

schon im Jahre 1900 von Kohler aufgestellte Theorie von der Genealogie der Erfindung zur Gelung, sie weicht allerdings insoweit von Kohler ab, als dieser die Beachtlichkeit eines unausführbaren, von ihm „unwirksam“ genannten Patentes überhaupt verneint.

Wir haben es also insbesondere bei chemischen Patenten im Erteilungs- und Nichtigkeitsverfahren mit anderen Begriffen der Äquivalenz zu tun als im Verletzungsverfahren, und darum reichen die im erstenen gemachten Feststellungen über das Nichtvorliegen der Äquivalenz niemals aus, um zu einer richtigen Entscheidung über den Schutzmfang des Patentes und der Verletzungsfrage zu gelangen (ebenso Ephram, Deutsches Patentrecht für Chemiker Nr. 636, 380). Erwägt man, daß in der chemischen Wissenschaft der Begriff Äquivalenz noch seine besondere Bedeutung hat, so haben wir es bei chemischen Patenten mit drei verschiedenen Begriffen der Äquivalenz zu tun.

Keinesfalls kann aber, gerade angesichts der neueren Judikatur des Reichsgerichts es als zutreffend angesehen werden, die zur Ermittlung des Gegenstandes des Patentes getroffenen Feststellungen als entscheidend anzusehen für die Frage des Schutzmanges. Den richtigen Schutzmfang eines Patentes kann man nur ermitteln durch Herausschaltung des Erfindungsgedankens, und dieser wiederum hängt ab von der Bedeutung des Patentes im Verhältnis zu dem Stande der Technik zur Zeit der Anmeldung.

Ermittelt man zuverlässig den technischen Überschuß der patentierten Erfindung im Verhältnis zum Stande der Technik zur Zeit der Anmeldung, so läßt sich stets erkennen, ob die Bedeutung des Patentes in der Auswahl der Ausgangsprodukte, in der besonderen Handhabung des Verfahrens oder in der Erzielung des technischen Effektes liegt. Diese Feststellungen bilden die Grundlage für die Frage der Patentverletzung und lassen sich bei chemischen Patenten ebensowenig ausschalten wie bei mechanischen.

[A. 130.]

## Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe.

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. d. 21.6. 1910.)

Die Unsicherheit, die über dem deutschen und dem gesamten europäischen Ausfuhrhandel lastete, wich erst mit dem Inkrafttreten des neuen amerikanischen Zolltarifs mit den niedrigeren Sätzen, wie sie der Payne sche Entwurf vorgesehen hatte. Letzterer Umstand im Verein damit, daß (allerdings in letzter Stunde) das Handelsabkommen mit Deutschland erneuert wurde und diesem die Rechte einer meistbegünstigten Nation gewährt wurden, trug wesentlich zur Hebung des Auslandsgeschäfts bei<sup>1</sup>). Dementsprechend ist das finanzielle Ergebnis des abgelaufenen Geschäftsjahres bei den größeren Unternehmungen der chemischen Industrie im großen und ganzen besser als im Vorjahr; einige Gesellschaften waren sogar in der Lage, eine um mehrere Prozente höhere Dividende zu verteilen. Daß insbesondere die Industrie der ätherischen Öle und verwandter Gebiete mit Befriedigung auf das zurückliegende Jahr blicken kann, geht aus einem Bericht einer der führenden Firmen dieser Branche hervor<sup>2</sup>).

Der Umsatz Deutschlands mit anderen Ländern in Rohstoffen und fertigen Erzeugnissen der erwähnten Spezialindustrie war in den letzten beiden Jahren wie folgt:

<sup>1)</sup> In letzter Zeit allerdings scheinen sich Anzeichen eines beginnenden Stillstandes in der bisherigen Aufwärtsbewegung bemerkbar zu machen, nämlich das Sinken der Zolleinnahmen des Reiches im Monat April 1910, die ein Minus von rund 5 Mill. oder etwa 10% gegenüber dem gleichen Monat des Vorjahrs aufwiesen, und die schwächere Konjunktur auf dem Roheisenmarkt, für die das Ausblasen verschiedener Hochöfen zu sprechen scheint.

<sup>2)</sup> Bericht Schimmel & Co. April 1910, 6.

T.-Nr.		1908				1909			
		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
		dz	1000 M						
347a.	Ather aller Art . . . . .	54	5	—	—			1 868	159
347b.	Kognaköl, Äther außer Schwefel- und Essigäther . . . . .	—	—	1 488	141	21	16	1 352	352
353a.	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist . . . . .	329 849	18 914	14 149	849	318 884	21 284	12 423	832
353b.	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl .	941	847	367	330	1 164	1 280	385	443
353c.	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl u. a. flüchtige Öle einschl. Menthol . . . . .	8 172	8 745	3 541	4957	6 394	10 248	4 741	4 741
354.	Vanillin, Heliotropin, Cumarin . .	113	259	2 800	3161	161	316	4 171	4 158
355.	Wohlriechende Fette, Salben usw.	826	583	5 699	570	838	631	7 216	722
356a.	Kölnisches Wasser . . . . .			2 077	540			1 972	552
356b.	Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech- oder Schönheitsmittel, Toilettenessig . . . . .	514	368	9 676	2903	501	353	10 199	3 060
356c.	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund- oder Zahnwasser . . . .			2 313	810			2 911	1 019
357.	Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig. . . . .	490	40	795	95	521	54	906	109
358.	Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht besonders genannt .	680	598	2 572	1029	781	703	2 885	1 298

Auch hierbei läßt sich also eine erhebliche Zunahme des Ausfuhrgeschäfts in fast allen Fertigfabrikaten erkennen.

Nach den Bestimmungen des vorgenannten amerikanischen Handelsabkommens vom 7./2. d. J. zahlen ätherische Öle bei der Einfuhr von den Ver. Staaten nach Deutschland den Vorzugszoll von 20 M pro dz. Große Überraschung brachte den amerikanischen Interessenten die Einreihung von Orangen-(Pomeranzen-)öl unter die „Fruchtole“ (Zollsatz 1 Doll. pro 1 lb.), statt der naturgemäß erwarteten Tarifierung als „gepreßtes Öl“, zu einem Wertzoll von 25%. Eine vorläufige Entscheidung der Zollbehörde gab zwar zu, daß Orangenöl unter beide Positionen fällt, unter diesen Umständen aber der höhere Zollsatz zu entrichten sei. Merkwürdigerweise hat die Tarifierung von Citronenöl, das doch auch als „Fruchtol“ anzusehen wäre, keinerlei Schwierigkeiten gemacht.

Der neue französische Tarif, der schon wenige Tage (am 31./3.) nach seiner Annahme in Kraft trat, sieht im allgemeinen die Sätze vor, wie sie aus dem Entwurf im Vorjahr an dieser Stelle mitgeteilt wurden<sup>3)</sup>. Die Änderungen gehen aus nachfolgender Zusammenstellung der in Betracht kommenden Sätze hervor.

