

Tabelle 3.  
Untersuchung von Wolfettstearinen französischen und englischen Ursprungs.

Lfd. No.	Herstellungs-land	Äußere Erscheinungen	Schmelzpunkt im Capillar-rohr °C	Unverseifbares				Fettsäuren			
				Äußere Erscheinungen	%	Jodzahl	optisches Drehungsvermögen bei mittlerer Zimmer-temperatur $\alpha_D$	%	Schmelzpunkt im Capillar-rohr	Jodzahl	Molekular-Gewicht, aus der Ver-seifungs-zahl berechnet
1	Frankreich	fest, dunkelgelb, in Riegel-form, wolfett-artiger Geruch	54—58,2	dicksalbig, mit parafinartigen Ausscheidungen, dunkelgelb, schwach aromatisch riechend	37,6	47,3	+ 24,2°	62,4	60—62	10,2	318
2	desgl.	desgl.	59—65,5	desgl.	32,5	55,9	+ 23,6°	67,5	60,5—63	9,5	382
3	England	desgl.	39—59	desgl.	42	48,5	+ 30,5°	58	65—67	—	372,6
Wolfett oleine	Deutschland, England, Frankreich	—	—	—	40	51	+ 18	43	—	flüssig	53*)
				—	57	79	+ 28°	60			269*)

\*) Nach Untersuchung einer Probe.

zeugnis ebenso wie Stearin als Kerzenstoff verwendbar sei, und es sind auch mehrfach entsprechende Angaben in die Fachliteratur übergegangen. Tatsächlich kommt Wolfettstearin für die Kerzenindustrie nicht einmal als Zusatzstoff in Betracht, da mit demselben hergestellte Kerzen infolge des beträchtlichen Gehaltes an ölichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beim Brennen stark blaken, riechen und auseinander laufen würden.

Das Wolfettstearin findet Verwendung als Einfettungsmittel in der Leder- und Treibriemenfabrikation, zum Imprägnieren von wasserdichten Stoffen und Packpapier, zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke, in der Sprengstofffabrikation zum Einfetten der Hülsen usw. Von dem eigentlichen „Stearin“ ist es leicht durch das Fehlen krystallinischer Struktur, sowie durch das Eintreten der Liebermannschen und Hager-Salkowskischen Reaktion zu unterscheiden.

[A. 168.]

### Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe (Juli 1911 bis August 1912).

Von A. RECLAIRE.

(Eingeg. 21.8. 1912.)

Allgemeines.

Wie das Jahr 1910 war auch 1911 für die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie recht günstig. Es wurden vielfach höhere Gewinne erzielt als 1910. Auch die Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe hat gute Resultate zu verzeichnen, obgleich hierüber kein Zahlenmaterial vorliegt. Nur eine Firma (Heine & Co.) hat sich

vor einiger Zeit in eine Aktiengesellschaft umgewandelt. Sie verteilte für das vergangene Jahr 12% Dividende. Einen Beweis für die günstige Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe liefert die S. 2581 wiedergegebene Tabelle. Sie enthält statistische Angaben über den auswärtigen Handel in Riechstoffen und Erzeugnissen der Riechstoffindustrie während der Jahre 1910 und 1911, sowie der ersten Hälfte des Jahres 1912. Aufällig ist wiederum die Steigerung der Ausfuhr an Eau de Cologne, die beinahe das Doppelte von der des vorigen Jahres beträgt.

Von zollpolitischen Maßnahmen und Tarifänderungen der verschiedenen Länder sind folgende für die Industrie der ätherischen Öle von Bedeutung:

#### Zollpolitisches.

Deutschland. Zolltarifentscheidung. Linoloholz T.-Nr. 74/75 L, das zur Gewinnung von ätherischen Ölen dient, ist wegen seines festen Gefüges und seiner hohen Dichte als hartes Nutzholz anzusehen. Es wird nach T.-Nr. 75 mit 0,50 M, v. 0,24 M für 1 dz oder 4 M, v. 1,92 für 1 fm verzollt<sup>1</sup>.

Kienölkaltiges Terpentinöl (T.-Nr. 353) ist zollfrei. Es wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika aus Baumstümpfen gewonnen und findet bei der Herstellung von Lacken und Farben Verwendung<sup>2</sup>.

