 qr. 20 Pfd. (758 kg) i. W. v. 3075 Rp.

Ein französisches Patent von M illet und K u n e r (Nr. 381 226) will das Borneol der tonkinisischen Komposite Blumea balsamifera zur Campher-gewinnung verwerten. Andere Vorschläge gehen dahin, angesichts der drohenden Erschöpfung der amerikanischen Terpentinwälder in geeigneten Klimaten neue Koniferenwälder anzulegen oder die vorhandenen rationell auszubeuten, um das Rohmaterial für den synthetischen Körper zu schaffen.

Produktionszahlen von s y n t h e t i c h e m Campher sind nicht bekannt geworden.

Die schlechten Aussichten der Industrie des synthetischen Artikels spiegeln sich wieder in dem tiefen Kursstand zweier sich ausschließlich mit der Camphererzeugung befassender französischer Firmen, der Cie. Frc. du Camphre und der Gesellschaft Le Camphre.

Näheres über die finanzielle Lage letztgenannter Firma teilt ein englisches Fachblatt mit²³⁾. Hiernach hätte die i. J. 1907 mit einem Kapital von 7 100 000 Frs. gegründete Gesellschaft, die im Besitz der D u b o s c - B é h a l schen Patente war und seinerzeit täglich 3—6 t synthetischen Campfers darstellen wollte, gegen 4 170 000 Frs. für Patente ausgegeben, 2 300 000 Frs. für Landerwerb, Gebäude usw. angelegt. Am 30./6. 1908 hätten zur Verfügung der Gesellschaft nur 521 070 Frs. gestanden, denen 270 500 Frs. Verbindlichkeiten gegenüberstanden, demnach ein zur Aufrechterhaltung des Betriebes

völlig unzureichendes Saldo von 250 570 Frs., so daß der Versuch gemacht wurde, neue Geldmittel zu beschaffen. Die Vorgänge bei der Gründung der Gesellschaft Le Camphre seitens der Muttergesellschaft l'Oyonnaise, und die Preistreiberei der Le Camphre-Aktien erscheinen in etwas eigentümlichem Licht; der gegenwärtige Kurs der Aktien sei 36%. In der Generalversammlung hätte B é h a l erklärt, für seine Patente keinen Pfennig erhalten zu haben, obwohl ihm auch noch ein Gewinnanteil von 0,25 Frs. pro kg Campher zugesichert worden sei. Weiter sei festgestellt, daß die Gesellschaft, die ursprünglich 200 kg täglich herzustellen vorgab, in Wirklichkeit im ganzen nur 2500 kg fabriziert hat.

Bezüglich der in der Berichtszeit bekannt gewordenen Campherverfahren sei auf meine an anderer Stelle²⁴⁾ erschienene Zusammenstellung verwiesen.

In dem Jahresbericht von G e h e & Co. wird darauf hingewiesen, daß der synthetische Campher bisher noch in keinem Arzneibuch Aufnahme gefunden hat. Es wird dort ausgeführt, daß das reine Produkt in einer außerordentlich handlichen Perlenform in den Handel kommt; die einzelnen Perlen wiegen nur Bruchteile eines Gramms, so daß das mühevole Zerkleinern der zähen Campher-kuchen nicht mehr erforderlich wäre. Ferner wird der synthetische Campher in Tafeln zu 100 g, das zum Vertreiben von Motten bestimmte, wohl weniger reine Produkt in Form runder oder viereckiger Tabletten in den Handel gebracht.

Die Aufnahme des synthetischen Campfers in den Arzneischatz an Stelle des Naturprodukts hat zur natürigen Voraussetzung, daß die physiologische Wirkung beider Körper qualitativ und quantitativ dieselbe ist. Ersteres ist allerdings von vornherein anzunehmen; über letzteren Punkt ist durch einige Arbeiten der letzten Jahre Klarheit geschaffen worden. Von L a n g g a a r d und M a a s s sowie von H ä m ä l ä i n e n wurden die drei optisch isomeren Formen des Campfers, der gewöhnliche d-Campher, l-Campher und der inaktive, ein Gemisch beider darstellende synthetische Campher (der nach H e s s e darstellbare aktive synthetische Körper ist zu teuer und dürfte für den Handel ausscheiden. Ref.) auf ihre gleichmäßige physiologische Wirksamkeit untersucht, die beiden erstgenannten Formen auch von B r u n i. L a n g g a a r d und M a a s s²⁵⁾ fanden, daß ein durch Chloral in seiner Tätigkeit verlangsamtes isoliertes Froschherz durch l-Campher am stärksten, durch d-Campher am schwächsten beschleunigt wurde; ähnlich war die Wirkung auf die Atmung. B r u n i²⁶⁾ injizierte Lösungen beider optisch aktiven Campherformen und stellte fest, daß die Zeitdauer bis zum Tode bei d-Campher 13mal so groß war als beim l-Isomeren; dabei war von letzterem die normale Dosis, von ersterem aber die doppelte und gar die dreifache Dosis appliziert worden. Diese Versuche ergeben übereinstimmend die erheblich giftigere Wirkung des l-Campfers, somit auch wohl des synthetischen, zu gleichen Hälften aus l- und d-Campher bestehenden Produkts, und es dürfte für die innerliche Appli-

²²⁾ 1 Kin = 0,601 kg, 1 Yen = 2,09 M.

²³⁾ Chemist and Drugg. 74. 88 (1909).

²⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 704 (1909).

²⁵⁾ Therapeut. Monatsh. 20, 573 (1907).

²⁶⁾ Gazz. chim. ital. 38, II, 1 (1908).

kation einstweilen der letztere auszuschließen sein, bis genaue Angaben über die zulässigen Dosen vorliegen. Daß bei Verfütterung des racemischen Körpers beide Komponenten sich im Tierorganismus verschieden verhalten, zeigte Meyer²⁷⁾, der als Gegenbild zu den asymmetrischen Spaltungen in vitro und im Tierkörper eine asymmetrische Synthese mit Hilfe von d- + l-Campher bewerkstelligte. Die im Harn des Versuchstiers (Hund) nach Darreichung von täglich 5 g Substanz während 10 Tage auftretende Campherolglykuronsäure wurde durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure gespalten, das erhaltene Campherol aus Alkohol gereinigt (Semicarbazone F. 232—234° statt 235—240°) und seine spezifische Drehung in alkoholischer Lösung zu —5,91° bestimmt. Da für reines l-Campherol (α_D) —32,93° beträgt, so war erwiesen, daß im Organismus eine asymmetrische Paarung stattgefunden hatte. In der Tatsache, daß l-Campherol, das Produkt des l-Camphers, im Überschuß neben d-Campherol ausgeschieden wird, erblickt Meyer einen Beweis für die schwerere Angreifbarkeit des l-Camphers.

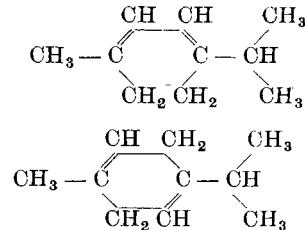
Hämäläinen²⁸⁾ andererseits fand die Wirkung des l-Camphers auf das durch Chloral vergiftete Froschherz schwächer und zudem von kürzerer Dauer als die beider anderen Formen.

