

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

**XXIV. Jahrgang.**

**Heft 46.**

**17. November 1911.**

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

Von F. ROCHUSSEN.

(Eingeg. 26.9. 1911.)

Hatte die deutsche chemische Industrie schon in den Vorjahren, in einer Zeit lebhafter Beunruhigung infolge der veränderten Zollpolitik verschiedener wichtiger Auslandsstaaten eine Steigerung ihres Reinertrages konstatieren können, so durfte erwartet werden, daß nach dem Wiedereintritt stabiler Verhältnisse die Erträge soweit sie als Dividende von Aktiengesellschaften bekannt werden, sich weiterhin in aufsteigender Linie bewegen würden. Für das abgelaufene Jahr 1910 sind denn auch

vielfach höhere Gewinne verteilt worden, die in einigen Fällen den Gewinn des Vorjahrs um ein Zehntel oder sogar mehr übertrafen. An dieser günstigen Entwicklung hat auch die Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe teilgenommen, wenn auch hierüber kein Zahlenmaterial vorliegt, da alle größeren Spezialunternehmen dieser Branche Privatunternehmen sind, und erst in den letzten Monaten eine Großfirma, H e i n e & C o. in Leipzig, sich mit einem Kapital von 4 Mill. Mark in eine Aktiengesellschaft umgewandelt hat. Einen Beleg aber für die vorteilhafte Weiterentwicklung der in Rede stehenden Industrie liefert nachfolgende Tabelle über den auswärtigen Handel in Rohstoffen und Erzeugnissen des Riechstoffgewerbes während des Jahres 1910 und des ersten Halbjahrs 1911.

T.-Nr.		1909				1910				1911 (Januar—Juni)	
		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
		dz	1000 M	dz	dz						
347 a.	Äther aller Art . . . . .			1 868	159						
347 b.	Kognaköl, Äther außer Schwefel und Essigäther . . . .	21	16	1 352	352	22	6	1 572	585	—	—
353 a.	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist . . . . .	318 884	21 284	12 423	832	282 823	24 692	14 027	1 403	113 987	6 839
353 b.	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl . . . . .	1 164	1 280	385	443	1 128*	1 241*	365	420	730	154
353 c.	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarinöl u. a. flüchtige Öle einschl. Menthol . . .	6 394	10 248	4 741	4 741	14 115	13 827	5 111	5 878	6 732	2 695
354.	Vanillin, Heliotropin, Cumarin	161	316	4 171	4 158	179	348	4 270	5 128	79	2 390
355.	Wohlriechende Fette, Salben usw. . . . .	838	631	7 216	722	943	712	9 857	1 232	424	5 306
356 a.	Kölnisches Wasser . . . . .			1 972	552			6 290	1 698		3 792
356 b.	Andere alkohol- oder ätherhaltige Riech- oder Schönheitsmittel, Toilettenessig .	501	353	10 199	3 060	454	308	13 427	4 028	226	7 191
356 c.	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund- oder Zahnwasser . . . . .			2 911	1 019			4 034	1 412		2 902
357.	Wohlriechende Wässer, nicht alkohol- oder ätherhaltig .	521	54	906	109	432	45	1 185	237	125	623
358.	Wohlriechende Puder, Schminken usw., nicht besonders genannt . . . . .	781	703	2 885	1 298	865	779	3 205	1 442	410	1 811

Man ersieht daraus, daß nicht allein die Ausfuhrmengen der Fertigfabrikate, sondern auch der Wert derselben zum Teil bedeutend gestiegen ist (letzterer beim Kölnischen Wasser wohl auch mit Rücksicht auf die höheren Spirituspreise). Bemerkenswert ist besonders die Steigerung der Ausfuhr

an Kölnischem Wasser auf über das Dreifache, die gegenwärtig noch anzuhalten scheint. Auffallend ist in der Statistik die Angabe zu den Einfuhrn\* der T.-Nr. 353b, daß 1910 aus C e y l o n 65 dz im Werte von 72 000 M eingeführt worden sind. Sollte hier nicht bei irgendeiner Zollstelle eine Verwechslung

von Citronenöl mit Citronellöl vorgekommen sein?

Von zollpolitischen oder zolltarifarischen Maßnahmen der einzelnen Länder sind für die Industrie der ätherischen Öle die nachstehend wiedergegebenen von Bedeutung.

**Deutsches Zollgebiet.** In der Berichtszeit traten die am 24./7. 1909 beschlossenen Zollerhöhungen der Sätze auf alkoholhaltige Präparate ein (durchschnittlich um 50 M pro Doppelzentner): 1. Ätherauszüge, Bayrum, Köln. Wasser, wohlriechender Essig und ebensolche Essenzen, Fiehnadel- und andere Coniferendestillate (falls alkoholhaltig), Haar- und Hautverschönerungsmittel, Seifenweingeist, Weingeist, Riechessenzen, Mund- und Zahnwässer; diese zahlen 400 M pro Doppelzentner; 2. Weinbeer-, Kognak-, Drusenöl, Arrak, Äther, Rum, Kognak zählen in Fässern 275 M, in anderen Behältnissen 350 M pro Doppelzentner; 3. Branntwein zahlt in Fässern: Liköre 350 M; anderer Branntwein 275 M, in anderen Behältnissen 350 M pro Doppelzentner.

Außer Terpineol, Safrol, Ceyloncitronellöl, künstl. Wintergrünöl ist auch Nerolin II (Yara-yara,  $\beta$ -Naphtholmethyläther) in Mengen von 10 g pro Doppelzentner Rohgewicht zur Vergällung von Speisefetten und -ölen zuglassen worden<sup>1)</sup>.

**Belgien.** Folgende Zollerhöhungen sind der Kammer vorgeschlagen worden<sup>2)</sup>: alkoholhaltige Parfümerien 25% v. W. (bisher 15%), sonstige Parfümerien dasselbe; parfümierte oder Toilettenseife 50 Fr. pro Doppelzentner (12%).

**Brasilien.** Bei der Revision des Zolltarifes wurde der Satz für ätherische Öle und Essenzen um 50% herabgesetzt; dadurch aber, daß die Zölle, statt vom Reingewicht, nunmehr vom Rohgewicht erhoben werden, wird der Vorteil so ziemlich wieder aufgehoben<sup>3)</sup>.

**Britisch-Südafrika.** Cumarin, zur Verarbeitung von Tabak bestimmt, zahlt 25% Zoll<sup>4)</sup>.

**Frankreich.** Über die Zollbehandlung einzelner Produkte, die nicht namentlich im Tariff aufgeführt sind, wurde folgendes bestimmt<sup>5)</sup>: Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester, Benzylbenzoat, Geraniol, Linalool, Jonon, Rhodinol (Citronellol), Terpineol zahlen nur den Zoll; die Verbrauchssteuer zahlen außerdem Heliotropin und künstlicher Moschus, nicht aber rohes Piperonal; die Vergällungssteuer außerdem gereinigtes Piperonal. (Welchen Unterschied macht die Zollbehörde zwischen Heliotropin und Piperonal?)

Flüchtige Öle mit mehr als 6% Alkoholgehalt unterliegen, wie die gewöhnlichen Branntweine, je nach dem durch das Alkoholometer ermittelten Gehalt an Alkohol der inneren Steuer; solche Öle, die 6% oder weniger Alkohol enthalten, können bei genügendem Nachweis zum Gewerbebetriebe frei verwendet werden.

**Französische Somaliküste.** Nachstehende Verbrauchsabgaben werden erhoben<sup>6)</sup>:

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 490 (1911).

<sup>2)</sup> Perfum. & Ess. Oil Rec. **1**, 97 (1910).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 771 (1910).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 447 (1911).

<sup>5)</sup> Chem. Industr. **33**, 611 (1910).

<sup>6)</sup> Nachr. f. Handel u. Industr. 1911, Nr. 97, 11.

Wermut-, Anis- und Sternanisöl 20 Fr. pro Liter; konz. Essenzen oder Auszüge von Anis, Sternanis, Chartreuse, Jasmin, Rum, Kognak, überhaupt alle konz. Essenzen und Auszüge zur Herstellung von Spirituosen 40 Fr. pro Liter.

**Italien** erhöhte den Zoll für alkoholhaltige Flüssigkeiten, z. B. für Parfümerien mit Alkoholgrundlage, auf 115 L Gold pro Doppelzentner<sup>7)</sup>.

**Japan.** Außer den im vorigen Berichte auf S. 1498 mitgeteilten Sätzen des am 17./7. 1911 in Kraft getretenen Tarifes ist unter Nr. 222 nachzuzeigen: Zahnpulver und -wässer, Toilettepuder u. a. n. b. genannte wohlriechende Zubereitungen: 50% vom Werte.