Die handelsüblich als Pâte de térebenthine bezeichnete Ware ist von dickflüssiger Beschaffenheit und weißlichgrauer Farbe. Der Geruch ist harzig. Nach einem Gutachten der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle kennzeichnet sich die Ware als ein mit Harzöl versetzter Terpentin. (W. V. Stichwort „Lacke“, Ziffer 1.) Verwendungszweck:

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 36, 860 (1912).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 36, 912 (1912).

Tarif-Nr.		1910				1911				1912	
		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr (Januar—Juni)	Ausfuhr (Januar—Juni)
		dz	1000 M	dz	dz						
347	Äther aller Art . . . . .	22	6	—	—	32	19	—	—		
347 a	Schwefel- u. Essigäther . . . . .	—	—	—	585	—	—	1979	263	14	2056
347 b	Andere A. Kognaköl . . . . .	—	—	1572	—	—	—	1639	578		
353 a	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist . . . . .	282823	24692	14027	1403	273259	21601	13707	1017	135135	7479
353 b	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl . . . . .	1128*)	1241*)	365	420	1105	1768	350	489	584	
353 c	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarin- u. and. flüchtige Öle einschl. Menthol . . . . .	14115	13827	5111	5878	11410	16040	5608	7598	7151	3147
354	Vanillin, Heliotropin, Cumarin . . . . .	179	348	4270	5128	173	338	4931	4905	77	2539
355	Wohlriechende Fette, Salben usw. . . . .	943	712	9857	1232	991	758	10921	1784	457	8748
356 a	Kölnisches Wasser . . . . .			6290	1698			8434	2924		4087
356 b	And. alkohol- oder ätherhalt. Riech- od. Schönheitsmittel, Toilettenessig . . . . .	454	308	13427	4028	483	323	14224	3656		4771
356 c	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund- oder Zahnwasser . . . . .			4034	1412			5742	1395		1639
357	Wohlriechende Wasser, nicht alkohol- od. ätherhaltig . . . . .	432	45	1185	237	465	49	1247	369	170	
358	Wohlriechende Puder usw., nicht besonders genannt	865	779	3205	1442	877	789	3948	1752	460	2857
	Unvollständig angemeldet	—	—	—	—	—	—	16	28		

\*) Siehe diese Z. 24, 2185 (1911).

Herstellung von Siegellaek. Herstellungsland: Frankreich. Zollsatz: 25 M für 100 kg<sup>3</sup>.

Der Generalzolldirektor für Hamburg hat für synthetisches Terpentinöl Terebintho den Zollsatz der T.-Nr. 239 mit 6 M für 1 dz festgelegt<sup>4</sup>.

Argentinien. Parfümerien usw. jeder Herkunft sollen beim Verlassen der Fabrik oder der Zollstelle einer Steuer von 5% (1 Centavo) für je 20 Centavos Wert unterliegen. Bei der Berechnung des Steuerwertes wird die Steuer mit angerechnet<sup>5</sup>.

Bolivien. Sämtliche Einfuhrzollsätze sind um 15% erhöht worden, ferner haben bisher zollfrei gebliebene Waren einen Zoll von 2% vom Wert zu zahlen<sup>6</sup>.

Brasilien. Der Zollsatz für Thymol beträgt künftig 2 Reis für 1 g<sup>7</sup>.

Britisch-Indien. Mit Wirkung vom 1./1. sind für die Verzollung folgende Werte festgelegt worden: für gereinigten Campher gereinigt (in Kuchen): 5% (Tarifschätzung f. d. Pfund 1 Rup. 8 Annas), Campher, teilweise gereinigt, in Kuchen, in Stücken von ungefähr 13 Pf. 5% (Pfd. 1 Rup. 2 Annas), Campher pulverisiert 5% v. Wert. Pfefferminzkristalle 5% v. Wert<sup>8</sup>.

<sup>3</sup>) Seifensiederzg. 39, 854 (1912).

<sup>4</sup>) Seifenfabrikant 32, 412 (1912).

<sup>5</sup>) Diese Z. 25, 1119 (1912).

<sup>6</sup>) Diese Z. 25, 210 (1912).

<sup>7</sup>) Chem.-Ztg. 36, 312 (1912).