	Allgem. Vorzugs-Tarif pro dz France		
112. Ätherische Öle oder Essenzen:			
Rosenöl . . . . .	3000	2000	
Géranium rosat-Öl“, Ylangöl	1000	500	
Alle anderen Öle . . . . .	100	50	
112b. Riechstoffe („parfums“), synth. oder künstl. rein oder gemischt mit natürl. Essenzen vom Wert oder Produkten . . . . .	20%	15%	
mindestens aber den Zoll auf den vom Comité des arts et manuf. angenommenen verbrauchten Alkohol.			
114. Harze, Gummen . . . . .	10	6	
118. Campher, natürl., roh (Formosa und ähnl.) . . . . .	2	frei	
Campher, natürl., raffiniert . .	9	6	
Campher, künstlicher . . . . .	37	25	
282. Nicht genannte chemische Produkte . . . . .			
1. mit Alkoholbasis:			
Der Zoll ist gemäß dem vom Comité des arts et manuf. angenommenen Alkoholverbrauch festzusetzen, soll aber mindestens $7\frac{1}{2}\%$ 5%			
v. W. betragen; außerdem die innere Alkoholsteuer.			
2. andere . . . . .	$7\frac{1}{2}\%$	5%	
311. Parfümerien, andere als Seifen:			
alkoholhaltig pro hl reinen Alkohols . . . . .	100	80 <sup>4)</sup>	
alkoholfrei pro dz . . . . .	12	8	

Demnach sind die übertriebenen Forderungen der französischen Vanillepflanzer, die einen Zoll von 1500 Frs. pro dz auf Vanillin verlangten, nicht in Erfüllung gegangen. Gegen diese Bestrebungen

<sup>3)</sup> Diese Z. 22, 1671 (1909).

<sup>4)</sup> Einschl. Zoll, ausschl. innere Steuer auf Alkohol.

hatten mehrere angesehene französische Forscher, z. B. Tiffenau und Bougault, energisch Einspruch erhoben. Letztgenannter<sup>5)</sup> hob hervor, daß Vanille und Vanillin keineswegs Konkurrenten seien, und berief sich zum Beweise dessen auf die Preisverhältnisse des Naturproduktes, das i. J. 1886 23 Frs., i. J. 1909 aber 40 Frs. pro kg gekostet habe, während Vanillin in dieser Zeit bekanntlich den Preissturz von etwa 900 auf 50 Frs. durchgemacht hat. In der geforderten Besteuerung und Deklaration des Vanillins sieht Bougault lediglich eine Schädigung der Riechstoff- und Konfitürenfabrikation, namentlich aber der französischen Vanillinindustrie, an deren Schaffung nicht zum wenigsten französische Gelehrte (de Laire) mitgewirkt hätten. Auch Tiffenau<sup>6)</sup> verweist auf die völlige Verschiedenheit beider Körper und betont, daß die französische Vanillekultur keineswegs, wie behauptet würde, im Niedergang begriffen sei.

Daß die französische Industrie selbst mit den in Kraft getretenen Zollsätzen zum Teil durchaus nicht einverstanden ist, geht aus einem Artikel der Firma Roure-Bertrand Fils (vgl. diese Z. 23, 619 [1910]) hervor.

Das neue Zollgesetz Canadas, dessen langjähriger Tarifkrieg mit dem Deutschen Reiche zu Anfang dieses Jahres beendigt wurde, sieht einen Vorzugstarif für britische Waren, einen Mitteltarif und einen Generaltarif vor. Auf deutsche Waren findet der letztere Anwendung, der Mitteltarif ist u. a. Frankreich zugbilligt. Im einzelnen sind folgende Sätze vorgesehen:

	Vorz.	Mittel-	Allg.
	%	%	%
220. Essenzen und Öle, n. b. g. . .	25	25	50
Enthalten die Präparate Alkohol, so wird bei einem Gehalt von mehr als 40% Alkohol von Normalstärke in allen Tarifen erhoben . . . . .		2,40 Doll. pro Gallone sowie 30% v. W.	
233. Französ. Pomaden, Blumendüfte in Fett oder Öl konserviert, die Hitze oder Destillation nicht vertragen, in Blechbüchsen unter 10 lb. . . . .	10	12,5	15
234. Parfümerien, Toilettezubereitungen, nicht alkoholhaltig (Kopfwässer, Zahnpulver, Pomaden usw.) . . . . .	25	32,5	35 <sup>7)</sup>
264. Flüchtige Öle, nicht besonders genannt . . . . .	5	7,5	10

Die allgemeinen Sätze des neuen am 16. Juli 1911 in Kraft tretenden japanischen Tarifs vom April d. J. sind wie folgt:

95. Flüchtige pflanzliche Öle

1. wohlriechende . . . . . frei
2. andere:
  - a) Terpentinöl

<sup>5)</sup> Vgl. Pharm. Ztg. 54, 917 (1909).

<sup>6)</sup> Bill. sc. pharmacol. 16, 607 (1908).

<sup>7)</sup> Neuerdings für deutsche Waren um etwa 2,5% ermäßigt.

1. in Blechgefäßen oder  
Trommeln . . . . . 5,2 Y pro 100 L  
2. anders verpackt . 20% v. W.  
b) andere . . . . . 20% v. W.
117. Seifen  
1. wohlriechende (einschließl. innerer Verpackung) . . . . . 28,6 Y pro 100 Kin  
2. andere . . . . . 5,7 Y pro 100 Kin
118. Wohlriechende Fette, fette Öle und Zubereitungen daraus usw. (einschl. Behältnisse und innerer Verpackung) . . . . . 78 Y pro 100 Kin
119. Wohlriechende Wässer . . . . . 90 Y pro 100 Kin
134. Moschus, natürlicher . . . . . 101 Y pro 1 Kin
135. Moschus, künstlicher . . . . . 81½ Y pro 100 Kin
205. Borneo-, Blumea-, Ngaicamphor, künstlicher Campher . . . . . 250 Y pro 100 Kin
221. Vanillin, Heliotropin, Cumarin und ähnliche n. b. g. künstl. Riechstoffe 10% v. W.

Der neue Handelsvertrag mit Portugal sieht Zollermäßigungen vor u. a. für raffinierten Campher (150 statt 200 R.), flüchtige Öle (500 statt 750 R.), Parfümstoffe, n. b. g. (5%).

Über die Änderungen, die die Zollsätze in Rußland und in Schweden demnächst erfahren sollen, sind Einzelheiten nicht bekannt geworden.

Von sonstigen zoll- oder steueramtlichen Verordnungen, die Produkte der Riechstoffindustrie betreffen, sind folgende bekannt geworden.

**D e u t s c h e s R e i c h.** Auf die verschiedenen Eingaben aus dem Kreise der Seifenindustrie wurde der zur Vergällung von Speisefetten oder -ölen vorgeschriebene erhöhte Zusatz von 1% (bisher 0,1%) Rosmarinöl auf 0,2% herabgesetzt. Auch machte die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle die bei der Untersuchung von Ceylon-Citronellöl (das gleichfalls in Mengen von 0,2% als Vergällungsmittel benutzt werden darf) gesammelten Erfahrungen bekannt. Es werden ausdrücklich keine Konstanten für das Öl aufgestellt, sondern allgemeine Anhaltspunkte gegeben, nach denen sich der untersuchende Chemiker von Fall zu Fall richten kann; insbesondere wird auf eine mögliche Verfälschung mit Fuselöl oder Campherölanteilen aufmerksam gemacht<sup>8)</sup>. — Gereinigtes Terpentinöl, aus dem Balsam lebender Bäume gewonnen, ist zum Eisenbahntransport in Kessel- oder Gefäßwagen zugelassen worden. Demnach ist von dieser Beförderung ausgeschlossen das sogenannte russische Terpentinöl und ähnliche Destillate der Nadelhölzer.