Die industrielle Tätigkeit auf dem Gebiete der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile, soweit sie sich in Patentschriften widerspiegelt, beschränkt sich im wesentlichen auf die Darstellung einiger Citralderivate als Veilchenrechstoffe — die vielumstrittenen Iononpatente sind April 1908 in Deutschland erloschen — und die Darstellung von medizinisch wirksamen Präparaten. Von letzteren, in der Mehrzahl Antigonorrhöika, seien folgende genannt: Camphersäuredialkylester²⁹⁾, gemischte Camphersäureester des Santalols³⁰⁾, neutrale Säureester des Santalols³¹⁾, Santalolalkyläther³²⁾ und deren Zwischenprodukt, Santalolhalogenide³³⁾, Santalolallophansäureester³⁴⁾; Bromisovaleriansäurebornylester³⁵⁾, gemischte Carbonate von hydroaromatischen Alkoholen oder Thymol und der Salicylsäureester³⁶⁾, N-substituierte Aminomethylverbindungen von (Iso-)Eugenolacetamid³⁷⁾.

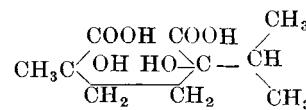
Über diejenigen Untersuchungen, die in irgend einer Weise für die Praxis von Bedeutung sind, hat Ref. in gewohnter Weise laufend in dieser Zeitschrift Bericht erstattet, und es genüge hier der Hinweis auf die Hefte 19, 25, 27, 30, 34, 40, 42, 45, 46, 48 des vorigen (21.), sowie Hefte 1, 11, 15, 17, 21, 23, 26, 27 des laufenden (22.) Jahrgangs.

Die reine, der Theorie sich widmende Forschertätigkeit, über deren bis Ende April d. J. vorliegende Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll,

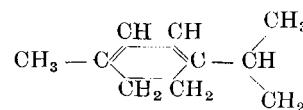
richtete sich in erster Linie auf die Aufklärung der seit einiger Zeit im Vordergrunde des Interesses stehenden Konstitution des Terpinens. Von Wallach war 1906 zuerst reines Terpinendihydrochlorid, -bromid und -jodid, sowie die entsprechenden Terpine und Terpineole dargestellt und charakterisiert worden, Arbeiten, die Wallach zur Begründung folgender Terpinenformeln führten:



Die erste von ihnen war von Semmler für unwahrscheinlich gehalten worden, weil er bei seinem Präparat keine Erhöhung des Brechungsindex und keine direkte Reduktion wahrnehmen konnte. Wallach³⁸⁾ gelang es nun nachzuweisen, daß im Rohterpinen auch das 1,3-Terpinen (von ihm α -Terpinen genannt) vorhanden ist, da bei der Permanaganatoxydation einer Reihe von Präparaten, die nach verschiedenen Methoden aus Rohterpinen erhalten waren, reichliche Mengen von α - α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure



dargestellt werden konnten, für das nur ein Terpinen



in Betracht kam. Als Nebenprodukt wurde ein Erythrit $C_{10}H_{16}O_4$ beobachtet, der aber nicht zu genannter Säure weiteroxydiert werden konnte, sich also wahrscheinlich von einem andern Terpen ableitete. Als solche kamen Terpinolen und β -Terpinen in Frage; beide gaben aber bei entsprechender Behandlung andere Oxydationsprodukte, schieden demnach aus; Wallach vermutet daher als Stammkörper des Erythrins das isomere 1,4-Terpinen (-Terpinen) als andern Bestandteil des rohen Kohlenwasserstoffs. Harrises und Maima³⁹⁾, die sich Wallachs Auffassung über das Vorkommen des 1,3- und des 1,4-Isomeren anschließen, suchten auf anderem Wege die Frage zu lösen, indem sie vom Carvenon (dessen Beziehungen zum Terpinen früher von Amenoimija dargestan waren) über das Chlorcarvenen zum Carvenen selbst zu gelangen sich bemühten, das nach ihnen identisch mit Terpinen sein mußte. Wider Erwarten ließ sich aber das Carvenen nicht aus dem Chlorcarvenen darstellen, konnte dagegen aus Carvenonoxim durch Reduktion zum Amin und weiter durch NH_3 -Abspaltung aus diesem (durch Destillation des Phosphats) gewonnen wer-

²⁷⁾ Biochem. Zeitschr. **9**, 439 (1908).

²⁸⁾ Skandin. Archiv für Physiolog. **21**, 64 (1908).

²⁹⁾ D. R. P. 196 152; diese Z. **21**, 1087 (1908).

³⁰⁾ D. R. P. 208 637.

³¹⁾ D. R. P. 201 369; diese Z. **21**, 2184 (1908).

³²⁾ D. R. P. 202 352; diese Z. **21**, 2333 (1908).

³³⁾ D. R. P. 203 849; diese Z. **21**, 2464 (1908).

³⁴⁾ D. R. P. 204 922; diese Z. **22**, 206 (1909).

³⁵⁾ D. R. P. 205 263/64; diese Z. **22**, 263, 353 (1909).

³⁶⁾ D. R. P. 206 055; diese Z. **22**, 353 (1909).

³⁷⁾ D. R. P. 208 255; diese Z. **22**, 880 (1909).

³⁸⁾ Liebigs Ann. **362**, 235 (1908).

³⁹⁾ Berl. Berichte **41**, 2516 (1908).

den. Das Carvenen erwies sich mit ziemlicher Sicherheit als einheitlich auch zeigte es die für konjugierte Doppelbindungen charakteristische Erhöhung des Brechungsindex um 0,97, wenn auch nicht um den vollen Betrag, und lieferte mit Leichtigkeit „Terpinennitrosit“, dürfte also sehr wahrscheinlich identisch mit Terpinen sein. Semmler⁴⁰⁾, der die 1,4-Terpinenformel für Terpinen aus Sabinenhydrat befürwortet, kam durch Einwirkung von PCl_5 auf Carvenon in der Kälte zum Chlorcarvenen, und daraus durch Reduktion mit $\text{Na} + \text{Alkohol}$ zum Carvenen, das auf Grund der höheren, 1,5 betragenden Exaltation des Index reiner als das von Harries und Majima dargestellte Präparat war, also wohl reines 1,3-Terpinen sein dürfte. Gegen seine Erwartung lieferte dieses Terpinen Semmler ein Nitrosit, aber langsam und wenig glatt, so daß Semmler erst mehr Material zu sammeln für richtig hielt, ehe er weitere Schlüsse zog. Dieses bot sich ihm in der Beobachtung⁴¹⁾, daß, im Gegensatz zu den bisherigen Angaben über die Beständigkeit des Terpinens gegen Säuren, Carvenen durch Kochen mit verd. alkoholischer Schwefelsäure sich in ein Isomeres umlagert, das Isocarvenen benannt und als 1,4-Terpinen angesehen wurde. Als Nebenprodukt bildete sich hierbei ein „Dicarvenen“ benanntes Diterpen. Weiter wurde festgestellt, daß Carvenen, als Verbindung mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen, sich mit Natrium und Amylalkohol zu Δ^2 -Dihydrocymol reduzieren ließ. Ein ferner Unterschied zwischen „Terpinen“ und Carvenen wurde darin gefunden, daß letzteres, mit Ozon behandelt, nach Zerlegung des Ozonids mit Wasser Dimethylacetonylaceton gab, Terpinenpräparate, die nach den üblichen Methoden gewonnen waren, jedoch nicht kompliziert wurden die Verhältnisse noch dadurch, daß verschiedene Proben von Terpinen, sowohl das aus dem Dichlorhydrat wie das aus Sabinenmono- oder -dichlorhydrat dargestellte Terpinen, Terpinolen enthielten, wie in allen Fällen durch die Darstellung von dessen Tetrabromid, F. 117°, erwiesen wurde. Ebenso konnte Terpinolen im Isocarvenen nachgewiesen werden, nicht dagegen im Carvenen. Semmler schließt seine bis jetzt erschienenen Abhandlungen mit der Bemerkung, daß, falls wirklich nur das $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol das sogen. Terpinennitrosit zu liefern befähigt ist, hiermit der Übergang von Terpinolen in Carvenen gegeben wäre. — Die Gesamtheit der bisher beobachteten Tatsachen scheint dafür zu sprechen, daß, wie von Anfang an Wallach⁴²⁾ betont hat, „Terpinen“ im wesentlichen aus einem Gemisch von $\Delta^{1,3}$ - und $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol bestehen dürfte, dem u. U. geringe Mengen von Terpinolen beigemengt sind.