<sup>8</sup>) Diese Z. 25, 531 (1912).

Bulgarien. Um die Einfuhr von gefälschtem Rosenöl nach Bulgarien zu verhindern, wurde in der Kammer der Antrag eingebracht, einen Einfuhrzoll von 200 Fres. für das Kilogramm Rosenöl anzunehmen<sup>9</sup>.

Colombia. Laut Beschuß vom 17./3. 1906 sollte Euthymol mit 15 Centavos für 1 kg und mit 70%igem Zuschlag verzollt werden. Nach dem Beschuß des Finanzministeriums vom 13./10. 1911 ist darunter das Euthymol zu verstehen, das zur Erhaltung der Zähne, sowie zur Desinfizierung des Mundes dient<sup>10</sup>.

Frankreich. Da in letzter Zeit Zweifel darüber entstanden sind, wie von Terpenkohlenwasserstoffen befreite natürliche Öle zu verzollen sind, hat das französische Handels- und Finanzministerium anerkannt, daß derartige Erzeugnisse nicht zu den synthetischen gerechnet werden können. Sie sind nach den Mengen der ihnen entsprechenden flüchtigen Öle zu verzollen.

Nachstehend wird für die in der Regel eingebrachten Erzeugnisse dieser Art das Verhältnis angegeben, welches der Zollberechnung zugrunde zu legen ist:

Citronenöl das Dreißigfache seines Gewichts.

Apfelsinenöl das Vierzigfache seines Gewichts.

Pomeranzöl das Vierzigfache seines Gewichts.

Bergamottöl das Zweieinhalfache seines Gewichts.

<sup>9</sup>) Chem. Z. 11, 64 (1912).

<sup>10</sup>) Chem.-Ztg. 35, 37 (1911).

Lavendelöl das Zweieinhalfache seines Gewichts.

Pfefferminzöl das Zweifache seines Gewichts.

Öl aus unreifen Orangen das Vierfache seines Gewichts.

Werden andere hierher gehörige flüchtige Öle eingeführt, so ist über das der Verzollung zugrunde liegende Gewichtsverhältnis, die Entscheidung des Ministeriums einzuholen<sup>11)</sup>.

K a n a d a. Laut einer Ratsverordnung vom 6./6. 1912 ist Terpentin unter die Waren der Tabelle IV aufgenommen worden, wonach niemand eine der darin genannten Waren mit „rein“, „unverfälscht“ oder einem anderen ähnlichen Worte bezeichnen bezetteln verkaufen, zum Verkauf anbieten oder ausstellen darf, wenn sie nicht tatsächlich unverfälscht sind<sup>12)</sup>.

Für Pfefferminzöl, für den technischen Verbrauch bestimmt, beträgt der Generalzoll 15% (bisher 20%), der britische Vorzugszoll 5% (bisher 15%)<sup>13)</sup>.

Zolltarifentscheidungen des „Board of General Appraisers“: Benzophenon und Terpinhydrat unterliegen einem Wertzoll von 25%<sup>14)</sup>.

M e x i k o. Sämtliche Einfuhrzölle werden um 5% erhöht. Die Erhöhung ist am 1./9. in Kraft getreten<sup>15)</sup>.

N i e d e r l a n d e. In Abänderung verschiedener früherer Entscheidungen ist bestimmt worden, daß fortan parfümierte oder wohlriechende Mundwässer, Zahnpasten, Zahnteifen, Zahnpulver und derartige Erzeugnisse, die nicht aus oder mit Weingeist hergestellt sind, als Riech- und Schönheitsmittel mit 5% des Wertes verzollt werden<sup>16)</sup>.

Hypnon oder Acetophenon, ein als Schlafmittel und zum Parfümieren gebrauchter, nach Orangenblüten riechender Stoff, ist als „Riech- und Parfümeriewaren“ mit 5% des Wertes zollpflichtig<sup>17)</sup>.

N i e d e r l a n d i s c h - O s t i n d i e n. Änderung in dem Tarif der Warenwerte: Gruppe II, Gewürznelken Kilogramm 0,56 Gulden, bisher 0,50 Gulden<sup>18)</sup>.