**N i e d e r l a n d e.** Die zollfreie Einfuhr ist gestattet für: Borneol; Bornyl- und Isobornylacetat in größeren Verpackungen; Butylchlorid und Butylxylol zur Darstellung von künstlichem Moschus; Perubalsam, falls ohne Alkohol; Senföl, auch künstliches, falls in geeigneter, nicht für Privatpersonen bestimmter Verpackung; Thymylcarbonat, als Riechmittel nicht verwendbar, in jeder Verpackung; Validol (Isovaleriansäurementhylester + Menthol) ist als Kurzware zu verzollen, wenn es ohne Umpackung von anderen Personen als Apothekern unmittelbar an Private abgegeben wird. — Etwas Beunruhigung brachte die im Dezember 1909

auf tauchende, bald darauf aber widerrufene Nachricht, die niederländische Regierung wolle vom 1./1. 1910 ab eine allgemeine Erhöhung der Einfuhrzölle um 30% (mit wenigen Ausnahmen) der II. Kammer vorschlagen. Immerhin wurden die Zollsätze für einige Artikel, deren Festsetzung auf dem Verordnungswege, also ohne die sonst erforderliche Zustimmung der Volksvertretung, vorbehalten ist, erhöht, und zwar u. a. für sämtliche aus oder mit Hilfe von Alkohol hergestellte Stoffe (Äther, Essigester, Chloroform, Kolloidum usw.) von 1,62 auf 2,25 Gld., vom 13./1. 1910 ab.

**G r o ß b r i t a i n i e n.** Die Zollsätze auf Spirituosen, Branntweine usw. in Flaschen wurden pro proof gallon um 1/-, in Gebinden auf 15/l bis 15/3 erhöht.

**I t a l i e n.** Nicht genannte chemische Produkte zahlen pro dz 10 L Gold, solche mit Alkoholbasis außerdem den der Alkoholmenge entsprechenden besonderen Zoll, der vom Finanzministerium nach Anhörung des Zollbeirats festgesetzt wird.

**O s t e r r e i c h - U n g a r n.** Rumessenz, die mit 4 Tl. 90%igen Alkohols und 4 Tl. Wasser ein als Rum verkäufliches Produkt liefert, ist nach T.-N. 632 mit 300 K. sonst nach T.-N. 108c mit 145 K. zu verzollen.

#### S e r b i e n. Zollermäßigungen:

	Bisher	Neu:	maximal	minimal
		(Fr. pro dz.)		
<b>Ätherische Öle:</b>				
Wacholder-, Fichten- und Tannennadelöl, Lorbeer-, Rosmarinöl . . . . .	200	100	50	
Rosen-, Maiglöckchen-, Veilchen-, Orangenblütenöl u. ä. . . . .	500	300	150	
Diese Öle, in Gefäßen unter 1/2 kg unterliegen einem Zuschlag von 100%.				

**Künstliche Riechstoffe** (Heliotropin, Cumarin usw.) und andere zur Erzeugung von Parfüms dienende Stoffe. . . . . 1000 500 200

**T ü r k e i.** Ab 13./3. 1910 wurden die Zölle allgemein von 11 auf 15% erhöht.

**V e r e i n i g t e S t a a t e n.** Anisaldehyd zahlt als „Kohlenteerpräparat, nicht besonders erwähnt, keine Farbe oder kein Medikament vorstellend“, 20% Zoll.

**A r g e n t i n i e n** erhebt von Esszenen, künstlichen Parfüms, Cosmeticis, wohlriechenden Seifen usw. eine innere Steuer von 5 ctvs. pro Flacon, Tube, Karton, Stück o. dgl.

#### O s t i n d i e n. Zolländerungen:

	Bisher	Neu
	R. A.	R. A.
Campher in Kuchen, gereinigt, pro lb. . . . .	1	14
Campher in Kuchen, teilweise gereinigt, pro lb. . . . .	1	6
Storax, flüssig, pro cwt. . . . .	35	—
Wohlriechende Esszenen, alkoholhaltige Toilettezubereitungen pro Imp.-Gallone oder 6-Quart-flasche . . . . .	—	40
		13

**K o r e a.** Campher, roh oder gereinigt, 5%; Borneocampher 10%; Moschus 10%; Chemikalien aller Art, pflanzliche Öle aller Art 7,5%.

<sup>8)</sup> Vgl. auch diese Z. 23, 1120 (1910).

Dem Beispiel, das einzelne Kantone der Schweiz im Kampfe gegen den Absinthlikör gaben, sind zunächst Frankreich und Belgien, nenerdings auch die Gesamtschweiz und die Niederlande gefolgt. In Frankreich hat man, im Gegensatz zu den anderen Ländern, sich nicht zu einem direkten Verbot von Herstellung und Verkauf des Likörs entschlossen, sondern man erschwert die Fabrikation durch eine Sonderbesteuerung des dazu verwendeten Spiritus und durch strenge amtliche Überwachung des Handels mit den Rohmaterialien, insbesondere des größtenteils im Lande selbst destillierten Wermutöls, das infolgedessen vom Markt so gut wie verschwunden ist. In der Schweiz, wo das Verbot am 7./10. 1910 in Kraft treten soll, hat man den Absinthfabrikanten eine Entschädigung von 2 Mill. Frs. bewilligt, die durch Erhöhung des Alkoholpreises und eventuell durch Erhöhung des Zolles auf Alkohol aufgebracht werden sollen. In den Niederlanden ist Einfuhr, Herstellung, Beförderung und Verkauf von Absinth bei Strafe von 3 Monaten Haft verboten; auch die Durchfuhr soll nur unter bestimmten Bedingungen gestattet sein.

Über die Marktlage der zwei wichtigsten Stapelartikel, Campher und Terpentinöl, ist in Kürze folgendes zu erwähnen.

Der Camphermarkt zeigte im großen und ganzen dasselbe Bild wie bisher, die Preise in London für japanisches Produkt bewegten sich meist innerhalb der Grenzen von 135—140 s. pro cwt., und nur in den letzten Wochen sind die Preise um etwa 10 s.

	1907	
	Menge	Wert
Japan . . . . .	3057657 Kin	5026858 Yen
Formosa . . . . .	3090950 Kin	3567449 Yen
China: Futschau	23231 cwt.	271433 Lst.
Hankau	1300 Pik.	78300 H. T.

	1908		1909	
	Menge	Wert	Menge	Wert
Japan . . . . .	1807565 Kin	2063410 Yen	4050782 Kin	3469398 Yen
Formosa . . . . .	2073550 Kin	2218706 Yen	5003000 Kin	4377816 Yen
China: Futschau	9644 cwt.	69302 Lst.	—	—
Hankau	213 Pik.	11408 H. T.	—	—

Auch über die Darstellung des synthetischen Camphers ist wenig Neues zu sagen. Was an neueren geschützten Verfahren bekannt wurde, findet sich tabellarisch in Chem.-Ztg. 34, 410 (1910) zusammengestellt. Wie der Jahresbericht der Firma Schering, der hauptsächlichen deutschen Fabrik, hervorhebt, bleibt angesichts der niedrigen Preise kaum ein Gewinn übrig. Auf dem vorjährigen Londoner Kongreß lenkte Haller die Aufmerksamkeit auf die Notwendigkeit, neue Quellen zur Gewinnung von Terpentinöl zu erschließen, wenn nicht die Campherindustrie sehr ungewissen Zeiten entgegengehen solle. Als solche Quellen kommen nach neueren Mitteilungen in Betracht die algerischen Aleppo-Föhrenwälder<sup>12)</sup> (*Pinus halepensis* Mill.), deren Terpentin bekanntlich ein sehr reines Rechtsspinen von hoher Drehung liefert, und die Wälder Japanisch-Sachalins<sup>13)</sup>, deren angeblich unerschöpfliche Bestände an *Pinus sachalinensis* von der japanischen Regierung ausgebaut werden sollen. Geringere Bedeutung dürfte

den Terpentinwäldern auf den Philippinen und auf San Domingo beizumessen sein. Eingestellt hat ihren Betrieb die Terpentindestillation der indischen Regierung zu Dehra Dun.