**Niederlande.** Über den in der II. Kammer zur Beratung stehenden Zolltarifentwurf liegen einander zum Teil widersprechende Angaben vor<sup>8)</sup>. Der Entwurf unterscheidet angeblich zwischen Rohstoffen, die frei bleiben sollen, Halbfabrikaten, die je nach der Beschaffenheit 3–6% zahlen sollen, und bearbeiteten Fabrikaten, die aber vor ihrer Liegebrauchnahme noch einer weiteren Bearbeitung unterworfen werden müssen: im allgemeinen 10%. Für die Riechstoffindustrie sind folgende Änderungen bedeutsam: Künstliche Riechstoffe 150 fl. pro Doppelzentner (bisher 5% vom Werte), Pomade, Schnitten in Behältern von unter 0,5 kg 100 bzw. 300 fl. pro Doppelzentner (5%), Seife 2, 4, 15, 100 fl. pro Doppelzentner (1, 2, 4 fl.), flüchtige Öle und wohlriechende Fette, in Packungen von unter 0,5 kg 100 fl. pro Doppelzentner, Fiehnadel-, Cajeput-, Campheröl 0,70 fl. (0,55 fl. oder 5%, je nach Verpackung) pro Doppelzentner, Pfefferminzöl 15 bzw. 100 fl. pro Doppelzentner (15%). Zolltarifentscheidungen: Acetophenon, ein als Schlafmittel und als Riechstoff verwendeter Stoff, nach Orangenblüten riechend, zahlt als Riech- und Parfümerieware 5% v. W.<sup>9)</sup>. Kamillenöl: 0,55 fl. pro Doppelzentner<sup>10)</sup>. Campher in Stückchen, in größerer Packung: zollfrei<sup>11)</sup>.

Spirituosen, d. h. die unvermischten, durch Destillation gewonnenen alkoholhaltigen Flüssigkeiten, ferner Liköre, Bittere und ähnliche Getränke, außerdem Riechwässer, Firnisse und alle anderen mit Alkohol hergestellten, nicht zu den Getränken gehörenden Flüssigkeiten, zahlen, soweit sie im Hektoliter bei 15° 5 l Alkohol enthalten und nicht zu den in Art. 1 Abs. 2 des Gesetzes vom 6./4. 1877 gehörigen, pro Hektoliter 50%igen Alkohols (15°), auf welche Stärke der Alkoholgehalt umzurechnen ist, 3,50 fl. Zoll, außerdem die innere Alkoholsteuer<sup>12)</sup>.

**Ostindien.** Bei der Einfuhr von wohlriechendem Branntwein und weingeisthaltigen Toilettezubereitungen ist zollamtlich zwischen beiden zu unterscheiden. Als wohlriechender Branntwein ist ein Gemisch anzusehen, das nur Weingeist, Wasser und flüchtiges Öl oder Essenzen enthält, ev. mit etwas Ammonium (?), oder Farbstoff versetzt. Der Zollsatz ist unabhängig von der Alkoholstärke . . .

<sup>7)</sup> Nachr. f. Handel u. Industr. 1910, Nr. 133, 8.

<sup>8)</sup> Chem. Industr. **34**, 415 (1911); Perf. & Ess. Oil Rec. **2**, 164 (1911); diese Z. **24**, 833 u. 884 (1911).

<sup>9)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 104, 8.

<sup>10)</sup> Diese Z. **24**, 164 (1911).

<sup>11)</sup> Diese Z. **24**, 1469 (1911).

<sup>12)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 94, 8.

13 Rupien pro Imperialgallone. Bei Toilettezubereitungen kann die Zollbehörde dem Einführer die Erlaubnis erteilen, an Stelle der Zahlung von 13 Rupien die Ware untersuchen zu lassen. In solchen Fällen werden die Zubereitungen zum Satz von 9 Rp. 6 A. pro Proofgallon zugelassen, doch nur, wenn dieser Satz nicht niedriger ist, als 5% vom Werte, anderenfalls findet dieser Satz Anwendung<sup>13).</sup>

Per u. Folgende neue Sätze traten in Kraft<sup>14)</sup>: Campher 1,20 M., Copivaibalsam 2,00 M., konz. Veilchenessenz 160 M., Rosenessenz 96 M., alles pro Kilogramm.

Rumäniens. Seife, parfümiert oder nicht parfümiert, die als Toilettenseife verwendet wird, zahlt nach Art. 144 des Tarifes 100 Lei pro Doppelzentner<sup>15).</sup>

Rußland. Vorgeschlagen wurde eine Ermäßigung für Rohstoffe der Parfümerieindustrie von 12 auf 8 Rbl. pro Pud<sup>16).</sup> Sonst ist von der angeblich bevorstehenden Tarifrevision nichts bekannt geworden.

Schweden. Der neue, am 1./12. 1911 in Kraft tretende Tarif sieht folgende Sätze vor<sup>17):</sup>

Tarif-Nr.	Kronen pro kg
1141 Flüchtige pflanzliche Öle, nicht besonders genannt, das Gewicht der Behälter eingerechnet, im Behältern von 3 kg Rohgewicht oder mehr . . . . .	2,00
1142 In Behältern von geringerem Rohgewicht . . . . .	3,00
Anm. Als flüchtige pflanzliche Öle sind auch solehe künstliche von der gleichen Zusammensetzung wie die entsprechenden natürlichen Öle zu verzollen.	
1143 Bittermandelöl, auch künstl. einschl. d. Gewichts d. Behälter . . . . .	0,40
1144 Nitrobenzol einschl. d. Gewichts d. Behälter . . . . .	0,10
1145 Campher, roh oder gereinigt, auch künstlich . . . . .	frei
1146 Terpineol, Safrol, Menthol, einschl. Gew. des Behälters. . . . .	0,50
1147 Heliotropin, Cumarin, Moschus und andere in der Ricchmittelfabrikation verwendete wohlriechende natürliche oder künstliche Stoffe, nicht besonders genannt und nicht zu den pflanzlichen flüchtigen Ölen gehörend, das Gewicht der unmittelbaren Umhüllung einschl. in Packg. v. 3 kg oder mehr. . . . .	2,00
1148 in Packungen von geringerem Gewicht . . . . .	3,00
1149 Rosen-, Orangenblütewasser. . . . .	0,10
1150 Riech- oder Toilettenwässer, äther- oder alkoholhaltige, darunter Haartinkturen aller Art, das Gew. aller Behälter einger. . . . .	3,00
1151 Puder, Schminken, Zahnpulver, Pasten . . . . .	1,00
1152 Pomaden einschl. des Gew. der Behälter im Gewicht von 3 kg und mehr . . . . .	0,35

<sup>13)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 84, 7.

<sup>14)</sup> Diese Z. 23, 2258 (1910).

<sup>15)</sup> Diese Z. 24, 1469 (1911).

<sup>16)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 37, 6.

<sup>17)</sup> Deutsches Handelsarchiv, Heft Januar 1911, 85.

Tarif-Nr.	Kronen pro kg
1153 unter 3 kg . . . . .	1,00
1154 Riech- oder Schönheitsmittel, fest oder flüssig, nicht zu einer anderen Gruppe gehörend, wie Riechmittelbriefe oder -tüten, alkoholfreies Mundwasser, einschließlich Gew. d. Behältnisse. . . . .	3,00
1155 Äther aller Art, für sich oder zusammengesetzt, auch in Alkohol gelöst, nicht bes. genannt, einschl. d. Gew. d. Behälter . . . . .	2,50

Uruguay. Jeder Behälter mit Orangenblütewasser zahlt 2 Cents innere Steuer<sup>18).</sup>

Vereinigte Staaten. Nach fast zwei Jahre verschleppten Verhandlungen ist in letzter Instanz, dem Antrag der Einführer entsprechend, entschieden worden, daß Orangenöl zu dem Satz von 25% v. W. eingeführt werden kann. Die Regierung, die unter allen Umständen, wohl zum Schutze der gar nicht lebensfähigen californischen Orangenölpressereien, den höheren Satz von 1 Doll. pro Pfund durchsetzen wollte, hat mit dieser rechtskräftigen Entscheidung eine Niederlage erlitten<sup>19).</sup> Künstlicher Moschus zahlt nach einer Oberentscheidung<sup>20)</sup> 55 cts. pro Pfund, als Produkt mit Alkoholbasis, nicht (wie die Einführer wollten) 35 cts. als medizinisches Präparat. Thymol, bisher als Präparat mit Alkoholbasis mit obigem Zollsatz belegt, zahlt neuerdings, da erweislich ohne Alkohol hergestellt, 25% v. W.<sup>21).</sup>

Eine Tarifreform soll bevorstehen in Chile<sup>21)</sup> und in Spanien<sup>22).</sup>

Von den wichtigeren ätherischen Ölen haben im Berichtsabschnitt besonders Terpentinöl, Pfefferminzöl und die Öle der Citrusarten wesentliche Preiserhöhungen erfahren. Ersteres Öl hat zum ersten Male seit dem amerikanischen Bürgerkrieg die „Dollargrenze“ wieder überschritten, und der höchste Stand wurde Ende März mit der Notierung von 1,07 Doll. pro Gallone erreicht. Seitdem ist der Preis wieder gewichen, ist aber immer noch rechtlich hoch. Neue Quellen scheinen mit der Zeit in Texas und Mexiko erschlossen zu werden, nachdem der Not gehorend, die amerikanischen Terpentinproduzenten mehr und mehr sich von der bisherigen Raubbaumethode des Baumanzapfens („Boxing“) losgesagt und sich der schonenderen, wenn auch kostspieligeren Behandlung der Bäume nach dem französischen Verfahren („cup-and-gutter system“) zugewandt haben. Der längeren Lebensdauer der Bäume steht bei der neuen Methode die vermehrte Handarbeit, vor allem aber die dazu erforderliche höhere Kapitalanlage gegenüber, die für die zur Balsamgewinnung benötigten Beeher und Rinnen, im Verein mit den allgemein gestiegenen Materialpreisen und Löhnen die ungewöhnliche Höhe des Ölpreises zum Teil erklärt. Die Hause in Pfefferminzöl und demgemäß auch in Menthol ist, wie auch für die Preissteigerung der Citrusöle, in der Hauptsache auf die durch sehr ungünstige Witterungsverhältnisse verursachte ge-

<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. 35, 858 (1911).