R é u n i o n. Von Seifen, auch durchscheinenden, Parfümerien, alkoholischen, oder nicht alkoholischen, werden vom 1./1. 1912 ab auf die Dauer von 3 Jahren Verbrauchsabgaben von 0,30 fr. für das Reingewicht (Nr. 311 des Zolltarifs) erhoben<sup>19)</sup>.

R u ß l a n d. Die zollfreie Wiedereinfuhr von Blechtrommeln für Rosenwasser ist gestattet, die bei der erstmaligen Einfuhr nach Rußland verzollt worden sind, und zur wiederholten Füllung ausgeführt werden; hierbei sind die Vorschriften über die Aus- und Wiedereinfuhr gewisser Verpackungsgegenstände vom 14./12. 1896 mit den dazu ergänzten Ergänzungen und Abänderungen zu beachten<sup>20)</sup>.

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 120 (1912).

<sup>12)</sup> Diese Z. **25**, 1724 (1912).

<sup>13)</sup> Diese Z. **25**, 1522 (1912).

<sup>14)</sup> Diese Z. **25**, 1626 (1912).

<sup>15)</sup> Nachr. f. Handel u. Industr. 1912, Nr. 88, 8.

<sup>16)</sup> Diese Z. **25**, 723 (1912).

<sup>17)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 104, 8.

<sup>18)</sup> Nachr. f. Handel u. Industrie 1912, Nr. 83, 8.

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 312 (1912).

<sup>20)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1911, Nr. 145, 8.

Änderung der Taratabelle zum Zolltarif: Artikel 119. Ätherische und wohlriechende Öle, natürliche und künstliche, ohne Zusatz von Alkohol hergestellt, in Glasfässern 30% (bisher 48%)<sup>21)</sup>.

S a n S a l v a d o r. Die Regierung erhebt neuerdings Ausfuhrgelder für Perubalsam, und zwar 1 Peso (= 40 Cts. Gold) für das Quintal (= 101,4 Pfd.)<sup>22)</sup>.

V e r e i n i g t e S t a a t e n v o n N o r d - a m e r i k a. Das Schatzamt hat die Denaturierung von Olivenöl für technische Zwecke durch Zusatz von Rosmarinöl (12 Unzen = 340 g rohes, unverd. Rosmarinöl zu 50 Gall. = 189,27 l) gestattet<sup>23)</sup>.

Zolltarifentscheidungen: Menthol in Krystallform aus Pfefferminzöl gewonnen, das in der ursprünglich eingeführten Beschaffenheit verwendet werden kann, das aber allgemein in Lösungen und in Form von Stiften verwendet wird, wobei der Zusatz von Alkohol, Talkerde und Paraffin in keiner Weise die chemische Eigenschaft der Waren ändert, wird als medizinische Zubereitung nach § 65 des Tarifes mit 25% des Wertes verzollt<sup>24)</sup>.

P r o d u k t i o n s v e r h ä l t n i s s e d e r w i c h t i g s t e n Ö l e. Durch die abnorme Trockenheit des Sommers 1911 haben sich viele Pflanzen, die für die Destillation von Ölen in Betracht kommen, schlecht entwickelt. So ist z. B. die Anisernte vollkommen mißlungen<sup>25)</sup>.

Über die Produktion und Marktverhältnisse des C a m p h e r ö l e s ist nichts Neues mitzuteilen: die Lage ist im allgemeinen als unverändert zu bezeichnen.

Über die C a m p h e r gewinnung in Aman liegt eine beachtenswerte Mitteilung von L o m - m e l<sup>26)</sup> vor. Die Destillation von Blättern, die längere Zeit auf dem Boden gelegen hatten und dabei der abwechselnden Wirkung von Regen und Sonne ausgesetzt waren, lieferte kein gutes Resultat; fast alle flüchtige Substanz war verschwunden. Besser war der Erfolg mit frisch gepflückten Blättern, die unter dem Schatten von angepflanzten Chinabäumen getrocknet waren. Diese enthielten 1,55% Rohcampher und 0,49% Campheröl. Man darf von einer fünfjährigen Pflanzung eine Jahresernte von 9345 kg trockener Blätter für den Hektar erwarten, was etwa 145 kg Campheröl entspricht.