Das vorerwähnte β -Terpinen, das Wallach schon früher aus Sabinenketon durch Behandlung mit Bromessigester und Zn gewonnen hatte, wurde mittlerweile⁴³⁾ rein dargestellt und durch Bestimmung seiner Konstanten charakterisiert. Durch Oxydation mit Sauerstoffgas entstand aus dem Terpen Cuminaldehyd und weiter Cuminsäure, wodurch die semicyclische Natur des β -Terpinens er-

wiesen war. Im gewöhnlichen „Terpinen“ kann dieses Isomere in größeren Mengen nicht enthalten sein.

Mittels derselben Synthese hatte Wallach⁴⁴⁾ ehedem versucht, das natürlich vorkommende β -Pinen (Nopinen) aus dem Nopinon aufzubauen, doch war das Reaktionsprodukt nicht mit genanntem Terpen identisch. Wie sich bei Wiederholung⁴⁵⁾ der Versuche ergab, war der erhaltene Körper ein Fencheln, da bei der Hydratation nach Bertram-Wallbaum daraus Isofenchylalkohol, F. 62°, entstand, das oxydiert d-Isofenchon gab. Später⁴⁶⁾ wurde neben diesem Fenchon das Auftreten eines isomeren Fenchons beobachtet, das bei der Oxydation eine Oxyfenchensäure vom F. 137° lieferte, während das zuerst dargestellte Fenchon eine Säure vom F. 153° gab. Die Ursache des abweichenden Verlaufs der Reaktion wurde darin gefunden, daß die als erstes Produkt entstehende Nopinolessigsäure bei der Wasserabspaltung mit Acetanhydrid in zwei verschiedenen Richtungen Wasser abspalten kann und demgemäß zwei verschiedene ungesättigte Säuren gibt, von denen eine unter sofortiger Abgabe von CO_2 in β -Pinen überging (Kp. 162—163°), aus dem Nopinsäure und Nopinon erhalten wurden. Die beständige der beiden Säuren aus Nopinolessigsäure ging erst bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Fenchon über. β -Pinen nach Bertram-Wallbaum hydratisiert, ging der Hauptsache nach in Terpinen über; synthetisches β -Pinen, mit HCl gesättigt, gab ein Gemenge von Dipentendichlorhydrat und Bornylchlorid, aus welch' letzterem Camphen, Isoborneol und Campher dargestellt wurden; hiermit war also ein weiterer Aufbau von Campher aus einem Körper von geringerer Kohlenstoffatomzahl bewirkt.

Durch diese Arbeiten waren für β -Pinen die Konstanten, insbes. der für die Isolierung wichtige Siedepunkt, nunmehr festgestellt. Damit war die Möglichkeit gegeben, dieses Terpen in anderen Ölen unschwer nachzuweisen. Dies gelang schon bald nach Veröffentlichung der ersten Arbeiten Wallachs, indem Schimmel & Co.⁴⁷⁾ bei der Untersuchung des Ysopöls in den zwischen 164 bis 166° und 166 bis 168° siedenden Fraktionen, namentlich in ersterer, reichliche Mengen von β -Pinen auffanden und herausfraktionierten; ebenso aus den entsprechend siedenden Anteilen der Rückstände von der Destillation von amerikanischem Terpentinöl⁴⁸⁾. In beiden Fällen wurde die Identität des Terpens durch die Überführung in nopinsaures Na und weiter in Nopinon festgestellt. Das Vorkommen desselben Terpens im russischen Terpentinöl und im russischen Kienöl bewies Schindelmeyer⁴⁹⁾; beide Öle enthielten außerdem Dipente und Sylvestren.

Auf das aus β -Phellandren durch Oxydation oder aus Sabinenketon durch Umlagerung gewonnene Δ^2 -p-Isopropylcyclohexenon ließ Wallach

⁴²⁾ Liebigs Ann. 362, 285 (1908).

⁴³⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, Sitzung v. 8./2. 1908.

⁴⁴⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, Sitzung v. 11./7. 1908.

⁴⁵⁾ Ber. Schimmel & Co., April 1908, 119.

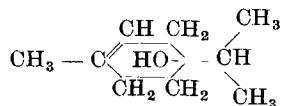
⁴⁶⁾ Ber. Schimmel & Co., April 1908, 99.

⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. 32, 8 (1908).

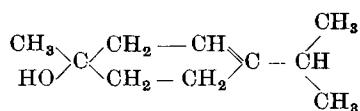
⁴⁰⁾ Berl. Berichte 41, 4474 (1908).

⁴¹⁾ Berl. Berichte 42, 522, 965 (1909).

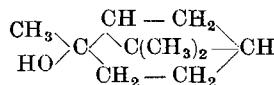
lach⁴⁸⁾ CH_3MgJ einwirken und erhielt neben einem terpineolartig riechenden Alkohol, der zweifellos Terpinenol-4.



vorstellte, infolge gleichzeitiger Wasserabspaltung, α -Phellandren. Versuche, denselben Kohlenwasserstoff aus dem gleichen Ausgangsketon mittels der Bromessigestersynthese zu gewinnen, führten zu einem Phellandrenengemenge, dessen nähere Untersuchung auf α - oder β -Phellandren noch aussteht. Das isomere Δ^3 -p-Isopropylcyclohexenon spaltete bei der Behandlung mit Grignard'schen Verbindungen nicht so leicht Wasser ab und lieferte Terpinenol-1, das auch im Vorlauf des größtenteils aus isomeren Terpineolen bestehenden Handelsterpineols gefunden wurde.



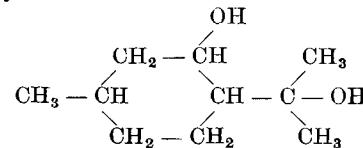
Synthetisch dargestelltes α -Terpinenol, das bisher stets inaktiv erhalten worden war, erhielten Wallach⁴⁹⁾ sowie Perkin⁵⁰⁾ in Form seiner mehr oder weniger stark aktiven Modifikationen: Ersterer aus Homonopinol



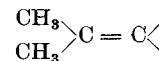
(dargestellt aus Nopinon mit CH_3MgJ) durch Behandeln mit 5%iger Schwefelsäure in der Kälte, letzterer aus den Estern der durch ihre Brucinsalze getrennten, entgegengesetzt drehenden 1-Methyl- Δ^1 -Cyclohexen-4-carbonsäuren.