<sup>19)</sup> Americ. Perfumer 6, 112 (1911); d.Z. 24, 452.

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. 35, 501 (1911).

<sup>21)</sup> Ebenda 34, 1163 (1910).

<sup>22)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 88, 10.

ringe Ernte an Rohmaterial zurückzuführen. Bei den Citrusölen kommt hinzu, daß die Produzenten, durch die Gewinne der letzten Jahre klug geworden, nicht mehr, wie früher, zu billigen Preisen ihr Öl losschlagen, sondern mit ihrer Ware sehr zurückhalten.

Die Produktions- und Marktverhältnisse des Camphers haben sich gegen das Vorjahr nicht wesentlich geändert; es herrschen im ganzen noch die niedrigen Preise wie zuvor, und man hört daher wenig von der Anlage neuer Kulturen, wiewohl in einzelnen Gebieten, wie Deutsch-Ostafrika und der Union, eifrig Campherbäume gezüchtet und versuchsweise auf Campher verarbeitet werden. Japan, das Hauptproduktionsland, ist mit der Bekanntgabe statistischen Materials über die Camphergewinnung neuerdings außerordentlich zurückhaltend; im Finanzwirtschaftlichen Jahrbuch des Ministeriums für 1910 finden sich nur nachstehende spärliche Angaben:

Einnahmen des staatlichen Campheronopols:

Finanzjahr: 1903/04	Yen	273 513
" 1904/05	"	712 609
" 1905/06	"	743 579
" 1906/07	"	1 163 826
" 1907/08	"	898 165
" 1908/09	"	221 714
" 1909/10	"	1 050*
" 1910/11	"	77 267*

\*) Geschätzt.

Wert des ausgeführten Camphers:

Jahr: 1903	Yen	3 537 844
" 1904	"	3 168 197
" 1905	"	2 566 233
" 1906	"	3 632 785
" 1907	"	5 026 858
" 1908	"	2 063 410
" 1909	"	3 469 398

Die Ausfuhr an Campher von Formosa betrug 1910 nach einem englischen Konsulsbericht<sup>23)</sup> 6 486 272 englische Pfund i. W. von 404 112 Pfund Sterling.

Wie begreiflich, halten die Japaner den Preis absichtlich niedrig, um den Wettbewerb des synthetischen Produktes auszuschalten, und begnügen sich lieber mit einem minimalen Gewinn aus dem Monopol. Ganz neuerdings verlautet, daß auf Formosa weite Bezirke mit wertvollen Campherwäldern sich den Japanern unterworfen haben. Der chinesische Campher verschwindet mehr und mehr vom Weltmarkt. Nach englischen Konsulsberichten<sup>24)</sup> war eine Ausfuhr der einzelnen Häfen wie folgt:

F u t s c h a u :

Campher:	1908	1909	1910
Menge (cwt.) . . . . .	9 644	4 686	1 165
Wert (Pfd. Sterl.) . . .	69 302	33 096	8 090

K i u k i a n g :

Campher:	3 875	2 932	3 162
Menge (cwt.) . . . . .	33 136	24 486	27 302

<sup>23)</sup> Diplomatic and Consular Reports, Nr. 4769.  
<sup>24)</sup> Diplomatic and Consular Reports, Nr. 4588, 4717, 4723.

Campheröl:	1908	1909	1910
Menge (cwt.) . . . . .	3 705	2 924	3 555
Wert (Pfd. Sterl.) . . .	11 722	9 034	8 243

Über den synthetischen Campher liegen naturgemäß wenig Nachrichten vor; die erforderliche Tätigkeit hat erheblich nachgelassen. Immerhin hat sich in den letzten Monaten ein neues Unternehmen gebildet, die Rheinische Campherges. m. b. H. in Düsseldorf (Kapital 600 000 M.), der die mehrere Campherverfahren besitzende Firma Dr. Schmitz & Co. nahesteht.

Ist somit durch die Preispolitik der japanischen Monopolverwaltung das Erzeugnis erfolgreicher, vornehmlich deutscher Forschertätigkeit vorläufig fast vom Markte verdrängt, so dürfte ein anderes wichtiges chemisch-technisches Problem, das der Gewinnung von synthetischem Kautschuk, das in den letzten Jahren in den Vordergrund des Interesses getreten ist, für mehrere relativ billige Produkte der Industrie der ätherischen Öle anscheinend eine vorteilhafte Absatzgelegenheit erschließen. Von Stadt und Kreis<sup>25)</sup> wurde die wichtige Beobachtung gemacht, daß beim Durchleiten der Dämpfe von erhitztem Limonen oder Dipenten durch einen luftverdünnten Raum (20—30 mm Hg-Druck) sich in reichlicher Ausbeute Isopren, neben geringen Mengen Trimethyläthylens, bildet. Beide Terpene sind sozusagen Nebenbestandteile der wertvollen Öle Kümmelöl, Pomeranzenöl und anderer Destillate und fallen bei der Darstellung der entsprechenden terpenfreien Öle in ziemlichen Mengen ab, immerhin sind sie zwar beide nicht Massenartikel, wie z. B. Terpentinöl bzw. Pinen; indessen finden sich in manchen billigen Destillaten, wie Kienöl, den Abfallterpenen der Campheraufbereitung u. a. nicht unbedeutende Mengen Dipenten. Auch wird sich mit der Zeit fraglos ein glatter Weg ergeben, um vom relativ wertlosen Pinen glatt zum Limonen oder Dipenten zu gelangen, wenn das Verfahren der beiden genannten Autoren sich auch in großem Maßstabe als durchführbar erweist. Vom Pinen selbst bzw. vom Terpentinöl geht Harrys<sup>26)</sup> aus, der (in Gemeinschaft mit Gottlob) die Dämpfe des Öles über erhitzte Metalldrähte leitet; diesem Zwecke dient eine nach Art der Tantallampe gewickelte „Isoprenlampe“, die sich unterhalb eines auf 50° gehaltenen Rückflußkühlers befindet. Aus Pinen wurden allerdings nur etwa 1% Isopren erzielt, aus käuflichem Carven, je nach dem Gehalt an Limonen, 30—50%. Mit der Darstellung von Isopren aus Pinen befaßt sich auch ein sonst noch nicht bekannt gewordenes Patent von Silberrad<sup>27)</sup>.

Über die antiseptische Wirkung der hauptsächlichen ätherischen Öle berichtet vergleichend Martindale<sup>28)</sup>. Als Normalwert für die antiseptische Kraft nimmt er die des Phenols an und bestimmt den Wirkungswert der Öle durch den sog. Carboloeffizienten, das Verhältnis a/b, in dem a bedeutet den Prozentgehalt des schwächsten,

<sup>25)</sup> Berl. Berichte 44, 2212 (1911); Franz. Pat. 425 885 der Bad. Anilin- u. Sodaefabrik.

<sup>26)</sup> Liebigs Ann. 383, 228 (1911).

<sup>27)</sup> D. R. P. 240 074.

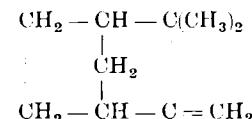
<sup>28)</sup> Perfum. & Essent. Oil Rec. 1, 266 (1910).