Die medikamentöse Anwendung von Bestandteilen ätherischer Öle und deren Abkömmlingen erstreckt sich in der Hauptsache wiederum auf die bekannten desinfizierend, sedativ oder gewebslösend wirkenden Stoffe, die teils in neuer Form, teils zu anderen Zwecken Verwendung fanden. Den zur innerlichen Behandlung der Gonorrhöe vielfach empfohlenen Sandelölpräparaten mißt Lewin<sup>14)</sup> nur geringe Bedeutung als Antigonorrhœica bei; doch sollen sie im Verein mit den sonstigen, bei Bekämpfung jenes Leidens zu ergreifenden Maßnahmen den Krankheitsverlauf günstig beeinflussen und ohne Schmerzen zu verursachen Linderung schaffen. Als neue sedativ wirkende Mittel aus der Klasse der Aethereo-Oleosa wurden bekannt: Gynoval der Fa. B a y e r - Elberfeld<sup>15)</sup>, der Isovaleriansäureester des I s o b o r n e o l s, das vor ähnlichen Präparaten sich durch angenehmere Geschmackseigenschaften auszeichnen soll, und Fenchyval, der

<sup>9)</sup> Nachr. f. H. u. I. 1910, Nr. 28 u. 29, S. 5.

<sup>10)</sup> Chem. Industr. 32, 521 (1910).

<sup>11)</sup> Journ. d'agric. trop. 10, 8 (1910).

<sup>12)</sup> Bll. off. Gouv. Algérie 15, 50 (1909).

<sup>13)</sup> Oriental Physician and Drugg. 3, Nr. 20 u. 21 (1909).

<sup>14)</sup> Deutsche med. Wochenschrift 1909, Nr. 31; Pharm. Ztg. 54, 705 (1909).

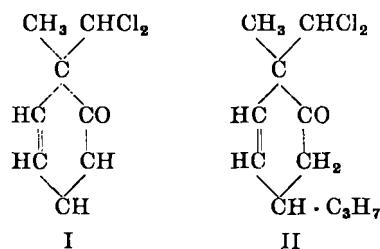
<sup>15)</sup> Therap. Monatsh. 24, 278 (1910); daselbst vollst. Literatur.

entsprechende Ester des Fenchylalkohols, der Fa. A. D e p e S ö h n e<sup>16)</sup>. Das aus Thiosinamin und Natriumsalicylat bestehende Fibrolysin fand Anwendung in mehreren Fällen von Arthritis deformans (in einem Falle mit rektaler Applikation)<sup>17)</sup>; zur Lösung des retroflektierten fixierten Uterus<sup>18)</sup> wurde in der Weise verfahren, daß mit Fibrolysin, Ichthyol und Glycerin befeuchtete Wattetampons in die Vagina eingeführt wurden. Gleichfalls war das Mittel von Nutzen gegen einzelne Symptome der Tabes<sup>19)</sup> und, wie durch Zufall gefunden wurde, gegen Fettsucht<sup>20)</sup>. Ohne Wirkung war es dagegen bei Sehnerven- und Netzhauterkrankungen<sup>21)</sup>. Bei Tuberkuloseverdacht ist Fibrolysin nur mit Vorsicht zu brauchen, bei vorhandener Tuberkulose überhaupt kontraindiziert<sup>22)</sup>. Eine Kombination von Fibrolysin mit Jodäthyl, Thiodin genannt, soll sich bei Arterienverkalkung bewährt haben<sup>23)</sup>. Angesichts der vielfachen Idiosynkrasie gegen Salicylate ersetzte die Fa. M e r e k<sup>24)</sup>, die Inhaberin des Fibrolysinpatents, die Salicylkomponente durch lösende Stoffe, die gleichzeitig sauren und basischen Charakter aufweisen, wie z. B. Natriumborat, Phenylglykokoll, Urethan usw. S t a r k e n s t e i n<sup>25)</sup> suchte mit Hautpulver als Versuchsobjekt zu ermitteln, wie sich chemisch die gewebslösende Wirkung des Thiosinamins erklären und spezialisieren ließ, und fand, daß das Mittel in erster Linie die Umwandlung des Kollagens in löslichen, durch Alkohol fällbaren Leim beeinflußt. Durch Vergleiche wurde festgestellt, daß durchschnittlich eine Zunahme von rund 30% der Leimsubstanz eintrat. Ähnliche Wirkung zeigte der Allylharnstoff, andere Harnstoffe, oder Thioharnstoff dagegen nicht; andererseits war die Zunahme wiederum groß bei Anwendung von allylessigsaurem Na und bei Allylalkohol. Als Träger der spezifischen Wirkung ist also die Allylgruppe anzusehen. Reagensglasversuche ergaben eine erhebliche Steigerung der Wirkung durch gleichzeitigen Zusatz von Serum, Bedingungen, wie sie bei der Injektion des Mittels in den Tierorganismus gegeben sind. Die von H. E r d m a n n zuerst dargestellten Thiozonide von Terpenalkoholen und ihren Estern (bes. Linalool und dessen Acetat), die von N a g e l s c h m i d t zur Herstellung von Schwefelbädern empfohlen wurden, wurden in der von K o c h<sup>26)</sup> angegebenen Form einer Auflösung in K<sub>2</sub>S<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> unter dem Namen Thilaven in den Handel gebracht. Zur Bekämpfung der die Schlafkrankheit übertragenden Tsetsefliege wurde von verschiedenen Forschern<sup>27)</sup> der Anbau von Citronell- oder Lemongras in den befallenen Gebieten angeregt, da die Insekten eine ausgesprochene

Abneigung gegen die Ölemanationen dieser Gräser besitzen sollen. Wie S c h i m m e l & C o. dazu<sup>28)</sup> bemerken, dürfte dieselbe Wirkung mit den Ölen selbst zu erzielen sein, und sie empfehlen, dahinzielende Versuche anzustellen. Ein tödlich endender Vergiftungsfall nach dem Einnehmen von etwa 20 g Salicylsäuremethylester wurde in England bekannt<sup>29)</sup>.

Ehe auf die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der ätherischen Öle und Riechstoffe in der Zeit von Mai 1909 bis Mai 1910 eingegangen wird, sei hinsichtlich der Arbeiten, die in irgendeiner Weise für die P r a x i s von Interesse sind, auf die laufenden Referate in den Heften 21, 23, 26, 27, 30, 42, 46, 48 des vorigen und 1, 5, 8, 13, 19, 23 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift verwiesen.

Die Frage nach dem Aufbau des T e r p i n e n führte im abgelaufenen Jahre zu einer Klärung der Ansichten dergestalt, daß genannter Kohlenwasserstoff in den beiden isomeren Formen eines  $\Delta^{1,3}$ - und eines  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymols ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinens) vorkommt. Allerdings ist es nicht gelungen, aus dem Gemisch beider das eine oder andere Isomere rein abzuscheiden, vielmehr wurde das Nebeneinanderexistieren beider Formen durch das Ergebnis der Oxydation erkannt. Synthetisch kam A u w e r s<sup>30)</sup> auf folgendem Wege zu einem  $\alpha$ -Terpinen. o-Kresol wurde mit KOH und CHCl<sub>3</sub> in Methyldichlormethylketodihydrobenzol (I), dieses durch Behandlung mit JMg-Alkyl (im speziellen Fall JMg-Isopropyl) in das entsprechende Homologe des zugehörigen Tetrahydrobenzols (II) übergeführt:



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkte in dieser Verbindung die Wanderung der Doppelbindung in 3-Stellung; aus dem so entstandenen Körper wurde durch Kochen mit alkoholischer KOH  $\alpha$ -Terpinen gewonnen, das durch die Bildung des Nitrosits und der bekannten Oxydationsprodukte charakterisiert wurde. Der Meinung von A u w e r s, sein Präparat sei als mehr oder weniger reines  $\alpha$ -Terpinen anzusehen, kann sich S e m m l e r<sup>31)</sup> nicht anschließen, besonders im Hinblick auf die geringe Exaltation der Brechung (0,9 statt 1,5) und die geringe Menge der erhaltenen Oxydationsprodukte; das bisher reinste  $\alpha$ -Terpinen sei in dem von ihm aus Carvenon dargestellten Carvenen zu erblicken. Demgegenüber weisen sowohl A u w e r s<sup>32)</sup> wie W a l l a c h<sup>33)</sup> darauf hin, daß die vom Carvenon führende Re-

- 16) Pharm. Zentralh. 51, 234 (1910).
- 17) Münchn. med. Wchnschr. 1909, Nr. 28.
- 18) Münchn. med. Wchnschr. 1909, Nr. 31.
- 19) Med. Klinik 1909, Nr. 21.
- 20) Münchn. med. Wchnschr. 1909, Nr. 28.
- 21) Z. f. Augenhkde. 1909, Sept.
- 22) Therap. Monatsh. 24, 257 (1910).
- 23) Chem. Rep. 33, 610 (1909).
- 24) D. R. P. 215 789; diese Z. 22, 2382 (1909).
- 25) Therap. Monatsh. 24, 68 (1910).
- 26) D. R. P. 219 121.
- 27) Lancet v. 6./3. 1909; Journ. d'agric. trop. 10, 63 (1910).

28) Bericht Oktober 1909, 30.

29) Chem. & Drugg. 74, 816 (1909).

30) Berl. Berichte 42, 2404 (1909).

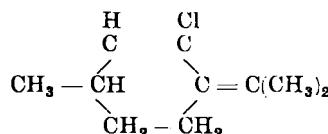
31) Berl. Berichte 42, 4171 (1909).

32) Berl. Berichte 42, 4427 (1909).

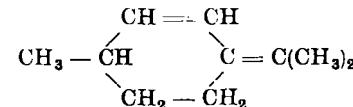
33) Nach. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1909, 391.

aktion ihnen niemals ein keton- oder chloridfreies Präparat geliefert hätte, auch daß die Ausbeuten nicht gut seien; S e m m l e r <sup>34)</sup> seinerseits erklärt wiederum, daß bei seiner Darstellung des Carvenens es hauptsächlich auf „geeignet geleitete Vakuumdestillation“ ankomme, ohne freilich sich näher hierüber auszusprechen. Im Anschluß an seine Synthese stellte A u w e r s <sup>35)</sup> im Verein mit verschiedenen Mitarbeitern die bisher zur Gewinnung von Terpinen in der Literatur angegebenen zahlreichen Darstellungsmethoden kritisch zusammen. Die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die optischen Konstanten der Kohlenwasserstoffe, unterscheiden sich je nach den verwendeten Ausgangsmaterialien deutlich. Nach ihrer niedrigen Brechung zu urteilen enthalten die aus Terpin nach verschiedenen Methoden gewonnenen Terpinene am wenigsten  $\alpha$ -Terpinen, was chemisch durch die zweimalige Wasserabspaltung und die dadurch möglichen Isomerieerscheinungen erklärlich ist; die höchsten Brechungswerte weisen die Terpinenpräparate aus Dihydrocarveol, Carvenon, Sabinen u. a. auf, und in der Mitte zwischen beiden lagen die Zahlen, die bei den Kohlenwasserstoffen aus Terpinenhaloidhydraten beobachtet wurden. Daß durch die A u w e r s sche Synthese die ganze Terpinenfrage komplizierter geworden ist, wie S e m m l e r behauptete, wird von A u w e r s selbst und von W a l l a c h entschieden bestritten. Da als Verunreinigung in manchen Terpinenkohlenwasserstoffen Terpinolen enthalten sein kann, regenerierte S e m m l e r <sup>34)</sup> dieses Terpen zwecks näherer Charakterisierung aus seinem Tetrabromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol; bei der Reduktion nach B a e y e r mit Zn und Eisessig war die Bildung von „Terpinen“ als Beimengung wahrscheinlich. Als optische Konstanten dieses reinen Terpinolens werden angegeben:  $n_D$  1,484, Mol.-Refr. rund 45,5, ber. für  $C_{10}H_{18}$  <sup>36)</sup> 45,2. S e m m l e r, der bei seinem Carvenen ( $\alpha$ -Terpinen)  $n_D$  zu 1,4991 fand, sieht demgemäß in einer niedrigeren Zahl für  $n_D$  einen Beweis für die Anwesenheit von Terpinolen. W a l l a c h <sup>36)</sup> stellte diesen Kohlenwasserstoff dar aus  $\gamma$ -Terpineol durch Wasserabspaltung mittels 100%iger Ameisensäure und charakterisierte ihn durch Überführung in den Erythrit, der mit Krystallwasser krystallisierte und sehr unscharf unter Gasentwicklung zwischen 100 und 130° schmolz. Die erstmalige Darstellung dieses Körpers war angesichts der Beziehungen zwischen Terpinen und Terpinolen von besonderem Interesse.

Ähnlich wie S e m m l e r vom Carvenon über das Chlorcarvenen zum Carvenen kam, suchte A u w e r s <sup>37)</sup> aus Pulegon über das K l a g e s sche Chlorid



zum Isoterpinolen



zu gelangen. Da aber der Reaktionsverlauf beim Carvenon nicht einheitlich war (s. o.), so war es wahrscheinlich, daß die analoge Reaktion beim Chlorpulegen (= Chlorisoterpinolen) ebenfalls nicht eindeutig verlaufen würde. Mit dieser Annahme stimmten die Ergebnisse der Oxydation überein, indem neben Aceton und Methyladipinsäure 4-Methylcyclohexanon entstand. Diesem Körper mußte aber sehr wahrscheinlich das  $\Delta^{(6)}$ -Menthens = Dihydroterpinolen zugrunde liegen, das auch nachgewiesen werden konnte durch die Bildung des wasser dampfflüchtigen blauen Nitrosits und durch Überführung in  $\Delta^3$ -Menthens durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ . Letztgenannter Kohlenwasserstoff, sowie  $\Delta^2$ -Menthens waren gleichfalls in dem Terpengerüst anwesend; ob außerdem das gesuchte Isoterpinolen, ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die Synthese des am längsten bekannten und wohl am besten erforschten Terpens, des  $\alpha$ -Pinens, verdanken wir W a l l a c h <sup>38)</sup>. Bei der langsamem Destillation der Nopinolessigsäure im H-Strom entstand die linksdrehende Form des genannten Terpens, doch konnte es nicht als solches oder auch in Form seines Nitrosochlorids gefaßt werden, sondern wurde in den gereinigten Fraktionen des Destillationsproduktes durch Oxydation zu stark linksdrehender Pinonsäure nachgewiesen. Daß überhaupt stark aktives Pinen durch das Nitrosochlorid nicht oder nur sehr unvollständig isoliert werden kann (wie seit langem bekannt ist), hat nach der Auffassung von G i l d e m e i s t e r und K ö h l e r <sup>39)</sup> seine Ursache darin, daß die optisch aktiven Formen nicht die Neigung haben, sich krystallinisch abzuscheiden wie die nicht oder nur schwach aktiven Modifikationen. Handelt es sich daher um den Nachweis von Pinen, so empfiehlt es sich, beim Ausbleiben der Nitrosochloridreaktion die pinenhaltigen Anteile zu Pinonsäure zu oxydieren. Dieselben Autoren versuchten, aus dem l-Pinocamphon des Ysopöls durch Reduktion zum l-Pinocampheol und daraus nach der T s c h u g a e f f s c h e n Xanthogenatmethode l-Pinen synthetisch darzustellen, doch war der erhaltene Kohlenwasserstoff, nach den Ergebnissen der Oxydation zu schließen, ein Gemenge von nur wenig aktivem Pinen mit anderen, nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen. Von praktischer Bedeutung ist der Nachweis von Pinen bekanntlich besonders bei der Untersuchung von Citronenöl. Daß dieses Terpen neben  $\beta$ -Pinen,  $\beta$ -Phellandren und  $\gamma$ -Terpinen wirklich in reinen, unverfälschten Ölen vorkommt, wurde erneut von S c h i m m e l & C o. <sup>40)</sup> dargetan, was gegenüber den neueren Prüfungsvorschriften der amerikanischen Zollbehörde von Wichtigkeit ist (vgl. diese Z. **23**, 231 [1910]). Behandelt man Pinen in der Kälte mit trockenem

<sup>34)</sup> Berl. Berichte **42**, 4644 (1909).