Über den Verlauf der Bromessestersynthese, die für die Darstellung und die Konstitutionsaufklärung sehr vieler Körper von Wichtigkeit geworden ist (der Verlauf der Reaktion ist diese Z. 20, 1405 [1907] wiedergegeben) bringt Wallach weitere Mitteilungen⁵¹⁾. Die Methode diente ihm in erster Linie zur Darstellung von Terpenen mit semicyclischer Doppelbindung; diese Körper erwiesen sich auch bei höheren Temperaturen ziemlich beständig, gingen aber beim Erwärmen mit Säuren ziemlich leicht in isomere Kohlenwasserstoffe über, deren Doppelbindung in den Ring gewandert ist. Zur Erhaltung guter Ausbeuten an semicyclischem Kohlenwasserstoff muß auf die Reinheit der als Ausgangsstoffe verwendeten Ketone, sowie auf die ungesättigten Säuren vor ihrer CO_2 -Entziehung besonders Wert gelegt werden. Nach der genannten Methode wurden folgende Radikale an die nachstehenden Ringsysteme angelagert: Methen, Äthyliden, Propyliden, Isopropyliden, Isobutyliden, — Cyclohexan, Methylcyclohexan. Aus den verschiedenen Methylcyclohexanonen und Bromiso-

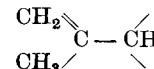
buttersäureester kam Wallach so zu den p-, m- und o-substituierten semicyclischen, und nach Umlagerung zu den cyclisch ungesättigten Menthenen. Aus den semicyclischen Terpenen, namentlich aus denen mit längerer Seitenkette, konnten Nitrosochloride gewonnen werden, aus denen sich weiter eine Reihe verschiedenartiger Verbindungen darstellen ließen. In seiner zuletzt erschienenen (99.) fortlaufenden Abhandlung⁵²⁾ gibt Wallach eine Zusammenfassung der bei den einzelnen Bromessestersynthesen gemachten Erfahrungen und die daraus sich ergebenden Schlüsse, insbes. über die Beständigkeit der Oxysäureester und die Richtung des Verlaufs der Wasserabspaltung bei den freien Oxysäuren. KHSO_4 und P_2O_5 spalten Wasser in der Weise ab, daß die resultierende Doppelbindung in den Ring verlegt wird, Acetanhydrid dagegen bewirkt die Bildung eines Methenkohlenwasserstoffs. Daß eine semicyclische Doppelbindung, die durch Säuren leicht in den Ring verlegt wird (vgl. oben), durch Alkalien weiter rückwärts in die Seitenkette wandert, stellte Wallach⁵³⁾ beim Pulegon fest. Beim Oximieren dieses Ketons in stark alkalischer Lösung wurde ein Oxim erhalten, das denselben Schmelzpunkt wie das aus Isopulegon dargestellte Oxim hatte und bei der Zersetzung mit Oxalsäure auch tatsächlich Isopulegon lieferte, wie durch Darstellung des Semicarbazons dargetan wurde. Daß die Umlagerung schon beim Oximieren stattfand, wurde durch die Untersuchung des daraus gewonnenen Amins erwiesen, das in einen Alkohol und weiter in ein Glykol übergeführt wurde, das sich als identisch mit einem aus Isopulegon erhaltenen Glykol



erwies. Es muß somit die bisher als Pulegonoxim angesehene Verbindung als Isopulegonoxim bezeichnet werden; die Doppelbindung ist aus der Stellung



(Terpinolenstellung) in die Stellung



(Dipentenstellung) gewandert.

Weitere Mitteilungen Wallachs⁵⁴⁾ betreffen den Verlauf der Hydratation bei verschiedenen Terpenverbindungen mit labilem Kohlenstoffverbindungssystem — Vierringen, Dreiringen und Doppelbindungen — beim Schütteln mit 3—5%iger Schwefelsäure in der Kälte. In einzelnen Fällen ging der Wasseranlagerung, die namentlich bei den Körpern mit Doppelbindung glatt erfolgte, eine Bindungsverschiebung vorauf, indem einzelne

⁴⁸⁾ Liebigs Ann. 359, 265, 287 (1908).

⁴⁹⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, Sitzung v. 8./2. 1908.

⁵⁰⁾ J. chem. soc. 93, 1871 (1908); diese Z. 22, 316 (1909).

⁵¹⁾ Liebigs Ann. 360, 26 (1908).

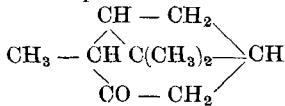
⁵²⁾ Liebigs Ann. 365, 255 (1909).

⁵³⁾ Liebigs Ann. 365, 240 (1909).

⁵⁴⁾ Nachr. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, Sitzung v. 8./2. 1908.

gesättigte bicyclische Verbindungen erst Wasser abspalteten und unter Ringsprengung in anderem Sinn wieder anlagerten. Bezuglich des sehr verschiedenen Verhaltens der Körper auch innerhalb derselben Gruppe muß auf das Original verwiesen werden.

Umwandlungs- und Abbauprodukte des gewöhnlichen *α*-Pinens sind von Schimmel & Co.⁵⁵⁾, von Barbier und Grignard⁵⁶⁾ und von Henderson und Agnew⁵⁷⁾ dargestellt worden. Die letztgenannten ließen auf Pinen Mercuriacetat einwirken und erhielten inaktives Pinolhydrat (Sobrerol), aus dem weiter ein Oxyketon $C_{10}H_{15}O(OH)$ dargestellt wurde. Da sich letzteres mit Na und feuchtem Äther zu Pinolhydrat reduzierten ließ, mit kalter HJ in Carvacrol überging und mit wasserfreier Oxalsäure ein Gemenge von Carvon + Carvacrol, mit $KMnO_4$ oxydiert, Terpenylsäure gab, so stellten die Verff. für das Oxyketon die Formel eines 8-Oxycarvotanacetons auf, während der Körper bisher als 6-Oxycarvotanaceton angesehen worden war. Schimmel & Co. oxyderten das von ihnen im Ysopöl in größerer Menge aufgefundenen 1-Pinocamphon



zu 1-Pinonsäure, F. 69,5—70,5°, deren optischer Antipode von denselben Eigenschaften aus dem d-Pinen des griechischen Terpentinöls gewonnen wurde. Beide Säuren wurden kurz darauf von Barbier und Grignard aus den entsprechenden Pinenen (aus französischem Terpentinöl und aus Myrtenöl) erhalten und erwiesen sich als identisch mit den Präparaten von Schimmel & Co. Pinonaldehyd erhielten Harrises und v. Siplawa-Neyma⁵⁸⁾, als sie Pinenozonid aus fast inaktivem Pinen statt mit Wasser vorteilhafter mit Eisessig zerlegten und das Reaktionsprodukt fraktionierten. Sie charakterisierten den Aldehyd durch sein Verhalten zu Silber- und zu Fehling'scher Lösung, ferner durch sein Disemicarbazone vom F. 214/15—220°.

Über das Verhalten von Camphen bei der Ozonoxydation berichtete Semmler; über seine Arbeit ist diese Z. 22, 609 (1909) referiert worden. Ein inaktives, bei 47—48° schmelzendes Camphen erhielt Golubev⁵⁹⁾, als er sibirisches „Kieferöl“ nach Bertram-Walbaum hydratisierte und verseifte. Milobendowski⁶⁰⁾ oxydierte Camphen mit $KMnO_4$, dessen Einwirkung nur gering war; es entstand wenig Camphenglykol, das mit konz. HNO_3 weiteroxydiert die vor Jahren von Bredt und Jägelki aus Camphen direkt erhaltenen Körper gab: eine flüchtige Säure $C_{10}H_{16}O_2$, eine nichtflüchtige Säure $C_{10}H_{16}O_4$ und Apocamphersäure. Mit $KMnO_4$ und mit CrO_3 lieferte das Glykol Camphenilon und Camphencamphersäure neben wenig flüchtigen Säuren oder indifferenten Pro-

⁵⁵⁾ Ber. Schimmel & Co., April 1908, 121; April 1909, 122.