Daß der Campher, obgleich er ein bewährtes Schutzmittel gegen die Insekten ist, den Baum keineswegs gegen deren Angriffe zu schützen vermag, geht aus einer Arbeit von M o r s t a t t<sup>27)</sup> hervor, der eine stattliche Reihe Schädlinge (meistens Insekten) des Campherbaumes beschreibt.

Die Campherausfuhr Chinas scheint von Jahr zu Jahr abzunehmen. Auch für die nächste Zeit ist kein großer Export zu erwarten, da die Verbindungswege mit der Küste durch die Revolution häufig unterbrochen sind. Die Abnahme der Ausfuhr geht aus folgender Tabelle hervor:

<sup>21)</sup> Diese Z. **25**, 1627 (1912).

<sup>22)</sup> Amer. Perfumer **7**, 41 (1912).

<sup>23)</sup> Diese Z. **25**, 209 (1912).

<sup>24)</sup> Nachr. f. Handel u. Industr. 1912, Nr. 87, 12.

<sup>25)</sup> Ber. Schimmel, April 1912, 23.

<sup>26)</sup> Der Pflanzer, Z. f. Land- u. Forstwissenschaften in Deutsch-Ostafrika **7**, 441 (1911).

<sup>27)</sup> Ibidem **8**, 18 (1912).

Jahr	Ausfuhr in Pikuls	Wert in Haikwan Taeln
1907	25 789	2 077 475
1908	13 072	850 135
1909	9 759	680 827
1910	5 597	391 100
1911	3 275	<sup>28)</sup>

Für die Häfen Schanghai, Amoy und Futschou werden folgende Zahlen angegeben:

	Ausfuhr in Pikuls		
	1907	1908	1910
Über Schanghai . . .	4607	4064	4889 4410
.. Amoy u. Futschou	19711	8257	3945 1005 <sup>29)</sup>

Das 11. Finanzielle und Wirtschaftliche Jahrbuch für Japan enthält folgende Angaben über Gewinnung und Ausfuhr von Campher in Japan und Formosa:

Altjapan stellte im Jahre 1909 in 1931 Arbeitsstätten 1 354 454 Kin Rohecampher im Werte von 7 498 489 Yen dar. Ausgeführt wurden im Jahre 1910 im Werte von 2 964 369 Yen, davon nach Deutschland für 322 430 Yen.

Die Produktion Formosas ist in den letzten Jahren ungefähr gleich geblieben, während die Ausfuhr erheblich geschwankt hat:

Jahr	Erzeugung in Kin	Wert der Ausfuhr in Yen
1907	3 914 598	2 619 143
1908	3 534 970	1 710 493
1909	3 537 712	4 377 816
1910	4 864 704	4 932 750

Im japanischen Budget (1912/13) wird mit einer Ernte von etwas mehr als 200 000 Yen Campher und Campheröl gerechnet<sup>30)</sup>.

Nach einem Bericht des englischen Konsuls in Tamsui<sup>31)</sup> ist es der Regierung gelungen, im Norden Formosas ein ausgedehntes Waldgebiet zu erschließen, das reich an Campherbäumen ist. Die Beschaffenheit dieser Bäume soll in den verschiedenen Gegenden sehr ungleichartig sein. Das im Norden gewonnene Campheröl ist viel reicher an Campher als das im Süden destillierte Öl.

Schließlich seien noch einige Ziffern über die Campherausfuhr Altjapans erwähnt<sup>32)</sup>. Diese betrug 1910 32 751 und 1911 34 410 Pikul, die Campherölausfuhr war 1910 16 869 und 1911 17 417 Pikul. Altjapan erzeugte 1910 10 000 Pikul Campher und 16 000 Pikul Campheröl, 1911 11 000 und 18 000 Pikul.

Die Linaloeölverschiffungen aus Mexiko nach den Vereinigten Staaten betragen 1910 16 502 Doll. gegen 7314 Doll. 1909. Die größte Menge stammt aus Oaxaca und Colima<sup>33)</sup>.

In Formosa wird Linaloeöl als Nebenprodukt aus gewissen Campherbäumen (?), die auf der Insel in großen Mengen vorkommen, gewonnen<sup>34)</sup>.

<sup>28)</sup> Chem. Ind. **33**, 458 (1912).

<sup>29)</sup> Journ. d'Agriculture tropicale **11**, 319 (1911).

<sup>30)</sup> Oriental Physician and Druggist **2**, Nr. 1, S. 1 (1912).