<sup>35)</sup> Berl. Berichte **42**, 2424 (1909).

<sup>36)</sup> Liebigs Ann. **369**, 10 (1909).

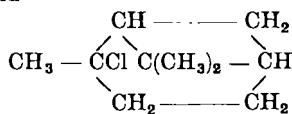
<sup>37)</sup> Berl. Berichte **42**, 4895 (1909).

<sup>38)</sup> Liebigs Ann. **368**, 1 (1909).

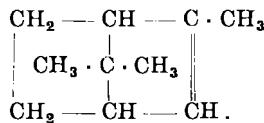
<sup>39)</sup> W a l l a c h - Festschrift S. 432.

<sup>40)</sup> Bericht Oktober 1909, 48.

HCl-Gas, so bilden sich neben dem wohlbekannten sogenannten Pinenchlorhydrat (das diesen Namen zu Unrecht trägt und richtiger Bornylchlorid heißt — Konradow zieht die Bezeichnung „Kindtischer Campher“ vor —; das eigentliche Pinenhydrochlorid



wurde unlängst von Wallach aus Nopinol dargestellt) flüssige Chloride. Aschan<sup>41)</sup>, der sich zuerst mit ihnen beschäftigte, fand neuerdings, daß das in diesen Chloriden früher von ihm nachgewiesene Terpen Pinolen in zwei sich gegen KMnO<sub>4</sub> verschiedenen verhaltenden Modifikationen vorkommt. Für das von ihm seinerzeit aus dem Pinolen dargestellte Isopinen gelangte Aschan auf Grund der Ergebnisse der Oxydation, die in letzter Instanz Apocamphersäure lieferte, zu der Formel



Perkin<sup>42)</sup>, dem die Wissenschaft eine Reihe von eleganten Synthesen von Terpenen und deren Abkömmlingen verdankt, bewirkte neuerdings die Synthese von aktivem Sylvestren, indem er die nach bekanntem Verfahren dargestellte, zur Gewinnung von Carvestren (= i-Sylvestren) dienende 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-3-carbonsäure mittels ihres Brucinsalzes in die optischen Komponenten spaltete und die rechtsdrehende Säure analogerweise in d-Dihydrocarvestrenol (= d- $\Delta^1$ -m-Menthanol-8), dieses in d-Sylvestrendichlorhydrat, F. 72°, überführte. Die gleiche Spaltung der 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-4-carbonsäure<sup>43)</sup> führte im weiteren Verlauf der Reaktion zu d- und 1-Terpineol.

Eine Reihe von ungesättigten Terpenderivaten mit offenem oder geschlossenem Kohlenstoffsystem führte Prileschajew<sup>44)</sup> durch Oxydation mit Benzoylhydroperoxyd C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COO.OH in Oxyde über. Je nach der Anzahl der doppelten Bindungen entstanden Mono- oder Dioxyde, in denen sich an jede Doppelbindung ein Sauerstoffatom äthylenoxydartig angelagert hatte. Bei der Hydratation gingen diese Oxyde teils in Glykole, teils in Erythrit oder Glycerinaldehyde über.

Den von Schimmel & Co. vor Jahren im Gingergrasöl aufgefundenen Dihydrocuminalkohol fand Elze<sup>45)</sup>, zusammen mit Nerol und  $\alpha$ -Terpineol, in einer esterreichen Fraktion des terpenfreien Bergamottöls. Augenscheinlich ist dem Autor die auch im J. prakt. Chem. [2] 71, 459 (1905) veröffentlichte Arbeit entgangen.

Borneol, das nach dem Verfahren von Hesse durch Oxydation von Bornyl-Mg-Chlorid dargestellt ist und weiterhin Campher liefert, ent-

hält nach Darmois<sup>46)</sup> nur Spuren von Isoborneol. Mit Bornylchlorid aus dem stark rechtsdrehenden Pinen des Aleppoföhrenöls gewann, gelang es Genanntem, durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther das Borneol zu zerlegen in viel d-Borneol und wenig 1-Isoborneol; umgekehrt ließ sich ein Borneolpräparat aus dem Chlorhydrat des Linkspinens auf dieselbe Weise trennen in 1-Borneol (überwiegend) + d-Isoborneol. Da beide Isomere Campher von derselben Drehungsrichtung liefern, so war hiermit ein Weg gegeben, aus d-Pinen ein Gemisch von d- mit 1-Campher und umgekehrt aus 1-Pinen ein solches von 1- mit d-Campher zu gewinnen. Den seltenen 1-Campher wies Whittlesey<sup>47)</sup> als Hauptbestandteil des Öls einer nordamerikanischen Artemisiaart nach.

Komppas Synthese der Apocamphersäure und Camphersäure (weiterhin auch des Camphers selbst) aus  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarsäure war bekanntlich von Blanck als nicht realisierbar bezeichnet worden. In zwei ausgedehnten Abhandlungen gibt nun der angegriffene Forscher die Einzelheiten seiner seinerzeit nur abgekürzt veröffentlichten Synthese bekannt<sup>48)</sup>, gegen die aber nunmehr Blanck und Thorpe<sup>49)</sup> den Einwand erheben, daß der beim Methylieren des Diketoapocamphersäureesters erhältene Körper, dem Komppa die Formel eines C-methylierten Esters beigelegt hatte, in Wirklichkeit der isomere O-methylierte Ester sei, da bei der Behandlung des Esters mit kalter wässriger Kalilauge die CH<sub>3</sub>-Gruppe unter Rückbildung der Diketosäure, ja sogar der Dimethylglutarsäure, abgespalten würde. Die bei der Diskussion der vorgetragenen Arbeit gestellte Frage, ob eine quantitative Bestimmung des abgespaltenen Methyls vorgenommen worden sei, wichen die Verff. anscheinend aus und behaupteten, daß sie im Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit der Verbindung die ursprüngliche Komppasche Reduktionsmethode (mit Na-Amalgam in alk. Lösung) nicht nachgearbeitet hätten. (Wäre der methylierte Ester tatsächlich am O-Atom methyliert, so müßte die CH<sub>3</sub>-Gruppe sich mit sauren Mitteln in bekannter Weise quantitativ entfernen lassen, und nur in diesem Fall wären die gegen die Komppasche Synthese erhobenen Einwände berechtigt. Möglicherweise liegt in dem von Blanck und Thorpe erhaltenen Körper ein Gemisch beider Isomeren vor.)

Für das Fenchon war vor einigen Jahren von Semmler eine neue Formel aufgestellt worden, die namentlich von Bouveault und seinen Mitarbeitern Blanck und Levallois gestützt wurde. Zu dieser Formel war Semmler hauptsächlich durch das von ihm untersuchte Verhalten des Fenchons gegen Na und gegen NaNH<sub>2</sub> geführt worden. Bei der Nachprüfung der Versuche fand Wallach<sup>50)</sup>, daß Fenchon gegen Na durchaus nicht so beständig war, wie es Semmler angenommen hatte; bei Behandlung mit Na in siedender Toluollösung wurden Fenchylalkohol und

<sup>41)</sup> Verh. Finn. Ges. d. Wiss. 51, 1 (1909).