⁵⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 147, 597 (1908).

⁵⁷⁾ J. chem. soc. 95, 249 (1909).

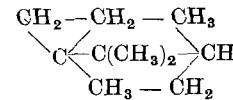
⁵⁸⁾ Berl. Berichte 42, 879 (1909).

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. 32, 922 (1908).

⁶⁰⁾ Nach Chem. Zentralbl. 1908, II, 1180.

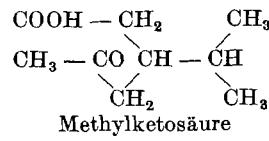
dukten. Mit HNO_3 entstand Camphenilon aus dem Glykol nur nach Verdünnung.

Zur Darstellung von reinem Fenchlen, das bisher nur als Gemenge mehrerer Isomerer aus dem Fenchylchlorid erhalten worden war, ging Wallach⁶¹⁾ vom Fenchylamin (aus d-Fenchonoxim) aus, das er mit salpetriger Säure umsetzte. Neben einem höhersiedenden Gemenge von Limonen, Dipenten und Cineol resultierte eine Fraktion vom Kp. 156—157°, das von genanntem Forscher als das reinste bisher bekannte D-l-Fenchlen, anscheinend frei von D-d-Fenchlen, angesprochen wurde. Durch Hydratation ging das Terpen in Isofenchylalkohol vom Kp. 201—202° über; gegen $KMnO_4$ war es sehr beständig und ging nur schwierig in ein Gemenge von D-l-Oxyfenchensäure, F. 153 bis 154°, und Apocamphersäure über. Wegen dieser Permanganatbeständigkeit dürfte das D-l-Fenchlen kaum eine Methengruppe enthalten, vielmehr kommt Wallach auf die schon vor 10 Jahren von ihm in Betracht gezogene Formel



zurück. Vom L-Fenchonoxim ausgehend, stellte Wallach auch das entsprechende L-l-Fenchlen mit seinen korrespondierenden Abkömmlingen dar. Gegen die Bezeichnung „reinstes“ Fenchlen erhebt Kondakow⁶²⁾ Einspruch, mit dem Hinweis auf die Bildung der Nebenprodukte Limonen, Dipenten, Cineol, und beschreibt gleichzeitig ein neues, von ihm in fester Form erhaltenes Fenchylchlorid, F. 22°, wahrscheinlich höher, aus L-Fenchylalkohol, das gegen alkoholisches KOH ziemlich beständig war und bei 180° ein Fenchlen, Fenchyl- und Isofenchylalkohol gab. Auch wurde das entsprechende Fenchylbromid dargestellt.

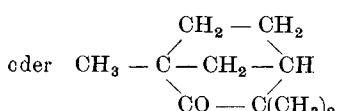
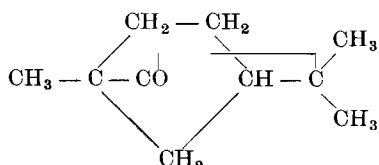
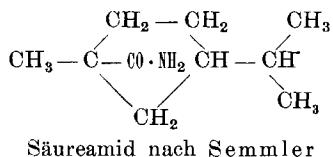
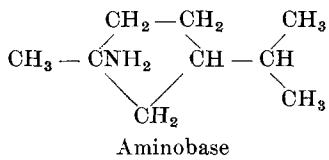
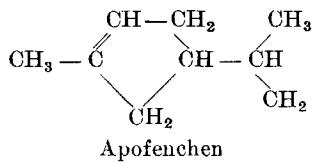
Mehrere Arbeiten von Bouveault⁶³⁾ und seinen Mitarbeitern Levallais und Blanche bewegen sich auf dem Gebiete der Fenchon-abbauprodukte und deren niedrigeren Homologen. Semmler hatte durch Spaltung mit $NaNH_2$ aus Fenchon Dihydrofencholensäureamid erhalten. Versuche von Bouveault, hieraus ein Amin $C_9H_{17}NH_2$ nach der Hofmannschen Reaktion darzustellen, waren ohne Erfolg, indem ein Harnstoff $CO(NHC_9H_{17})_2$ resultierte, der beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , Apofenchlen, vom Kp. 143° ergab. Die leichte Abspaltbarkeit der NH_2 -Gruppe deutete auf deren Bindung an ein tertiäres C-Atom. Mit neutraler $KMnO_4$ -Lösung ging Apofenchlen in eine Ketonsäure, F. 175—177°, diese mit Hypobromit in β -Isopropylglutarsäure über. Aus diesen Resultaten schloß Bouveault auf folgende Konstitutionsverhältnisse:



⁶¹⁾ Liebigs Ann. 362, 174 (1908).

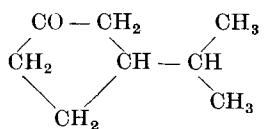
⁶²⁾ J. prakt. Chem. 79, 271 (1908).

⁶³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 146, 180, 233 (1908).

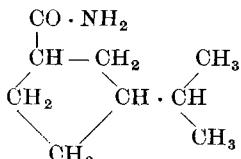


Fenchén nach Semmler

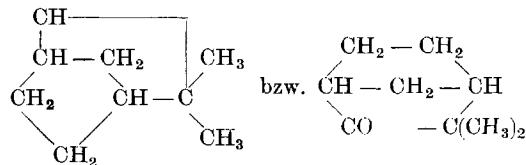
Ebenfalls durch Spaltung mit NaNH_2 hatte Semmler aus Camphenilon Dihydrocamphocean-säureamid erhalten. Bouveault führte dieses mit Brom und Na-Alkoholat in das Urethan $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NHCOOR}$ und dieses weiter in das Amin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$ über. Aus diesem wurde mit N_2O_3 der zugehörige Alkohol „Apocamphenol“ und weiter das entsprechende Keton „Apocamphenilon“ dargestellt. Letzteres erwies sich als identisch mit β -Isopropylcycloptanone



aus dem Anhydrid der β -Isopropyladipinsäure, ebenso waren die beiden Alkohole identisch. Dem Dihydrocamphocean-säureamid mußte demgemäß die Formel

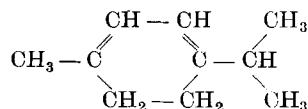


dem Camphenilon daher der schon von Wagner aufgestellte Ausdruck



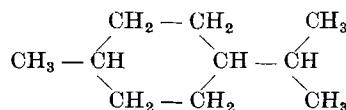
zuerteilt werden.