<sup>31)</sup> Diplomatic and Consular Reports, August 1911, Nr. 4769.

<sup>32)</sup> Nachr. f. Handel u. Ind. 1912, Nr. 73, 6.

<sup>33)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 294 (1912).

<sup>34)</sup> Diese Z. **25**, 210.

Im botanischen Garten der Klausenburger landwirtschaftlichen Akademie sind Stämme der echten „Kezanlyk“rosen aus Bulgarien eingeführt worden. Es sind Aussichten vorhanden, gutes Rosenöl auf österreichischem Boden in größeren Mengen zu erzeugen<sup>35)</sup>.

Die Nachrichten über die Terpentinöl-gewinnung in Britisch-Indien lauten diesmal ziemlich günstig. Der Gewinn des vergangenen Jahres betrug mehr als das Doppelte von dem des vorletzten Jahres: (28 000 und 13 000 Doll.) Für die nächste Zeit darf man eine reiche Terpentinöl-erwarten, denn es werden künftig 250 000 „Chir“-bäume (*Pinus longifolia* Roxb.) jährlich angezapft, und zwar wird jeder Baum erst nach 15 Jahren zum zweiten Male geharzt<sup>36)</sup>.

Hierbei muß berücksichtigt werden, daß das Terpentinöl aus *Pinus longifolia* eine andere Zusammensetzung besitzt als das amerikanische und französische. Es enthält große Mengen Sylvestren und anscheinend wenig Pinen, so daß es noch fraglich ist, ob sich das indische Terpentinöl zu denselben Zwecken eignet wie das französische und amerikanische<sup>37)</sup>.

Von Interesse ist ein von Pritchard<sup>38)</sup> vor der Neu-Yorker Abteilung der Society of Chemical Industrie gehaltener Vortrag über die Fortschritte in der Darstellung von Holzterpentinöl. Nach einer neuen Methode wird das Holz in Retorten erhitzt, die mit einem Ölmantel ausgestattet sind. Das Öl wird außerhalb der Retorte auf die gewünschte Temperatur gebracht und kann zu jeder Zeit in den Mantel hinein gepumpt werden. Zu diesem Zweck eignet sich ein schwer zersetzblicher Petroleumrückstand, der unter Luftabschluß ohne Zersetzung bis auf 315—370° erhitzt werden kann. Erst wenn alles Terpentinöl oder Kienöl aus der Retorte übergetrieben ist, darf die Temperatur nach und nach erhöht werden. Bei einer Temperatur von 320° in der Retorte destillieren schließlich alle flüchtigen Produkte über, und bleibt das verkohlte Holz, das von vorzüglicher Beschaffenheit ist, zurück. Ein Vorteil dieser Methode ist die geringe Feuergefährlichkeit, die bei allen anderen Verfahren bedeutend größer ist. Das auf diese Weise gewonnene Holzterpentinöl ist von ausgezeichneter Qualität. 4000 lb. Holz („Western wood“) liefern 40 gals. W. w. Terpentinöl und 1,5 gals Terpentinöl zweiter Qualität. Das aus dem Holze destillierte Terpentinöl unterscheidet sich immerhin noch von dem echten Produkt durch einen geringen Gehalt an Kienöl.

Pritchard versucht jetzt, nach einem neuen Verfahren das Kienöl aus dem Holzöl herauszuschaffen, anscheinend mit recht gutem Erfolg.

#### Heilmittel.

Von neuen Heilmitteln ist das Adaman zu erwähnen, das ein neues Sedativum darstellt. Es ist der Dibromdihydrozimtsäureborneolester und

<sup>35)</sup> Z. d. allg. österr. Apothekervereins **46**, 325 (1912).

<sup>36)</sup> Mitteilung der „Forest Administration“ der „United Provinces of India“. Nach Oil, Paint and Drug Reporter **81**, Nr. 22, 36 (1912).

<sup>37)</sup> Siehe Ber. Schimmel, April 1911, 115.