auf ein bestimmtes Bakterium eben noch tödlich wirkenden Phenollösung, b den Gehalt der ebenso wirkenden Lösung des untersuchten Öles, unter sonst gleichen Bedingungen. Als Testobjekte wählte Vf. Bact. typhi und B. coli; um jedoch zu einem allgemeinen Urteil zu gelangen, hätte der Kreis der untersuchten Mikroben weiter gezogen, insbesondere hätten Fäulnis- und Eitererreger geprüft werden müssen. Die Vergleichung der Öle ergab, daß Origanumöl, sowie deren Phenole Carvacrol und Thymol mit den Koeffizienten 25,8, 25,3 und 21,8 (durchschnittlich) hinsichtlich ihrer Wirkung an der Spitze stehen. Von den sonstigen Ergebnissen der Arbeit, auf die für Einzelheiten nur verwiesen werden kann, sei erwähnt, daß die zuerst von Hall i. J. 1904 ausgesprochene Ansicht, im Eucalyptusöl sei der Cineolgehalt für die antiseptische Wirkung von minderer Bedeutung als die sonstigen Bestandteile, bestätigt zu werden scheint. Brownseombe<sup>29)</sup> geht sogar einen Schritt weiter und fordert, da er die antiseptische Kraft des Öles in erster Linie für die therapeutische Verwendung für maßgebend hält, die Ausschließung der cineolreichen Öle vom Arzneigebrauch, oder wenigstens die Zulassung der anderen (phellandrenhaltigen) Öle, eine Forderung, die von Schimmel & Co.<sup>30)</sup> unter Hinweis auf die expektorierende und anthelmintische Wirkung des Cineols, von anderen Gründen abgesehen, widersprechen. Milke<sup>31)</sup> empfiehlt Einreibungen des ganzen Körpers mit reinem Eucalyptusöl zur Verhütung und zur Behandlung des Scharlachs, und zwar an vier aufeinander folgenden Tagen, neben einer häufigen Desinfektion der Rachenenschleimhaut mit 10%igem Carböl. Hier dürfte noch zu untersuchen sein, ob die günstige Wirkung des Öles auf die antibakteriellen Eigenschaften oder auf die hautreizende Wirkung des auch als Rubefaciens gesetzten Öles zurückzuführen ist. Gegen den angeblich hohen bakteriellen Wert des Thymols (wie ihn auch oben Martindale fand) richtet sich eine Arbeit von E. W. Schmidt<sup>32)</sup>, soweit höhere Temperaturen (25 bis 30°, Körpertemperatur) in Betracht kommen. Eine Fäulnis von Fibrin oder Hühnereiweiß, selbst bei Gegenwart eines spaltenden Fermentes, wurde durch Thymol nicht verhindert. Da nach Schmidt im Darm ähnliche Verhältnisse obwalten, so ist dies für die Beurteilung der Thymolwirkung zur innerlichen Desinfektion nicht ohne Bedeutung. Die toxischen Wirkungen des Camphers beleuchten zwei Fälle, in denen einmal ein Heizer „zur Bekämpfung seines Hustens“ eine alkoholische Lösung von etwa 5 g Campher nahm<sup>33)</sup>, während der andere Fall ein 16monatiges Kind betraf<sup>34)</sup>, das durch Zufall etwa 15 g des 20%igen Ol. camphoratum der britischen Pharm. eingenommen hatte. Beide Fälle boten im ganzen dasselbe Bild der Wir-

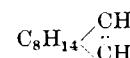
kung auf die Nervenzentren, starke psychische Erregung, Beschleunigung von Atmung und Puls, Krämpfe usw. Das Kind starb trotz Behandlung nach 16 Stunden im Kollaps, der Heizer genas, allerdings nach einem Rückfall am zehnten Tage. Einen gutartigen Ausgang nahm eine Vergiftung mit Eucalyptusöl<sup>35)</sup>, von dem ein sechsjähriger Knabe etwa einen Teelöffel voll zu sich nahm. Vier Stunden nachher stellten sich Erbrechen, Durchfall und Betäubung ein. Der Fall wurde wie eine Opiumvergiftung behandelt und führte zur Heilung. Der Atem roch noch nach drei Tagen nach dem Öl; die Nieren erlitten keine Schädigung.

Ehe im folgenden die Arbeiten, die in der Zeit vom Juni 1910 bis August 1911 die wissenschaftliche Erforschung der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile betreffen, abgehandelt werden, sei darauf aufmerksam gemacht, daß über die für die Praxis wichtigen Arbeiten in dieser Z. laufend berichtet wurde in den Referatenteilen der Hefte 19, 23, 28, 32, 41—43, 45, 49 des vorigen und in den Heften 2, 4, 16, 27, 32 des laufenden Jahr- ganges.

Während bei den natürlich vorkommenden Terpenen fast durchgehends die chemische Konstitution als festgestellt und allgemein anerkannt gelten kann, herrscht auf dem Gebiete des Camphens noch wenig Klarheit in dieser Beziehung. Von Semmler<sup>36)</sup> sind vor wenigen Jahren gewichtige Gründe geltend gemacht worden, welche ihn veranlaßten, dem Camphen die zuerst von Wagner aufgestellte semicyclische Formel



zuzuschreiben. Immerhin war aber nicht recht einzuschauen, wie bei der Oxydation eines solchen semicyclischen Terpens eine Säure mit der gleichen Zahl von C-Atomen, die Camphencamphersäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  entstehen kann. Mit der Frage der Entstehung dieser von ihm Camphensäure genannten Säure befaßte sich eingehend Aschan<sup>37)</sup>. Bei der Pernanganatoxydation des Camphens entsteht jene Säure als Hauptprodukt (70—80%) neben Camphenylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14} : \text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , und zwar direkt, nicht erst, wie von Wagner angenommen war, aus letztergenannter Säure. Ein semicyclisches Camphen kann nach Aschan's Annahme der Camphensäure nicht zugrunde liegen, möglicherweise ist ein äthylenartig gebautes Camphen



der Ausgangskörper, in dem sich das semicyclische Terpen umgelagert hat; doch will sich Aschan hierüber und über die Frage der Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit des Camphens einstweilen nicht weiter auslassen. Daß eine Umlagerung, unter Bildung beider Säuren aus der Äthylenform möglich ist, sieht Aschan deshalb als wahr-

<sup>29)</sup> Chemist & Druggist **76**, 669 (1910).

<sup>30)</sup> Bericht April 1911, 48.

<sup>31)</sup> Monatsh. f. pr. Dermatolog. **50**, Nr. 5; nach Pharm. Zentralhalle **51**, 976 (1910).

<sup>32)</sup> Z. f. physiol. Chem. **67**, 412; nach Therap. Mtsh. **24**, 667 (1910).

<sup>33)</sup> Neumann, Therap. Mtsh. **24**, 325 (1910).

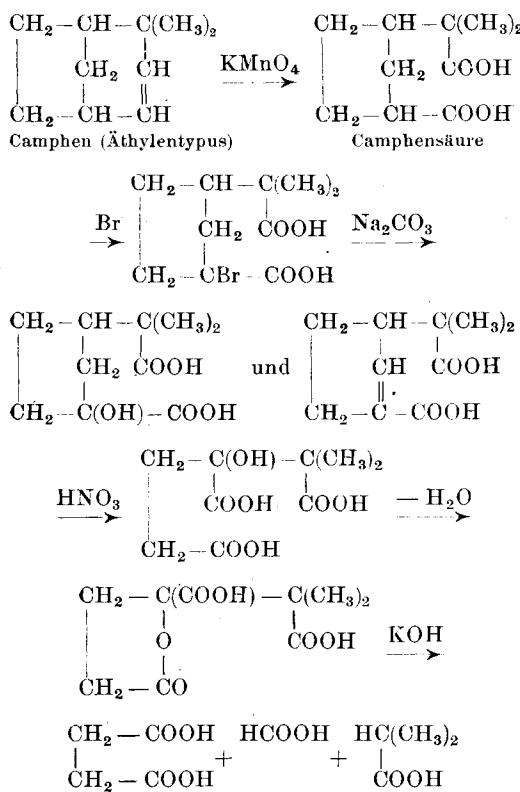
<sup>34)</sup> Barker, Brit. Med. J. v. 16./4. 1910; nach Therap. Mtsh. **24**, 326 (1910).

<sup>35)</sup> Foggié, Münch. med. Wochenschr. 1911, 1031; nach Pharm. Zentralhalle **52**, 588 (1911).

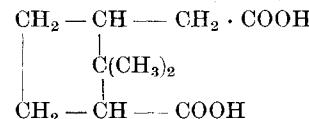
<sup>36)</sup> Vgl. diese Z. **22**, 689 (1909).

<sup>37)</sup> Liebigs Ann. **374**, 336 (1910).

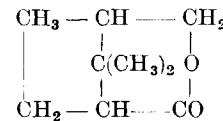
scheinlich an, weil ein analoger Fall bei der Bildung von  $\beta$ -Fenchocarbonsäure aus Carbofenchonon nach Wallach beim Erwärmen mit verd. Natronlauge vorliegt. Aus seinem experimentellen Material zieht A s c h a n hinsichtlich des Baues der Camphensäure folgende Schlüsse: Die Säure ist eine gesättigte monocyclische Dicarbonsäure; da sie kein Anhydrid liefert, ist sie kein Bernstein- oder Glutaräuredederivat. Bei der Destillation des Kalksalzes tritt kein cyclisches Keton auf, was anscheinend gegen das Vorliegen einer substituierten Adipinsäure oder Pimelinsäure spricht, wenn auch Ausnahmefälle von dieser Regel bekannt sind. Wie die Camphersäure, so läßt sich die Camphensäure in Isomere umlagern. Soweit bisher bekannt, findet ein solcher Eingriff in nächster Nähe des Carboxyls an einem Ringkohlenstoffatom statt, woraus gefolgert werden kann, daß wenigstens eine Carboxylgruppe direkt mit dem Ring verbunden ist. Mit Brom entsteht aus der Säure nur ein Monobromderivat, somit ist nur ein H-Atom in  $\alpha$ -Stellung zu den COOH-Gruppen. Die bromierte Säure gibt mit Soda sowohl eine ungesättigte Dicarbonsäure, F. 155°, wie auch eine Oxysäure, F. 152°, deren OH-Gruppe nicht in  $\gamma$ -Stellung zu einer der COOH-Gruppen steht. Von starker Salpetersäure wird die ungesättigte Säure in das bei 254° schmelzende Lacton einer Oxytricarbonsäure übergeführt, das mit Kali geschmolzen ein Gemisch von Isobuttersäure und Bernsteinsäure liefert. Für alle diese Übergänge werden unter Vorbehalt, falls Umlagerungen nicht eintreten, nachstehende Formeln dargestellt:



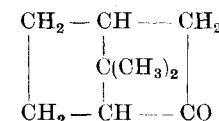
Daß der Camphensäure nicht die ihr von W a g n e r zuerteilte Formel



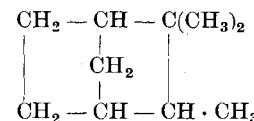
zukommt, bewies K o m p a <sup>38)</sup> durch die Synthese dieser von ihm Homoapocamphersäure benannten Säure, die er aus dem Lacton Apocampholid



(aus Apocamphersäureanhydrid mit Natrium und Alkohol) durch Anlagerung von KCN und Verseifung der entstandenen Nitrilsäure erhielt. Diese Säure war vor Jahren von G i l l e s und R e n w i c k unter dem Namen Pinophansäure beschrieben worden. Es wurde versucht, aus der Homoapocamphersäure nach bekannter Methode zum Keton Fenchocamphor = Apocampher zu gelangen; ob das in geringer Menge tatsächlich gebildete Keton identisch mit Fenchocamphor



war, konnte aber nicht entschieden werden. Eine weitere Abhandlung von A s c h a n <sup>39)</sup>, auf die nur hingewiesen werden kann, bringt Mitteilungen über die Überführung der cis-Camphensäure, F. 135,5 bis 136,5° in die entsprechende trans-Säure d- + l-Isocamphensäure genannt, F. der inaktiven Form 122—123°. Bei der Destillation unter gew. Druck entsteht unter Zersetzung aus der cis-Säure eine flüchtige ölige Säure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp. 6 133°, und eine nichtflüchtige feste Säure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 134°. Während A s c h a n die Frage nach der Einheitlichkeit des Camphens vorläufig aus der Erörterung ausscheidet, untersuchte L i p p <sup>40)</sup>, ob der aus Camphen durch katalytische Reduktion darstellbare gesättigte Kohlenwasserstoff, den er asymmetrisches Isocamphan nennt, von der Formel



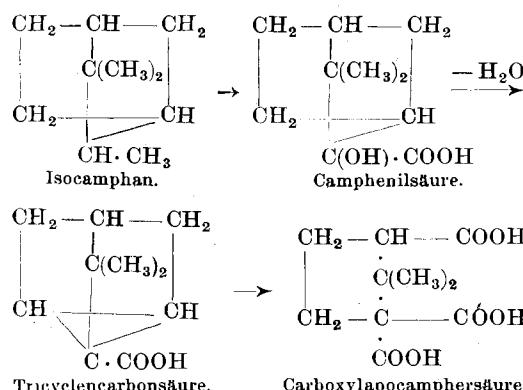
einheitlich ist, und fand, daß Camphen aus Pinenhydrochlorid teils ein flüssiges, bei 160—162° siedendes, rechtsdrehendes Isocamphan lieferte, überwiegend aber in ein festes, nach mehrfacher Reinigung bei 61,5—63° schmelzendes Isocamphan überging. Den flüssigen Kohlenwasserstoff sieht L i p p als Reduktionsprodukt des A s c h a n schen Pinolens an, der das technische Camphen angeblich begleitet. Inaktives Camphen lieferte inaktives festes Isocamphan, 1-Camphen d-Isocamphan, F. gegen 63°. Die physikalischen Eigenschaften des festen Isocamphans deuten auf das Vorliegen einer ge-

<sup>38)</sup> Berl. Berichte 44, 1536 (1911).

<sup>39)</sup> Liebigs Ann. 383, 52 (1911).

<sup>40)</sup> Liebigs Ann. 382, 265 (1911).

sättigten bicyclischen Verbindung. Mit HJ konnte keine weitere Reduktion des Moleküls erzielt werden. Die Oxydation mit Permanganat führte zu einem Gemisch der beiden Camphenilansäuren, womit bewiesen war, daß im Isocamphan und im Camphen das gleiche Kohlenstoffskellett vorhanden ist. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Ergebnisse der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ , wobei die als Oxydationsprodukte des Camphens bekannten Verbindungen: Camphenilnitrit, Camphenitrosit und Camphenilon, andererseits aber auch Carboxylapocamphersäure und Isocamphoronsäure erhalten wurden. Nach Lipps muß die Bildung letzterer Säure unter Umlagerung des C-Skeletts erfolgen, und zwar, wie nachstehende Formeln veranschaulichen, unter Zwischenbildung von Camphenil- und Tricyclencarbonsäure:



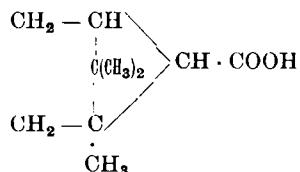
Weitere Arbeiten von Aschan<sup>41)</sup>, die sich ebenfalls mit der Konstitutionsfrage des Camphens beschäftigen, haben die überraschende Tatsache dargetan, daß die Hydrochloride des Borneols, Isoborneols und Camphens, die so mancher Autoren als Ausgangsmaterialien für Konstitutionsbeweise gedient haben, nicht immer ohne Umlagerung umzukristallisieren sind. Das aus Borneol mit  $\text{PCl}_5$  dargestellte Chlorid, das nach Hesse mit Pinenhydrochlorid (F. 125°) identisch sein soll, hat nach Aschan nach dem Umkrystallisieren aus  $\text{HCl}$ -haltigem Methylalkohol den F. 157—158°. Gegenüber den weiteren Schlüssen, die Hesse aus seinen Beobachtungen gezogen hat, und die darin gipfeln, daß Pinen- und Camphenhydrochlorid strukturidentisch aber stereoisomer sind, kommt Aschan auf Grund des Verhaltens des Camphenchlorhydrates im Vergleich zu den Haloidäthern des Borneols und Isoborneols zu durchaus anderen Ergebnissen. Es wurden die einzelnen Chloride auf ihr Verhalten gegen schwache wässrige Alkalien, insbesondere gegen Kalkmilch, untersucht; es war anzunehmen, daß hierbei ohne weitere Umlagerung ein glatter Ersatz des Cl-Atoms durch OH eintreten würde. Aus Camphenhydrochlorid wurde bei dieser Behandlung (wie schon früher mitgeteilt) ein neuer Alkohol, Camphenhydrat, erhalten; Bornylchlorid, F. 158°, lieferte gleichfalls fast quantitativ denselben Alkohol, Isobornylchlorid aber fast nur Camphen neben wenig Camphenhydrat. Aschan nimmt zur Erklärung an, daß Camphenchlorhydrat ein Gemenge von zwei (bisher nicht trennbaren) Chloriden,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cam-

phenchlorhydrat, ist. Ersteres entsteht aus Borneol und liefert mit Kalk Camphenhydrat, letzteres gibt hierbei Camphen zurück. Beide sind tertiäre Chloride, die sich, wie besondere Versuche an Camphen verschiedenen Ursprungs zeigten, vom selben Camphen ableiten und bei weiterer Behandlung dasselbe Camphen mit fast genau derselben optischen Drehung zurückliefern. Hieraus konnte weiter geschlossen werden, daß das Ausgangscamphen eines jeden Versuches einheitlich war. Für die Einheitlichkeit des Terpens sprach ferner, daß bei der alkalischen Permanganatoxydation von Camphen verschiedenen Ursprungs (aus Pinenhydrochlorid, l-Borneol, Isoborneol, sibirischem Fichtennadelöl u. a.) stets dieselben Oxydationsprodukte und in denselben Mengenverhältnissen erhalten wurden. Hauptprodukt war die Camphensäure, außerdem entstanden Camphenilsäure, Camphenglykol, Camphenilon und andere, nicht weiter untersuchte Produkte. Aus allen seinen Forschungen zieht Aschan den Schluß, daß Camphen eine einheitliche (von optischer Isomerie abgesehen) Verbindung mit einer Äthylenendoppelbindung im Ring oder aber eine tricyclisch gebaute Verbindung darstellt, etwa mit einem Trimethylenring, der sich sehr leicht, unter Übergang in eine im Ring gelegene Äthylenbindung, löst. Wie man sieht, stehen die Schlüsse Aschan im Widerspruch mit denen, die Semmler aus seinen Arbeiten für den Bau des Camphens folgerte. Beide Formulierungen sind auf einwandfreies experimentelles Material gestützt, und es wird wohl noch weiterer Untersuchungen bedürfen, ehe der Widerspruch gelöst, und der Zusammenhang geklärt wird, in dem Camphen zu den genetisch nahestehenden Terpenkörpern, insbesondere dem Borneol, steht.