Im cyprischen Origanumöl, das von einer botanisch noch nicht mit Sicherheit bestimmten Origanumart stammte, fand Pickles^{63a)} 84% Phenole, davon Carvacrol als Hauptanteil, gegen 0,2% eines Phenols $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, geringe Mengen freier Isobuttersäure, ferner Cymol, Terpenalkohole und ein neues Terpen „Origanen“ vom Kp. 160—164°, 750 mm, D.¹⁶ 0,847, n_D 1,480, $\alpha_D + 1^\circ 50'$. Von festen Abkömmlingen gelang nur die Darstellung eines bei 91—94° schmelzenden Nitrochlorids, aus dem sich verschieden feste Nitrolamine gewinnen ließen. Hydrochlorid und Dibromid waren beide ölig; letzteres ging beim Abspalten von HBr mit alkoholischem KOH in Cymol über. Mit verd. Schwefelsäure wurde Terpinhydrat, F. 118—119°, erhalten. Die Ergebnisse der Oxydation (je nach dem Oxydationsmittel Isobutter- und Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure), das physikalische und das chemische Verhalten des Terpens führte Pickles zu der Formel des $\text{A}^1,3\text{-Menthadiens}$



also des α -Terpinens oder des Carvenens, von der weiter oben eingehend die Rede war. Gegen diese Annahme des Autors spricht einmal die Bildung von gewöhnlichem Terpinhydrat an Stelle des aus einem Terpen seiner Formel zu erwartenden Terpinenterpinhydrats, außerdem die Nichtdarstellbarkeit eines festen Nitrosits.

Eine neue Methode, Terpene mit indifferenten Reagenzien zu hydratieren, wandte Bacon⁶⁴⁾ beim Limonen an. Limonenmonohydrochlorid wurde nach Grignard mit Mg behandelt und das resultierende, in Äther lösliche Hydrolimonenmagnesiumchlorid mit Wasser zerlegt. Das hierbei auftretende Dihydrolimonen, wiederum in derselben Weise ins Hydrochlorid und dessen Mg-Verbindung übergeführt, gab nach der Wasserbehandlung das vollständig gesättigte Hexahydrocymol



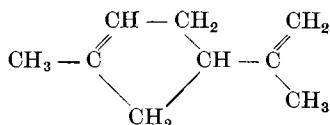
Mit dem Hydrolimonen-Mg-chlorid wurde eine Reihe zum Teil eigenartig verlaufender Kondensationen mit Benzaldehyd vorgenommen.

Pentacyclische Terpene und deren Derivate sind, wenn man vom Santen absieht, noch nicht synthetisch dargestellt worden. Perkin

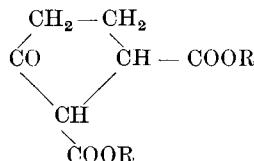
^{63a)} Chem. Soc. 93, 862 (1903).

⁶⁴⁾ Philipp. Journal 3, A, 49 (1908).

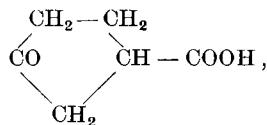
und Haworth⁶⁵⁾ versuchten, das niedrigere Ringhomologe des Dipentens



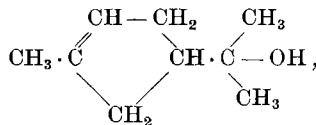
1-Methyl-3-isopropenyl-4-cyclopenten, darzustellen, und gingen zu diesem Zweck vom Butan- α , β , δ -Tricarbonester aus, das sich intramolar unter dem Einfluß von Na + Alkohol zu Cyclopentanon-2,3-dicarbonester (nicht, wie früher behauptet war, zu 2,4-Ester) kondensierte.



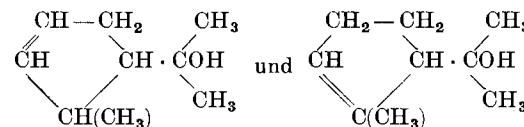
kondensierte. Als cyclischer Acetessigester spaltete dieser Ester beim Kochen mit verd. Schwefelsäure CO_2 und Alkohol ab, unter Bildung einer Säure



deren Ester mit CH_3MgJ geringe Mengen des α -Terpineols der Pentanreihe



neben dem entsprechenden Dipenten gab. Durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure wurde das Terpineol ins entsprechende Terpin übergeführt. Von demselben Butantricarbonester ausgehend, stellten Perkin und Haworth durch eine Folge anderer Reaktionen isomere pentacyclische Terpineole und deren Derivate dar, deren Bau durch die Formeln

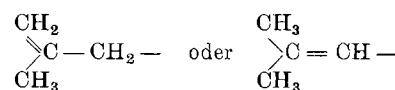


wiedergegeben ist.

Von den aliphatischen Terpenverbindungen untersuchte Enklaar⁶⁶⁾ das Verhalten des Ocimens, des isomeren Alloocimens und des Dihydroocimens gegen Ozon. Als Nebenprodukte traten bei der Ozonisierung auf Trioxymethylen und Acetonsperoxyd, vielleicht auch Methylglyoxal. Bei der Zerlegung der einzelnen Ozonide bildeten sich aus den verschiedenen Terpenen niedrigermolare Abbauprodukte wie Essigsäure, Aceton, ferner aus Ocimenozonid Malonsäure, aus Alloocimenozonid Brenztraubensäure, aus Di-

hydroocimenozonid Lävulinsäure, neben den Aldehyden dieser beiden Säuren.

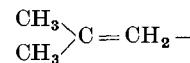
Bei den Verbindungen der Citronellreihe: Citronellol, Citronellal und Citronellsäure vermutet man das Auftreten zweier isomerer Formen, denen die Gruppierung



innerhalb ihrer Formel zukommt. Verbindungen letzterer Form wurden bisher als Rhodinaverbindungen, solche mit der ersten Gruppe als Glieder der Citronellareihe bezeichnet. (Bouveault bzw. Harries-Bärber.) Beide Reihen stehen also im selben Verhältnis zueinander wie Pulegon zu Isopulegon, Terpinolen und Dipenten. Falls die Gruppe



die (in später zu besprechendem Zusammenhang) Béhal Pseudoallylgruppe nennt, für die oben genannten Körper zutrifft, so müßten bei der Ozonisierung und der nachfolgenden Spaltung mit Wasser Verbindungen mit endständiger Acetylgruppe, CH_3CO , auftreten. Diese Verhältnisse wurden von Harries und Himmelmann⁶⁷⁾ nachgeprüft. Die Isolierung derartiger Ketonderivate aus den Spaltungsprodukten der Ozonisierung war sehr schwierig und mußte aufgegeben werden. Bei allen drei Körpern, Alkohol, Aldehyd und Säure, wurde aber die Bildung von Aceton (Superoxyd), sowie auch — außer bei Citronellol — von β -Methyladipinsäure beobachtet. Die bei Citronellal und bei Citronellsäure auftretenden Mengen von Aceton und Säure stimmten gut zueinander und betragen bei Citronellal 32 und 35%, bei Citronellsäure 52 und 58%; aus Citronellol entstanden 21% Aceton. Die Bildung dieser Spaltstücke führen genannte Autoren nicht so sehr auf „Seitenwirkung“ des ev. an die 8,9-Doppelbindung angelagerten Ozons, wie beim Pulegon zurück, sondern sie halten es für wahrscheinlich, daß in den einzelnen Körpern die isomeren Verbindungen der Rhodinareihe



anwesend sind. Hierach würde Citronellol gegen 20% „Rhodinol“, Citronellal etwa 40% „Rhodinal“, Citronellsäure ungefähr 60% „Rhodinasäure“ enthalten; anscheinend hat mit Zunahme der sauren Eigenschaften der sauerstoffhaltigen Endgruppe die 8,9-Doppelbindung wachsende Neigung, sich in 7,8-Stellung umzulagern. Mit dieser Auffassung würde in Übereinstimmung stehen, daß früher aus Citronellal mit Acetanhydrid nur 50% Isopulegolacetat erhalten wurden, von anderer Seite aus Citronellal-acetat bei der Oxydation mit KMnO_4 etwa die Hälfte des Acetals eines Halbaldehyds der β -Methyladipinsäure, während der andere Teil in ein Glykol überging. Letzterer Anteil würde dem „Rhodinal“, ersterer dem wahren Citronellal entsprechen. Nach

⁶⁵⁾ J. chem. soc. 93, 573 (1908).