<sup>42)</sup> Proc. Chem. Soc. 26, 97 (1910).

<sup>43)</sup> J. Chem. Soc. 93, 1871 (1908).

<sup>44)</sup> Berl. Berichte 42, 4811 (1909).

<sup>45)</sup> Chem.-Ztg. 34, 538 (1910).

<sup>46)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 150, 925 (1910).

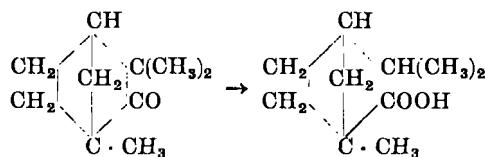
<sup>47)</sup> Wallach - Festschrift S. 668.

<sup>48)</sup> Liebigs Ann. 368, 110; 370, 209 (1909).

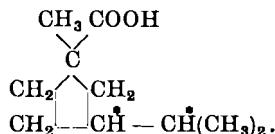
<sup>49)</sup> Proc. Chem. Soc. 26, 83 (1910).

<sup>50)</sup> Liebigs Ann. 369, 63 (1909).

Fenchopinakon, bei Gegenwart von Luft auch Säuren gebildet, von denen eine ein mit roter Farbe in Wasser sich lösendes Na-Salz lieferte. Wird Fenchon mit überschüssigem KOH im Rohr auf 220—240° erhitzt, so bildet sich durch glatte Spaltung des einen Kohlenstoffrings in guter Ausbeute (90%) das K-Salz einer schwerflüchtigen Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  vom F. 18°, die analog der aus Campher entstehenden Säure als Fencholsäure bezeichnet wurde. Sie fand sich auch unter den Einwirkungsprodukten von Na auf Fenchon und existiert wahrscheinlich in zwei isomeren Formen. Aus ihren Salzen wird sie durch überschüssige  $CO_2$  ausgetrieben. An ihren Abkömmlingen wurde ihre Identität mit Semmlers (aus Fenchon durch Aufspaltung mit  $NaNH_2$  erhaltene) Dihydrofencholensäure-b festgestellt. Das Na-Salz der Säure gab bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$ ; das Amid der Säure, nach Hoffmann mit Brom und Alkali behandelt, lieferte ein durch seine Beständigkeit und Wasserdampflöslichkeit auffallendes, schwachriechendes Isocyanat  $C_9H_{17}NCO$ , das sich möglicherweise zu präparativen Zwecken verwenden lassen wird. Bei weiterer Behandlung gab das Isocyanat den oben erwähnten Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$ , den auch Bouveault, vom Säureamid ausgehend, aus dem Harnstoff  $(C_9H_{17}NH)_2CO$  gewonnen hatte. Aus dem anscheinend nicht einheitlichen Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs wurde durch Umsetzen mit Na-Aacetat ein ungesättigtes Keton  $C_9H_{14}O$ , F. des Semicarbazons 149—150°, dargestellt. Die Oxydation der Fencholsäure mit  $KMnO_4$  führte zu einer Reihe von Lactonen  $C_{10}H_{16}O_2$  (wasserdampflöslich) und Oxylactonen (nichtflüchtig). Die glatte Bildung der Fencholsäure hält Wallach nicht für vereinbar mit seiner vor Jahren für das Fenchon aufgestellten Formel, und er schließt sich der Semmlerschen Auffassung über den Aufbau dieses Ketons an, bemerkt aber dazu, daß ihn hierzu andere Gründe als Semmler geführt haben. Der Übergang in Fencholsäure vollzieht sich in folgender einfacher Weise:



oder



Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  hydroxyliert sich eins oder beide „tertiären“  $H^*$ -Atome unter Bildung von (Oxy-)Lactonen. Isofenchon, analog mit KOH aufgespalten, gab eine durch mehrere Derivate charakterisierte Isofencholsäure vom F. 33°.

Die flüssigen Anteile des Carvoxims, die bei der Behandlung von d-Limonennitrosochlorid (beider Modifikationen) mit  $NaOCH_3$  resultieren, konnte nach Deubén<sup>51)</sup> mittels der Benzoylver-

bindung aufgespalten werden in Links-Carvoximbenzoat und das Benzoat eines neuen rechtsdrehenden,  $\beta$ -Carvoxim genannten Isomeren. Das neue Oxim schmolz bei 57—58°, das Benzoat bei 77°. In gleicher Weise wurde aus den Nitrosochloriden des 1-Limonens, neben d-Carvoxim, 1- $\beta$ -Carvoxim erhalten.

Eine in wissenschaftlicher wie technischer Beziehung gleich bedeutsame Arbeit: „Über die Synthese von Veilchenriechstoffen“ von Merling und Wrede<sup>52)</sup>, die in ihrem weiteren, einstweilen nur angekündigten Verlauf zur künstlichen Darstellung des Irons führte, legte den Zusammenhang dar zwischen der Stellung der Methylgruppen zur Aldehydgruppe der vier einzelnen Cyclocitale und den Geruchseigenschaften der aus den isomeren Aldehyden mit Aceton gewonnenen Kondensationsprodukte. Letztere zeigen nur dann den Charakter von Veilchenriechstoffen, wenn die CHO-Gruppe der Aldehyde der Methyl- oder der gem-Dimethylgruppe oder beiden zugleich benachbart ist, und zwar um so ausgeprägter, je mehr Methyle neben der Aldehydgruppe stehen. Steht die letztere mit keinem Methyl in o-Stellung, so entsteht durch Acetonkondensation auch kein veilchenartig riechender Körper. Über den Gang der sehr mühevollen Synthese des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Irons wird in der Arbeit fürs Erste die Gewinnung der einzelnen Cyclogeraniumsäuren und die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der entsprechenden sechs Oxydihydrocyclogeraniumsäuren erschöpfend mitgeteilt. Der von den Säuren zu den korrespondierenden Aldehyden führende Weg wurde schon früher (vgl. diese Z. 21, 1806 [1908]) veröffentlicht.

Die auf dem Gebiet der eigentlichen Terpene  $C_{10}H_{16}$  in allererster Linie durch die nunmehr über 25 Jahre umfassende erfolgreiche Tätigkeit Wallachs erzielte Klarheit und Übersicht fehlt so ziemlich in der Reihe der Sesquiterpene. Die Vorarbeiten zu einer Systematik dieser Körperklasse sind wohl schon unternommen, insbesondere haben Schreiner und Semmler Schritte in dieser Richtung getan. Ein i. J. 1897 von Tucholka im Öl der Bisabolmyrre aufgefundenes Sesquiterpen, Bisabolen, wurde unter dem Namen Limen als Bestandteil des Limettöls von Burgess und Page neu entdeckt. Derselbe Kohlenwasserstoff wurde von Schimmel & Co.<sup>53)</sup> als Bestandteil des Citronenöls und des Campheröls nachgewiesen; ein näherer Vergleich zeigte, daß die Sesquiterpene anderer Öle, wie des Bergamottöls, Opopanaxöls und des Öls von Piper Volkensii, auch das ganz neuerdings von Wallach und Grobe<sup>54)</sup> im Fichtennadelöl aufgefundene Sesquiterpen mit Bisabolen identisch sind. In dem Caryophyllen des Nelkenstiels sind nach den Untersuchungen Deubens<sup>55)</sup> mindestens 3 isomere, als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Caryophyllen unterschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten, mit deren Charakterisierung sich eine längere Arbeit des genannten Autors beschäftigt. Das Santalen wurde von Semmler<sup>56)</sup> erneut untersucht. Aus beiden

<sup>52)</sup> Liebigs Ann. 366, 119 (1909).