Eine Arbeit von G. Henderson und Sutherland<sup>42)</sup> hat die Oxydation des Camphens mit Wasserstoffsuperoxyd zum Gegenstand. Die Autoren nehmen an, daß unter den von ihnen innergehaltenen Bedingungen keine Umlagerung erfolgt, was aber dahingestellt bleiben mag. Sie oxydierten Camphen mit 3 Mol. 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  im vierfachen Gewicht Eisessig gelöst bei 60°; es entstanden sowohl saure wie neutrale Oxydationsprodukte. Unter ersteren überwog eine neue einbasische Säure  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{COOH}$ , F. 95°; außerdem waren anwesend eine andere feste Säure, F. etwa 70°, und eine flüssige Säure, Kp. 20 gegen 133°, beide aber in bedeutend geringerer Menge. Von neutralen Verbindungen waren entstanden: Camphenilon (als Hauptprodukt) ferner Isocamphenilandehyd, eine Verbindung der wahrscheinlichen Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , sehr wenig Camphenglykol und eine Spur eines bei 69° schmelzenden festen Körpers. Die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  ließ sich in eine bromierte und weiter eine Oxsäure überführen; da letztere bei der Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  kein Keton gab, ist kein tertiäres H-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur COOH-Gruppe anwesend. Die Säure, der die Vff. den Namen Camphylsäure (camphylic acid) geben, ohne zu bedenken, daß dieser Name für die von Kachler und von Perkin schon vor langen Jahren aus Sulfocamphylsäure dargestellte Säure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  vergeben worden ist, ließ sich durch Behandlung mit Acetanhydrid zu Isocamphenilanäsäure umlagern, der noch die alte Formel

<sup>41)</sup> Liebigs Ann. 383, 1 (1911).

<sup>42)</sup> J. Chem. Soc. 99, 1539 (1911).



zugeschrieben wurde. Henderson und Sutherland nahmen an, daß ihrer Säure ein anderes C-System zukommt als dem Camphen, für das sie sich der semicyclischen Formel  $C_8H_{14} : C : CH_2$  anschließen. In diesem Falle müßte sich aber bei der Oxydation Camphenilan- oder Isocamphenilan-säure bilden, keine Camphylsäure, falls nicht doch bei dem gewählten Oxydationsmittel, entgegen ihrer ursprünglichen Annahme, eine Umlagerung eintritt.

Mit der Hydrierung der Terpene im allgemeinen beschäftigten sich mehrere Autoren. Vavon<sup>43)</sup> reduzierte Pinen verschiedenen Ursprungs (l-Pinen aus französischem Terpentinöl, fast inaktives aus amerikanischem Öl, d-Pinen von Schimmel & Co.) durch Schütteln mit Wasserstoffgas bei Gegenwart von Platinmohr. Indem er die einzelnen Fraktionen eines jeden Öles hydrierte und die beobachteten Drehungsgrößen vor und nach der Reduktion gemäß der Biotschen Regel in mathematische Beziehung zueinander brachte (siehe näheres im Original), konnte er den Beweis erbringen, daß jedes Öl sich aus zwei verschiedenen aktiven Terpenen zusammensetzt,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, die bei der Hydrierung dasselbe Dihydropinen liefern. Da für erstere und für das Dihydropinen die spezifischen Drehungen bekannt sind, so läßt sich nach genannter Regel für jedes Terpentinöl der Prozentgehalt an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen aus jenen Drehungswerten berechnen. Hierach enthält französisches Öl 63%  $\alpha$ - 37%  $\beta$ -Pinen, „deutsches“ Öl 23 bzw. 27% (hier muß ein Druckfehler unterlaufen sein!); amerikanisches Öl 72 bzw. 28%. Zu ähnlichen Ergebnissen war schon früher Damois bei der Untersuchung des Dispersionsvermögens der Öle gekommen. Ipatiew<sup>44)</sup> reduzierte Pinen nach seinem Verfahren mit H unter Druck bei hohen Temperaturen und bei Gegenwart von Metallen. Mit Fe erhielt er außer Polymerisationsprodukten nur Dipenten. Mit CuO entstand bei 240° Dipenten, bei 265° ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$ ; bei 280—290° neben anderen Kohlenwasserstoffen Menthanc $C_{10}H_{20}$ , wahrscheinlich die beiden Isomeren o- und p-Hexahydrocymol. Limonen, bei 280—330° mit Cu oder CuO reduziert, gab zunächst ein in der Seitenkette gesättigtes Dihydroterpen, sodann Menthanc. Das gleiche beobachtete Vavon<sup>45)</sup> bei der Reduktion des Limonens nach seiner oben beschriebenen Methode. Durch Verfolgung der Änderung, die die Drehung im Verlauf des Reduktionsprozesses erlitt, entsprechend dem Volumen des aufgenommenen Wasserstoffes, konnte er die zwei Phasen der Reduktion festhalten und das noch sehr stark aktive Dihydrolimonen (Nitrosochlorid, F. 95°) leicht iso-

lieren. Das aliphatische Terpen des Hopfenöles, das schon von Chapman als Myrcen angesprochen worden war, wurde von Semmler und Maye<sup>46)</sup> in das Dihydroderivat und dessen Tetrabromid, sowie in den dem Terpen entsprechenden Alkohol übergeführt. Durch die Identifizierung beider mit Dihydromyrcen und Myrcenol war der fehlende Beweis für die Richtigkeit der Vermutung Chapman's erbracht. Das dem Thujen entsprechende gesättigte Thujan wurde von mehreren russischen Forschern fast gleichzeitig, aber nach verschiedenen Verfahren dargestellt. Tschugaeff und Fomin<sup>47)</sup> reduzierten die beiden Thujene, sowie Sabinen nach Willsätter-Mayer-Ipatiew und erhielten aus allen drei Terpenen dasselbe Thujan  $C_{10}H_{18}$ , in dem der Dreiring der Ausgangsterpene noch erhalten war. Kishner<sup>48)</sup> erhielt denselben Kohlenwasserstoff dadurch, daß er das aus Thujon mit Hydrazin dagestellte Thujazin  $C_{10}H_{16} : N \cdot NH_2$  mit Na + Alkohol reduzierte und das entsprechende Hydrazin  $C_{10}H_{17}NHNH_2$  mit  $K_3Fe(CN)_6$  behandelte.

Die Hydrierung der sauerstoffhaltigen Terpenabkömmlinge ist von Wallach<sup>49)</sup> systematisch nach dem Paalschen Verfahren unternommen worden. Untersucht wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Terpineol, Sylveterpineol, i-Pinolhydrat, d-Carvon, Eucarvon, Cyclohexenhexanon, Isothujon, Thujaketon, Methylheptenon, Sabinen. Allgemein trat eine Anlagerung des Wasserstoffes nur an die Doppelbindung ein, die Ketogruppe wurde nicht verändert, nur Sabinen scheint insofern eine Ausnahme zu bilden, als der resultierende Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , nach der Molrefraktion zu urteilen, noch die Doppelbindung enthält, die H-Anlagerung also unter Sprengung des Dreiringes erfolgt sein dürfte. Vavon<sup>50)</sup> reduzierte Carvon nach seinem Verfahren und erhielt nacheinander Carvotanacetone, Tetrahydrocarvon und Carvomenthol, die er wieder mit Hilfe der diskontinuierlichen Änderung der Drehungsgröße isolieren konnte.

Engverbunden mit der Chemie der Terpene ist die des Camphers. Gegen die von Komppa durchgeführte mühevolle Synthese dieses Ketons war bekanntlich von Blane und Thorpe<sup>51)</sup> der Einwand erhoben worden, daß bei der Methylierung des Diketoapocamphersäureesters das Methyl nicht an Kohlenstoff, sondern enolartig an Sauerstoff trate, die weiterhin gewonnenen Produkte der Synthese somit nicht Abkömmlinge der Camphersäure seinkönnten. Komppa hat in mehreren Arbeiten<sup>52)</sup> gemeinschaftlich mit seinen Assistenten nachgewiesen, daß bei genauerer Nacharbeitung seiner von Blane und Thorpe angegriffenen Versuche nicht, wie jene behaupteten, nur 10% Di-

<sup>43)</sup> Berl. Berichte 44, 2009 (1911).

<sup>44)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 151, 1058 (1910).

<sup>45)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 42, 1198 (1910); nach Chem. Zentralbl. 1911, I, 221.

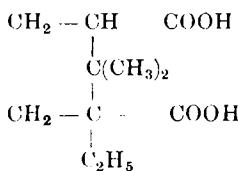
<sup>46)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Sitzung vom 29./10. 1910; nach Bericht Schimmel & Co. April 1911, 165.

<sup>47)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 68 (1911).

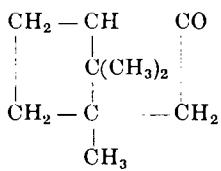
<sup>48)</sup> Vgl. diese Z. 23, 1503 (1910).

<sup>49)</sup> J. chem. Soc. 99, 29 (1911); Bill. Soc. chim. IV, 9, 49 (1911).