⁶⁶⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas 27, 422 (1908).

⁶⁷⁾ Berl. Berichte 41, 2187 (1908).

Harr i e s und **H**i m m e l m a n n sind im technischen Citronellal beide Isomere gemischt vorhanden; so wurde aus dem Aldehyd von Schimmel & Co. 60% Halbacetal genannter Säure, aus Citronellal von Haarmann & Reimer nur 40% des Produkts erhalten. Mit jener Annahme lassen sich auch die verschiedentlich bei Citronellaiderivaten beobachteten unscharfen Schmelzpunkte erklären.

Beim Erhitzen von Linalool und Linalylacetat mit Schwefel auf 160° beobachtete H. E r d m a n n⁶⁸⁾, daß sich S in Form von S₈ beim Linalool an beide Doppelbindungen, beim Acetat an nur eine derselben, anlagerte. Aus letzterem Additionsprodukt wurde ein dickflüssiger, schwarzbrauner Sirup gewonnen, der die Zusammensetzung C₁₂H₂₀O₂S₈ zeigte, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich war und Sauerstoff aufnahm. E r d m a n n nimmt an, daß sich Schwefel in derselben Weise an Doppelbindungen anzulagern vermag, wie nach H arr i e s das Ozon, und hierbei sogen. Thiozonide bildet. Das Dithiozonid aus Linalool konnte nicht isoliert werden, da sich H₂S abspaltete, und ein Körper der Zusammensetzung C₁₀H₁₆OS₅ auftaute. Ozon gegenüber verhielten sich Linalool und Linalylacetat analog, indem erstere in COCl₂-Lösung etwa doppelt soviel Ozon addierte als letzteres. Das Thiozonid des Acetats verwandte N a g e l s c h m i d t⁶⁹⁾ seines hohen S-Gehalts wegen an Stelle von Thiopinol in der hautärztlichen Praxis und röhmt — abgesehen von dem angenehmen Geruch des Präparats — seine gleichmäßige Zusammensetzung und seine günstigen Wirkungen, sowohl bei Verwendung zu Schwefelbädern als in Mischungen mit Glycerin oder Kakaobutter zu gynäkologischen Zwecken.

Unter den Sesquiterpenverbindungen wandte sich das Interesse speziell dem Caryophyllen zu. In Fortsetzung seiner Untersuchungen gelang es D e u ß e n⁷⁰⁾ in Gemeinschaft mit L e w i n s o h n bei der Fraktionierung von Rohearyophyllen mit (α)_D = -8,9° die Anreicherung zweier verschiedener Sesquiterpene, die sich physikalisch besonders durch die Differenz der Drehung, sowie auch chemisch unterschieden:

	I	II
(a) _D	-4,67°	-23,57°
Kp.	132—134°/16 mm	128—128½°/17 mm
Ausbeute	rd. 21%	rd. 8%
Nitrosochlorid		
Ausbeute ganz geringe		
Nitrosit Mengen	rd. 0,5%	

Wieder andere Teile des rohen Terpens gaben 4—4,5% Nitrosochlorid, aber gegen 19,5—22% Nitrosit. D e u ß e n vermutet, daß „Caryophyllen“ aus mindestens drei durch Fraktionieren nicht vollständig trennbaren Kohlenwasserstoffen besteht. Aus den Mutterlaugen des blauen Nitrosits (diese Z. 21, 1551 [1908]) ließ sich ein neues tricyclisches Sesquiterpen isolieren, das unter den bekannten tricyclischen Isomeren am meisten Ähnlichkeit mit Cloven aufwies; beim Vergleichen mit selbstdarge-

stelltem Cloven bestätigte sich aber die Ähnlichkeit nicht. Die Oxydation von Rohearyophyllen aus Nelkenstiöl (α_D = -14°) mit KMnO₄ ergab einen festen glykolartigen Körper C₁₅H₂₂O₄ von bitterem, chininähnlichem Geschmack, F. 120,5°, der nicht mit Hydroxylamin oder Semicarbazid reagierte, auch gegen Natronlauge indifferent war, also auch kein Lacton vorstellt. Bei der Aufarbeitung der sauren Oxydationsprodukte wurde eine flüssige Aldehyd- oder Ketonsäure C₁₀H₁₆O₃ (Semicarbazone, F. 186°) isoliert, sowie eine kristallinische einbasische Säure C₈H₈O₄, F. 179,5—180,5°. Wurde unter 0° in Acetonlösung oxydiert, so resultierte eine bei 145—146° schmelzende Verbindung C₁₀H₁₈O₃, die anscheinend ein Glykol vorstellt und mit verd. Schwefelsäure einen amorphen Körper C₁₀H₁₆O₂ gab. Durch die Mitteilungen D e u ß e n veranlaßt, veröffentlichte H a a r m a n n⁷¹⁾ seine i. J. 1905 unternommenen, sich in gleicher Richtung bewegenden Versuche. Auch er hatte bei der Oxydation einen Körper vom F. 120° erhalten, dem er aber die Formel C₁₄H₂₂O₄ zuerteilte; auch konnte er daraus ein bei 188,5° schmelzendes Oxim darstellen, demnach dürfte doch eine CO-Gruppe anwesend sein. Beim Kochen mit 1%iger Schwefelsäure bildete sich eine ölige Verbindung C₁₄H₂₀O₃, die kein Oxim mehr lieferte. Oxydierte man den Körper C₁₄H₂₂O₄ mit CrO₃ + Eisessig weiter, so erhielt man eine bei 156—157° schmelzende Verbindung C₁₄H₂₀O₄ mit ausgesprochenem Aldehydcharakter; beide Produkte lieferten, mit KMnO₄ weiterbehandelt, eine Säure C₁₄H₂₀O₅, F. 171°, die ebenfalls keine Ketonderivate gab. Beide Verbindungen C₁₄H₂₂O₄ und C₁₄H₂₀O₅ spalteten mit NaOBr leicht CHBr₃ ab, woraus H a a r m a n n schließt, daß sich im Caryophyllen zwei Methylengruppen befinden, von denen eine leicht wegoxydierbar ist und in die Ketogruppe übergeht, während die andere in ein normales Glykol = C(OH).CH₂OH, weiter in einen Aldehyd = C(OH).CHO und eine Säure = C(OH) — COOH übergeführt werden kann. Es bliebe noch übrig, die Art der Bindung des vierten Sauerstoffatoms in der Verbindung C₁₄H₂₂O₄ aufzuklären. Neben der von D e u ß e n beschriebenen Säure C₁₀H₁₆O₃ erhielt Haarmann bei der Oxydation mit KMnO₄ eine mit 1/2 Mol. Wasser kry stallisierende Verbindung C₁₁H₁₈O₃, F. 122°, die gegen KMnO₄ und gegen heiße Natronlauge beständig war, und mit dem Körper C₁₄H₂₂O₄ vom F. 120° Schmelzpunktsdepression gab. Oxydation von Caryophyllen mit KMnO₄ bei 100° lieferte eine bei 143° schmelzende Säure, die H a a r m a n n auf Grund ihrer bei 186° schmelzenden Anilsäure für α, α-Dimethylbernsteinsäure ansah. Ozonoxydation in CHCl₃-Lösung führte Caryophyllen anscheinend in einen Körper C₁₅H₂₂O₇ über, der, mit Wasser gekocht, nur Harz gab.