<sup>38)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **31**, 418 (1912).

als solcher der erste bekannte feste bromhaltige Ester des Borneols. Es bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver vom F. 73°. Es wird von der Firma Bäyer & Co. in Elberfeld in den Handel gebracht<sup>39).</sup>

**Zebromal** ist der Äthylester der Dibrom-zimtsäure und wird von Merck in Darmstadt als neues Antiepilepticum verkauft<sup>40).</sup>

**Gonaramat Fäeschner** enthält 91 bis 94% ostindisches Sandelholzöl, außerdem Macisöl, Kamillenöl, Zimtöl, Pfefferminzöl und Nelkenöl in Kapseln, die einer besonderen Behandlung unterworfen werden. Sie passieren den Magen ungelöst und lösen sich erst im Duodenum<sup>41).</sup>

Über die Anwendung des **Fibrolysis**, dessen wirksamer Bestandteil eine Doppelbindung des Thiosinamins mit salicylsaurem Natrium ist, liegen ausführliche Mitteilungen vor<sup>42).</sup> Es wird von der Firma Merck als sterile Lösung in zugeschmolzenen Ampullen von 2,3 ccm Inhalt = 0,2 g Thiosinamin in den Verkehr gebracht. Es wird unter die Haut oder in die Muskel eingespritzt.

Im folgenden werden die rein wissenschaftlichen Arbeiten über ätherische Öle und ihre Bestandteile, die in der Zeit vom Juli 1911 bis August 1911 erschienen sind, besprochen. Die Veröffentlichungen, die praktisches Interesse haben, sind auf S. 1290, 1544, 2035 und 2283 von Bd. 24 und auf S. 232, 702 und 1144 von Bd. 25 dieser Z. referiert worden.

#### Wissenschaftliche Mitteilungen über Terpene und ätherische Öle.

Über die desinfizierende und narkotische Wirkung der gebräuchlichsten ätherischen Öle und ihrer Bestandteile ist eine gekrönte Preisarbeit von Geinitz<sup>43)</sup> erschienen. Überraschend ist die Tatsache, daß sich die narkotischen und desinfizierenden Wirkungen der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile nicht entsprechen, es scheint sogar, daß die antiseptisch wirkende und die narkotisch wirkende Gruppe im Molekül nicht identisch sind. So sind beispielsweise das Anisöl und dessen wirksamer Bestandteil, das Anethol, als Antiseptica völlig unwirksam, während beide eine stark narkotische Wirkung besitzen. Eine Erklärung für diese Erscheinung muß wohl in dem Umstande gesucht werden, daß der Bakterienorganismus mit seinem Stoffwechsel eine ganz gesonderte Stellung in der lebenden Welt einnimmt. Zur Beurteilung der narkotischen Wirkung wurden Fische, Kaulquappen, Kröten und Frösche verwendet. Die Ausführung der Versuche kann hier nicht näher beschrieben werden, es sei nur erwähnt, daß als Grenzverdünnung die Konzentration gewählt wurde, bei der das Tier innerhalb 24 Stunden eine deutliche Narkose aufwies und sich nachher in frischem Wasser oder in frischer Luft wieder erholte. Die keimtötende Wirkung wurde an Milch ausprobiert, die mit Sulfur

<sup>39)</sup> Apothekerztg. **26**, 1057 (1911).

<sup>40)</sup> Pharm. Zentralh. **53**, 351 (1912).

<sup>41)</sup> Apothekerztg. **27**, 279 (1912).

<sup>42)</sup> Deutsch. med. Wochenschr. 1912, Nr. 6.

<sup>43)</sup> Vergleichende Versuche über die narkotischen und desinfizierenden Wirkungen der gangbarsten ätherischen Öle und deren wirksame Bestandteile. Rostock 1912.

depuratum versetzt war. Das Ausbleiben einer Schwefelwasserstoffentwicklung war ein Zeichen dafür, daß alle in der Milch anwesenden Bakterien getötet waren. Die Arbeit enthält zahlreiche Tabellen, aus denen die narkotische und antiseptische Wirkung der Öle klar ersichtlich ist.

Der zunehmende Gebrauch des Wasserstoff-superoxyds in Mundwässern hat die Firma Sachsse & Co.<sup>44)</sup> veranlaßt, die Wirkung dieses Körpers auf verschiedene Geschmackskorrigentien zu untersuchen. Dabei hat sich herausgestellt, daß es stark verändernd einwirkt auf Geraniol, Menthol, Menthyacetat, Pfefferminzöl und Zimtaldehyd, schwächer auf Carvacrol, Eugenol, Geraniumöle, Nelkenöl, Terpineol und gar nicht auf Anethol, Anisöl, Bornylacetat, Eucalyptusöl, Eucalyptol, sibirisches Fichtennadelöl, Sternanisöl und Thymol.