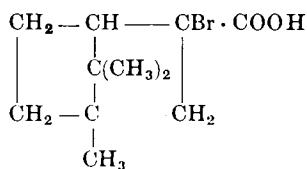
ketoapocamphersäureester bei der Kondensation von Oxalester mit  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarester entstehen, sondern 45—70%. Aus jenem Ester, sowie aus dem methylierten Ester wurde fünfmal racemische Camphersäure erhalten. Daß das neu eingeführte Alkyl an Kohlenstoff und nicht an Sauerstoff gebunden ist, wurde durch die Nichtabspaltbarkeit beim Kochen mit HJ bewiesen, wobei nur so viel Jodalkyl abgespalten wurde, als den Carboxalkylgruppen der Ketoform entsprach. An diese sehr energisch gehaltene Zurückweisung jener allerdings etwas ungewöhnlich scharfen Angriffe knüpfen Komppa und Routhala<sup>53)</sup> einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Komppaschen Synthese, indem es ihnen gelang, durch Einführung einer Äthylgruppe an Stelle des Methyls und weitere Umsetzung wie früher eine homologe Camphersäure, die Äthylapocamphersäure



darzustellen. Wäre die Auffassung von Blanck und Thorpe richtig, so wäre es für den weiteren Verlauf der Synthese ja gleichgültig, ob Methyl oder Äthyl eingeführt wird, da es ihrer Meinung nach bei der weiteren Behandlung ja doch abgespalten wird. Daß aber bei Einführung von Äthyl eine homologe Camphersäure resultiert, ist eine weitcre Widerlegung ihrer Ansichten. Die Bredtsche Campherformel ist somit auch gegen diesen Angriff sichergestellt. Diese Formel läßt theoretisch einen isomeren Campher voraussehen, in welchem die reaktionsfähige Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\text{CO}$ . die umgekehrte Lagerung  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ . einnimmt. Mit der Synthese dieses Isomeren, dem also die Formel



zukommt, haben sich fast gleichzeitig Perkin und Lankshēar<sup>54)</sup>, sowie Bredt und Hilbing<sup>55)</sup> beschäftigt. Erstere reduzierten Camphocarbonsäure zu der zuerst von Bredt dargestellten Bornocarbonäure, dehydratisierten sie zur Bornylencarbonäure (Bredt), die durch katalytische Reduktion in Camphancarbonäure übergeführt wurde. Das  $\alpha$ -ständige H-Atom dieser Säure ließ sich in bekannter Weise bromieren, und die resultierende bromierte Säure der Formel

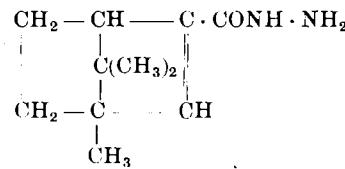


<sup>53)</sup> Berl. Berichte 44, 858 (1911).

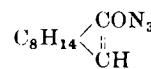
<sup>54)</sup> Proc. Chem. Soc. 27, 166 (1911).

<sup>55)</sup> Chem.-Ztg. 35, 765 (1911).

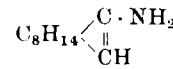
ergab eine Oxysäure, die, mit verschiedenen Oxydationsmitteln ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) behandelt, das gesuchte Isomere des Camphers lieferte. Perkin nennt die bei  $165^\circ$  schmelzende Verbindung *Epicampher*. Bredt ging vom selben Ausgangsmaterial in anderer Weise aus, indem er die Bornylen-carbonsäure in ihr Hydrazid



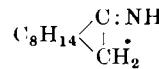
überführte und dieses über das Azid



nach Curtius in das Amin

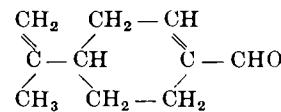


bzw. das Imin



umwandelt. Letzterer Körper gab bei der Hydrolyse mit Säuren das gesuchte Keton, dem Bredt den Namen  *$\beta$ -Campher (Bornylon)* beilegte. Der Schmelzpunkt des nach dieser Synthese gewonnenen, im Geruch an Camphenilon erinnernden, im Vergleich zum gewöhnlichen Campher flüchtigeren Ketons wird von Bredt und Hilbing zu  $184$  bis  $185^\circ$  angegeben; Oxim, F.  $103$ — $104^\circ$ , Semicarbazone, F.  $237$ — $238^\circ$ . Mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert, entsteht gewöhnliche Camphersäure, F.  $186^\circ$ . Ob  *$\beta$ -Campher* und *Epicampher*, wie anzunehmen war, identisch sind, läßt Bredt dahingestellt und beschränkt sich in dieser Beziehung auf eine Gegenüberstellung der Konstanten der Ketone und deren hauptsächlichsten Abkömmlinge, die allerdings Abweichungen zeigen.

In einer Anzahl von Arbeiten gelang es Semmler und Zähr<sup>56)</sup>, den von Schimmel & Co. kurz zuvor aus dem Perillaöl isolierten, stark cuminaldehydartig riechenden, aktiven Aldehyd zu klassifizieren. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ging der Perillaaldehyd in den zugehörigen Alkohol über, dessen Chlorid, mit Natrium und Alkohol reduziert, 1-Limonen lieferte (F. des Tetrabromids  $104$ — $105^\circ$ ). Hierdurch war nachgewiesen, daß dem Perillaaldehyd das Kohlenstoffsystem des Limonens zugrunde liegt, der Körper also ein Dihydrocuminaldehyd der Formel



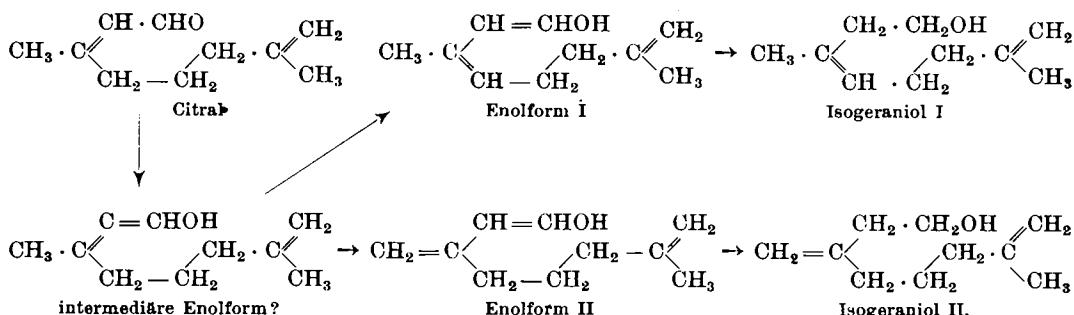
ist, dessen cyclische Doppelbindung reduzierbar ist. So konnte aus der Perillasäure mit Na und Amyl-

<sup>56)</sup> Berl. Berichte 44, 52, 58, 460 (1911).

alkohol die zugehörige Dihydrosäure dargestellt werden. Weiter wurde gefunden, daß der von Schimmel & Co. vor Jahren im Gingergrasöl gefundene Dihydrocuminalkohol mit dem Alkohol des Perillaaldehyds identisch ist; Dihydrocuminalkohol und Limonen stehen somit zueinander im selben Verhältnis wie, nach früheren Untersuchungen von Semmler und Bartelt, das Myrtenal des Myrtenöles und Pinen. Den optischen Antipoden des Perillaaldehyds fanden Semmler und Zara, in Bestätigung einer von Schimmel & Co. ausgesprochenen Vermutung, in dem Aldehyd aus dem Öl des sog. falschen Campherholzes unbekannter botanischer Herkunft, in dem ferner Myrtenal nachgewiesen wurde, das somit zum ersten Male als natürlicher Bestandteil eines Öles erscheint. Derivate des optischen Antipoden des natürlichen L-Menthols stellte Tschugaeff<sup>57)</sup> aus dem von Diosphenol befreiten Buccublätteröl dar, das mit Na + Alkohol reduziert wurde. Die zwischen 225 und 230° siedende reduzierte Fraktion, in der das Menthol angereichert sein mußte, wurde über das Xantho-

nat erst in das Disulfid  $S_2(CS_1OC_{10}H_{19})_2$ , dann mit KCN in das Sulfid  $S(CS_1OC_{10}H_{19})_2$  übergeführt, dessen Drehung genau gleich aber entgegengesetzt war der der entsprechenden Abkömmlinge des natürlichen Menthols. Die Verseifung des Sulfids führte zum d-Menthol selbst, F. 42°.

Die von ihm ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Monoacetaten enolisierter Aldehyde wandte Semmler in Gemeinschaft mit Schobberger<sup>58)</sup> auf das Citral an, um das Verhalten eines  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehydes bei dieser Reaktion kennen zu lernen. Das zu 70% entstandene Enolacetat ließ sich aber nicht in das Enol überführen. Wurde das Acetat mit Na-Amalgam in Methylalkohol reduziert, so bildete sich nicht Geraniol, sondern es entstand ein neuer isomerer Alkohol Isogeraniol (F. des Diphenylurethans 74°). Es war also anzunehmen, daß die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Doppelbindung des Citrals bei der Enolisierung gewandert ist, und zwar in eine der beiden Lagen, wie sie durch die nachstehenden, für das Isogeraniol möglichen Formeln ausgedrückt ist:



Auf dem Gebiete der Sesquiterpenverbindungen ist von verschiedenen Seiten mit Erfolg daran gearbeitet worden, die trotz aller Bemühungen noch wenig aufgeklärten Konstitutionsverhältnisse und Übergänge klarzulegen. Schimmel & Co.<sup>58)</sup> untersuchten das krystallisierte Caryophyllenchlorhydrat vom F. 68—70° aus Nelkenstiöl, das, aus linksdrehendem Sesquiterpen gewonnen, stark rechtsdrehend war und sich somit vom  $\beta$ -Caryophylen Deussens ableitete. Durch HCl-Abspaltung mittels Natriumäthylat wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der, nach den Konstanten zu urteilen, ein tricyclisches Sesquiterpen sein mußte. Mit HCl behandelt, lieferte es nicht das Ausgangsdichlorhydrat zurück, auch war es nicht identisch mit dem Wallach'schen Cloven. Weitere Derivate des festen Caryophyllendichlorhydrats erhielten Schimmel & Co., indem sie es nach dem Vorgang von Wallach-Ash an mit Kalkmilch bei 90° behandelten. Hierbei wurde das Chlor in der Weise eliminiert, daß unter Abspaltung von 2 HCl sich rund 40—45% Kohlenwasserstoffe zurückbildeten, während unter gänzlichem oder teilweisem Ersatz des Cl durch OH 35—40% Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  und 5% Glykol  $C_{15}H_{28}O_2$  entstanden.