Halogensubstitutionsprodukte des Cadinens stellten D e u ß e n und L e w i n s o h n⁷²⁾ dar, indem sie auf Cadinendichlorhydrat Chlor bzw. Brom einwirken ließen. Erstere lieferte einen amorphen Körper vom F. 65—70°, in welchem 6 H-Atome des Cadinendichlorhydrats durch 6 Atome Cl ersetzt waren; Brom führte nur zu einer tri-

⁶⁸⁾ Liebigs Ann. 362, 137 (1908).

⁶⁹⁾ Therapeut. Monatsh. 21, 520 (1908).

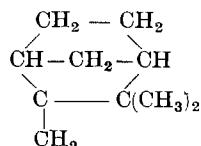
⁷⁰⁾ Liebigs Ann. 359, 245 (1908); Berl. Berichte 42, 376 (1909).

⁷¹⁾ Berl. Berichte 42, 1062 (1909).

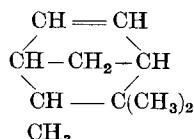
⁷²⁾ Liebigs Ann. 359, 260 (1908).

bromsubstituierten, unscharf bei 100° schmelzenden Verbindung.

Die von Semmler bei Eksantalal und beim Phenylacetaldehyd aufgefundenen Überführbarkeit in die Acetate der isomeren Vinylalkohole (von S. enol - Aldehydacetate genannt) fand der selbe Autor auch beim Camphenilanaldehyd beim Heptyl- und beim Octylaldehyd wieder⁷³⁾, womit bewiesen war, daß Enolisierung möglich ist, wenn sowohl ein wie auch zwei H-Atome in α -Stellung zur Aldehydgruppe gelagert sind. Vom enol-Camphenilanaldehydacetat ausgehend, wurde durch Ozonoxydation Camphenilon, durch Reduktion mit Na + Alkohol der bisher noch nicht dargestellte Camphenilanalkohol und daraus über das Chlorid durch Reduktion normales Camphen



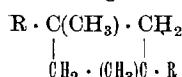
neben wenig Isocamphen



dargestellt.

Zu den für die Unterscheidung zwischen Allyl- und Propenylverbindungen gebräuchlichen Reaktionen fügte Semmler⁷⁴⁾ eine neue, die sich auf das verschiedene Verhalten beim Kochen mit Ameisensäure gründet. Es wurde gefunden, daß Anethol, also eine Propenylverbindung, bei genannter Behandlung zerstört wird; Allylkörper, wie Safrol, blieben unverändert. Diese Unterscheidungsreaktion führte seinerzeit zur Aufstellung der Allylformel für das im Elemöl vorkommende hochsiedende Elemicin. (Siehe diese Z. 21, 1804 [1908].)

Béhal und Tiffeneau⁷⁵⁾ synthetisierten eine Reihe von zum Teil neuen propenylsubstituierten Phenolen und Phenoläthern, indem sie auf aromatische Oxy- bzw. Methoxyaldehyde Halogenäthyl Mg einwirken ließen. Unter Wasserabspaltung entstanden aus den intermediär gebildeten sekundären Alkoholen Propenylseitenketten: so aus Anisaldehyd Anethol, aus Homoanisaldehyd $\text{CHO.C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ und aus Protocatechualdehyd die bisher unbekannten Verbindungen p-Propenylphenetol, F. 58—59°, und *as*-Propenylbrenzcatechin, F. 88°; letzteren Körper sahen die Autoren irrtümlich für ein Stereoisomeres des seinerzeit von Schimml & Co. im Betelöl aufgefundenen Allylbrenzcatechins an. Aus den entsprechenden Aldehyden wurden ferner dargestellt: Anol, Isoehavibetol, Isoeugenol und dessen Methyläther. Als Nebenprodukte traten dimolare Isomere auf, möglicherweise der Form

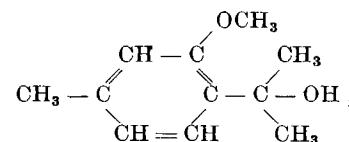


⁷³⁾ Berl. Berichte 42, 962, 1161 (1909).

⁷⁴⁾ Berl. Berichte 41, 2183 (1908).

⁷⁵⁾ Bll. Soc. chim. IV, 3, 301 (1908).

Dieselben Autoren bringen des weiteren Mitteilungen über die Synthese von pseudoallylsubstituierten Verbindungen der Form $\text{R.C(CH}_3\text{:CH}_2$, die sie aus methoxylierten aromatischen Carbonestern durch Umsetzung mit überschüssigem CH_3MgJ erhielten. Solcher Verbindungen wurden dargestellt: o-, m- und p- ψ -Anethol aus den entsprechenden Methoxybenzoëestern, zwei höhere im Kern methylierte Homologe des ψ -Anethols aus o- und m-Kresotinsäure, mit nach folgender Methylierung der OH-Gruppe; ferner ψ -Eugenol, ψ -Methyleugenol und ψ -Safrol aus Vanillin-, Veratral- und Piperonylsäure. Beim m-Methoxykreostinsäureester gelang die Isomerierung des zugehörigen tertiären Alkohols



der mit Na + Alkohol reduziert Methylthymol gab; mit HJ konnte letzteres zu Thymol gespalten werden. Die Pseudoallylverbindungen sind durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet; die mit ihnen vorgenommenen Umsetzungen sind nach einer früheren Arbeit von Béhal und Tiffeneau in dieser Z. 19, 1958 (1906) abgehandelt worden.

Zusammenhang zwischen pharmakologischer oder physiologischer Wirkung und chemischer Konstitution.

Vortrag des Herrn Dr. R. Lüders im Hamburger Bezirksverein.

(Eingeg. 30.6. 1909.)

Der Vortr. gab in seinem mit Demonstration von Präparaten verbundenen Vortrage zunächst einen kurzen Überblick über die zuerst mit dem Jahre 1839 durch Blake beginnenden Versuche der Erklärung der Wirkung der unorganischen Substanzen und ging dann auf den wichtigen und interessanteren Teil der Arzneimittel der organischen Chemie über. Hier stellte besonders Schmiedeberg zuerst gewisse Gesetzmäßigkeiten fest. Er zeigte, daß selbst sehr giftige Elemente wie Arsen und Atomgruppen beim Eintritt in Kohlenwasserstoffe ihre Giftigkeit sehr vermindern. Umgekehrt kann die Wirksamkeit der Kohlenwasserstoffe durch die Verbindungen mit anderen Atomkomplexen abgeschwächt oder ganz aufgehoben werden.

Sonst lassen die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe an sich schon die deutliche Gesetzmäßigkeit erkennen, daß mit steigendem Molekulargewicht eine Zunahme ihrer pharmakologischen Wirkung stattfindet. Während die niederen Glieder nur Narkose erzeugen, tritt nach Einatmung der höheren tiefe Anästhesie ein.

Durch Eintritt gewisser Radikale ändern sonst gleiche Substanzen ihre Wirkung vollständig. Während durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in die Kohlenwasserstoffe die narkotisch wirkenden