<sup>53)</sup> Bericht Oktober 1909, 24, 50.

<sup>54)</sup> Liebigs Ann. 368, 19 (1909).

<sup>55)</sup> Liebigs Ann. 369, 41 (1909).

<sup>56)</sup> Berl. Berichte 42, 445 (1909).

Formen des Sesquiterpens, dem tricyclischen  $\alpha$ - und dem bicyclischen  $\beta$ -Santalen, war bei der Anlagerung von HCl die Entstehung desselben Dihydrochlorids anzunehmen. Das in kalter methylalkoholischer Lösung dargestellte Dihydrochlorid war bei der Destillation unter 10 mm Druck nicht beständig, nur bei einem Druck von 0,55 mm ging es unzersetzt über. Bei der Reduktion mit Na-Alkohol entstand aus dem Dichlorhydrat ein Gemenge von Santalen, Di- und Tetrahydrosantalen, aus dem das letztere durch Behandlung mit Ozon isoliert wurde. Ein neues Sesquiterpen, Selinen, wiesen Schimmel & Co.<sup>57)</sup> als Bestandteil des Sellerieöls nach.

Bestimmte, leicht oxydable Verbindungen der aromatischen Reihe — Anethol, Safrol, Isosafrol, Eugenol, Coniferin u. a. — oxydieren Dr. Genheth<sup>58)</sup> & Co. in Dampfform oder in Lösung mittels der kurzweligen Strahlen des ultravioletten Lichts mit Luftsauerstoff. Die Ausbeute an Heliotropin wird zu 98% angegeben. Die indirekte Oxydationswirkung des Chlors benutzt Raschig<sup>59)</sup>, um aus anorganischen oder organischen Säureestern des o-Kresols über die Ester des o-Oxybenzaldehyds (Salicylaldehyds) hinweg durch Erhitzen mit trockenem Na-Aacetat Cumarin zu gewinnen. Dieser Synthese, der erhebliche praktische Bedeutung zukommen dürfte, sei eine von Anschütz<sup>60)</sup> herührende Cumarinsynthese von vorwiegend wissenschaftlichem Interesse gegenübergestellt, die von der Acetylsalicylsäure ausgeht. Das Chlorid dieser Säure wird mit Na-Malonsäureester, unter Abspaltung von Essigester, zu  $\beta$ -Oxy-cumarin- $\alpha$ -carbonsäureester kondensiert, der mit wässrigem KOH  $\beta$ -Oxycumarin liefert. Letzteres wird über die entsprechende Halogenverbindung zu Cumarin reduziert.

[A. 152.]

### Selen.

Von FRED KLEIN<sup>1)</sup>.

John Jacob Berzelius, der große schwedische Chemiker, entdeckte im Jahre 1817, zur Zeit als er für die Schwefelsäurefabriken zu Gripsholm (Schweden) als Sachverständiger zu Rate gezogen war, in den Bleikammern ein rotes Pulver, das er Selenium nannte. Der Name sollte die chemische Verwandtschaft zu dem früher entdeckten Tellurium (von tellus) andeuten, das zuerst von dem deutschen Chemiker Klaproth (ersten Dekan der Berliner Universität) im Jahre 1797 als Element erkannt wurde und seinen Namen erhalten hatte.

Beide Elemente sind von Berzelius vollständig erforscht worden, und es bedurfte nur der Hinzufügung weniger Daten über diese seltenen Elemente, weil Berzelius und seine Schüler uns alle wichtigen Einzelheiten, sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkt aus,

<sup>57)</sup> Bericht Oktober 1909, 96.

<sup>58)</sup> D. R. P. Anm. C. 16 797, 16 993, 17 093.

<sup>59)</sup> D. R. P. Anm. R. 27 756, 28 370; Franz. Pat. 401 845.

<sup>60)</sup> Liebigs Ann. 367, 202 (1909).

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten vor der Society of Chemical Industrie, Neu-York.

überliefert haben, so die Darstellung der Elemente aus den Mineralien, ihr chemisches und physikalisches Verhalten, die verschiedenen chemischen Verbindungen der beiden Körper usw.

Seither war Selen, dieser eigentümliche Körper, in der Welt der Chemiker wieder etwas in Vergessenheit geraten. Angesichts seiner wachsenden technischen Verwendung und seiner interessanten Eigenschaften erscheint es daher angebracht, das chemische Verhalten des Selens und seiner Verbindungen einmal einer Besprechung zu unterziehen.

Selen ist ein weit verbreitetes Element, da es als ständiger Begleiter des Schwefels auftritt, aus welchem Grunde es auch von den älteren und späteren Alchemisten, die seinen elementaren Charakter und seine Verschiedenheit in chemischer und physikalischer Hinsicht nicht kannten, als ein Derivat des Schwefels angesehen wurde.

Das Element findet sich gediegen in einem mexikanischen Mineral, genannt Riolit, das in den Culebras vorkommt, und als Sulfoselenid des Silbers, Bleis, Wismuts, Kupfers und Quecksilbers in den als Guanajuatit, Aquilarit, Onofrit bezeichneten Mineralien, die bei Santa Catarina, Provinz Santa Rosa (Mexico) gewonnen werden. In größeren Mengen wird es als selenige Säure in Verbindung mit Blei, Kupfer, Kobalt, Silber, Wismut, Quecksilber und Thallium in Cerro de Cachenta, Sierra de Umanga, Provinz la Rioja und Chile gefunden. Auch in den Vereinigten Staaten und Canada kommt Selen vor. Ebenso wird es gediegen, isomorph mit Schwefel, in allen Vulkanen verstreut über die ganze Erde gefunden, vor allem in dem Vulkan auf den Liparischen Inseln. Am wichtigsten aber sind die Pyrite, bei deren seit 1838 datierender Verarbeitung zu Schwefelsäure das Selen als Nebenprodukt abfällt. In gleicher Weise wurde es erhalten aus sizilianischem Schwefel, den die Engländer ausschließlich zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten. Den Anstoß zur Verarbeitung des Pyrits gab die von der Regierung zu Neapel 1838 auf Schwefelerz gelegte Steuer, die den Fabrikanten nahe legte, sich von Schwefel unabhängig zu machen. Die Steuer wurde allerdings bald zurückgezogen unter dem Druck der Noten und Kriegsschiffe, welche die Engländer nach Neapel geschickt hatten.

Die Pyrite finden sich, wie hinreichend bekannt, in ganz Europa. Die wichtigsten Mineralien der Selengruppe sind auf Seite 1505 wiedergegeben.

Das Selen wird in allen erwähnten Mineralien als wertloses Abfallprodukt angesehen, das, in der Hitze verflüchtigt, sich bekanntlich im Flugstaub des Glover und der Kammer als Rückstand ansammelt, zusammen mit Sb, Cu, Fe, Ag, Hg, Pb.

Selen wird aus dem Schlamm der Schwefelsäurekammern nach folgenden Methoden abgeschieden:

Berzelius behandelte den Rückstand mit Königswasser und Schwefelsäure, verdampfte zur Trockne, fällte die Schwermetalle (Pb usw. mit  $H_2S$ ), löste wieder auf und filtrierte vom Rückstande ab. Das Filtrat wurde mit KOH neutralisiert, wieder zur Trockne verdampft und der Destillation mit Ammoniumchlorid unterworfen.

Pettersson behandelte den Rückstand mit konz. Cyankaliumlösung (2 Teile auf 1 Teil Selen),