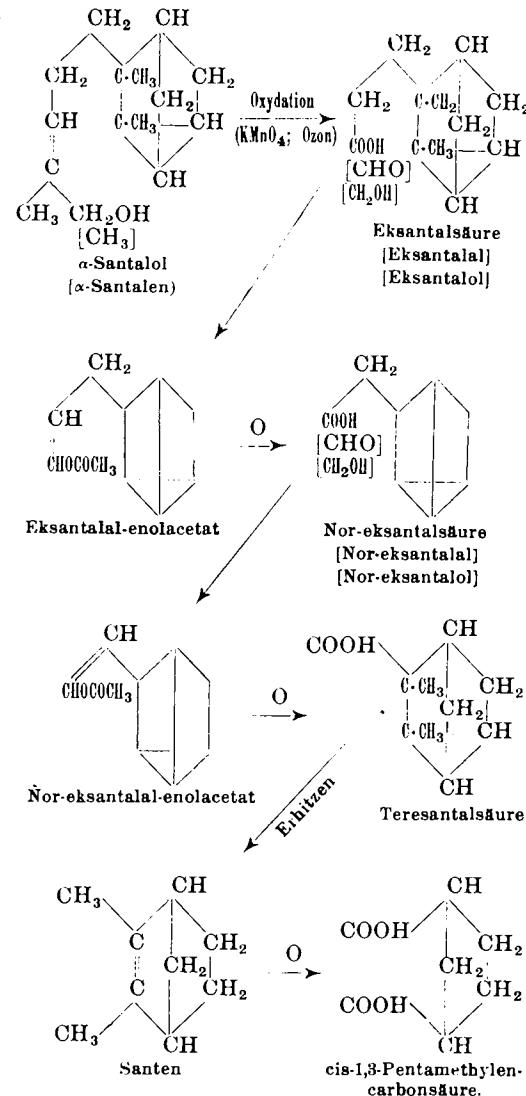
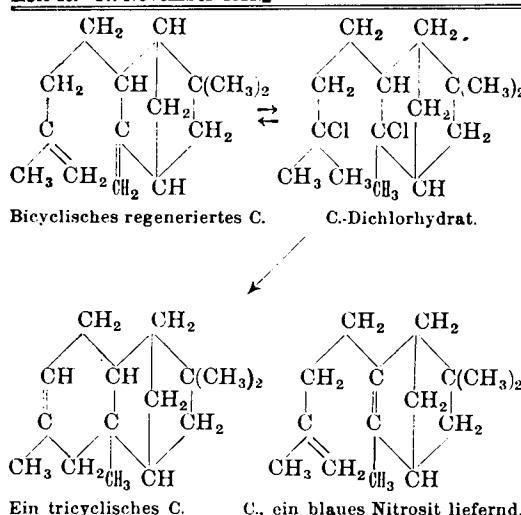
Der Kohlenwasserstoff schien hauptsächlich aus einem einfach ungesättigten tricyclischen Sesquiterpen zu bestehen; der Alkohol war, nach seinen Konstanten zu urteilen, gleichfalls ein Gemenge von Isomeren; das Glykol, F. 167—168°, das erste Glykol der Sesquiterpenreihe, *Caryoterpin* genannt, dürfte durch glatten Ersatz beider Cl-Atome durch OH, ohne weitere Umlagerung oder Atomwanderung entstanden sein. Semmler und Meyer<sup>60)</sup> glauben, aus den Konstanten der Kohlenwasserstoffe, insbesondere aus der Dichte schließen zu dürfen, daß es sich bei der HCl-Abspaltung aus Caryophyllendichlorhydrat meist um ein Gemenge eines bicyclischen mit einem tricyclischen Kohlenwasserstoff handeln müsse, und empfehlen, zur Reindarstellung einer bicyclischen Verbindung die HCl-Abspaltung mit methylalkoholischem KOH oder mit  $KOCH_3$  während mehrerer Tage und unter langsamer Temperatursteigerung vorzunehmen. Die Konstanten des so gewonnenen Kohlenwasserstoffes sprachen für seine bicyclische Natur; der Schmelzpunkt seines Dihydrochlorids lag bei 69—70°, auch in Mischung mit dem Chlorhydrat des Ausgangsterpens. Spaltete man aber das HCl mit Pyridin oder Chinolin ab, so resultierte ein tricyclisches Sesquiterpen mit wesentlich höherer Dichte. Semmler folgerte hieraus nachstehende Formeln:

<sup>57)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 42, 714 (1910); nach J. chem. soc. 98, 862 (1910).

<sup>58)</sup> Bericht Oktober 1910, 172.

<sup>59)</sup> Berl. Berichte 44, 991 (1911).

<sup>60)</sup> Berl. Berichte 43, 3451 (1910).



Im Anschluß an die Arbeit von Deussen und Hahn über Copaiavalsamöl (vgl. diese Z. 23, 2347 [1910]) untersuchten Schimmel & Co.<sup>61)</sup> die Sesquiterpene dieses Öles. Aus den einzelnen Fraktionen wurden mit mehr oder minder großer Leichtigkeit feste Chlorhydrate erhalten, deren Hauptmenge aus 1-Cadinendichlorhydrat bestand, neben d-Caryophyllendichlorhydrat, F. 65—70°. Es kommen also im Copaiavalsamöl 1-Cadinin, inaktives  $\alpha$ - sowie aktives  $\beta$ -Caryophyllen vor. In Fortsetzung seiner Sesquiterpenarbeiten fand Deussen<sup>62)</sup>, daß das Gurjunbalsamöl durch fraktionierte Destillation sich in zwei Terpene,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gurjungen, trennen ließ, die bei der Permanganatoxydation dasselbe Keton  $C_{15}H_{24}O$ , bei der Anlagerung und Wiederabspaltung von HCl dasselbe neue Sesquiterpen *Isogurjunen* lieferten. Sodann wies Deussen<sup>63)</sup> nach, daß das Humulen des Hopfenöles identisch ist mit dem  $\alpha$ -Caryophyllen des Nelkenstiölöles. Die Konstanten beider Sesquiterpene waren dieselben, auch fielen die FF. der Nitrosate (161°) und der Nitrosochloride (177°) zusammen. Die letzten Arbeiten von Semmler<sup>64)</sup> (zum Teil in Gemeinschaft mit Zaaar) über die Konstitution des Santalols aus ostindischem Sandelöl ergaben, daß jener Alkohol ein Gemenge von mindestens zwei Isomeren ist, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol bezeichnet werden. Beiden kommt die Formel  $C_{16}H_{24}O$  zu; ersteres ist ein primärer, tricyclischer, einfach ungesättigter, letzterer ein primärer, bicyclischer, doppelt ungesättigter Alkohol, dessen Siedepunkt etwa 10° höher als der des ersten liegt. Sehr wahrscheinlich läßt sich das  $\alpha$ -Isomere in das  $\beta$ -Isomere überführen unter Ringsprengung und Bildung einer neuen Doppelbindung. Die zur Aufklärung des Baues des  $\alpha$ -Santalois unternommenen Arbeiten behandeln den schrittweisen oxydativen Abbau bis zur Teresantsäure, deren Konstitution bekannt war. Nachstehende Formeln mögen den Gang der Untersuchung veranschaulichen:

<sup>61)</sup> Bericht Oktober 1910, 177.<sup>62)</sup> Liebigs Ann. 374, 105 (1910); Chem.-Ztg. 34, 921 (1910).<sup>63)</sup> J. prakt. Chem. N. F. 83, 483 (1911).<sup>64)</sup> Berl. Berichte 43, 1722, 1890, 1893 (1910).

### Schnellmethode für Zinkbestimmung.

Von Dr. K. Voigt, Hannover.

(Eingeg. 18.10. 1911.)

Die chemischen Eigenschaften des Zinks und sein daraus folgendes Verhalten bei den analytischen Trennungsmethoden machen die vorherige Abscheidung fast aller seiner Begleiter, die sowohl bei Zinkerzen, wie bei technischen zinkhaltigen Produkten meist zahlreich zu sein pflegen, notwendig, selbst wenn man sich der titrimetrischen Bestimmungen nach Schaffner (mit Schwefelnatrium) oder Galletti (mit Ferrocyankalium) bedient.

Andererseits haben die Hütten, Fabriken und Handelsgeschäfte der Zink- und Zinkweißbranche, wie es fast stets in Technik und Handel der Fall ist, ein großes Interesse an schnellster Erlangung der Untersuchungsresultate. Demzufolge wird in der Praxis bei Zinkbestimmungen in Erzen, in Zwischen- und Abfallprodukten der Zink- und Zinkweißfabri-