Zum Nachweis des Sadebaumöles, der in forensisch-chemischer Hinsicht von Bedeutung ist, benutzt Hämläinen<sup>45)</sup> die Eigenschaft des Sabinols, sich im Organismus zum Teil an Glucuronsäure zu paaren. Das Sabinol erscheint im Harn als Sabinolglucuronsäure, die durch ihr Strychninsalz gekennzeichnet ist. Dieses krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 196 bis 197° (α<sup>D</sup><sub>20</sub> — 39,60°).

Für die polycyclischen hydroaromatischen Verbindungen hat V. Grignard<sup>46)</sup> eine Nomenklatur vorgeschlagen, die sich an die Baeyersche Benennung anschließt, dieser aber in mancher Hinsicht überlegen zu sein scheint. Da sich die interessante Arbeit nicht kurz wiedergeben läßt, muß auf das Original verwiesen werden.

Auf die Wichtigkeit spektrochemischer Untersuchungen für die Konstitutionsbestimmung organischer Körper weist Auwers in Gemeinschaft mit Moosbrugge<sup>47)</sup> und Ellinger<sup>48)</sup> hin. Eine Reihe cyclischer Diene, sowie hydroaromatischer Verbindungen mit endocyclischer und semi-cyclischer Doppelbindung sind von ihnen eingehend untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß man weder aus der Dichte, noch aus dem Siedepunkt eines acyclischen Dien entnehmen kann, ob eine Verbindung mit konjugierten oder mit isolierten Doppelbindungen vorliegt. Auch die Bestimmung der Refraktion führt zu keinem Resultat. Erst die Berechnung der Molekularrefraktion oder -dispersion liefert einen befriedigenden Erfolg. Nur für den Fall, daß ein acyclisches Dien ohne Konjugation gleichzeitig Beimengungen von einem Dien mit konjugierten Doppelbindungen und einem cyclischen Isomeren enthielte, würde eine Kompensation der entgegengesetzten wirkenden Einflüsse möglich sein. Es würde hier zu weit führen, auf das experimentelle Material einzugehen. Es sei nur angeführt, daß die Autoren u. a. Geraniolen, 2-6-Dimethylocten-2-ol-6,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclogeraniolen und Homolinalool spektrochemisch untersucht haben. Es hat sich bei ihren Arbeiten herausgestellt, daß in der Literatur eine Reihe von Kohlenwasserstoffen als Alkyldencyclohexanderivate beschrieben sind, die in Wirklichkeit endocyclisch-ungesättigte Ver-

<sup>44)</sup> Apothekerztg. **27**, 19 (1912).

<sup>45)</sup> Biochem. Z. **41**, 241 (1912).

<sup>46)</sup> Bll. Soc. Chim. IV. **11**, 129 (1912).

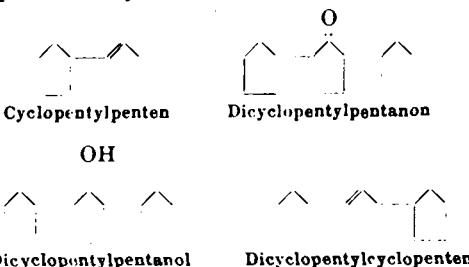
<sup>47)</sup> Liebigs Ann. **387**, 167 (1912).

<sup>48)</sup> Ibidem **387**, 200 (1912).

bindungen sind. Beispielsweise viele der von S a b a t i e r und M a i l h e<sup>49)</sup> beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

Kurz nach dem Erscheinen der Arbeit von A u w e r s erschien eine Veröffentlichung von H a n t z s c h<sup>50)</sup> über die große Bedeutung der Ultraviolettsorption für die Prüfung der Terpene auf ihre Reinheit. Nach seiner Ansicht ist die Absorptionsmethode viel empfindlicher als die Refraktionsmethode, denn durch Form und Lage der Absorptionskurve machen sich schon Unterschiede in der Siedetemperatur von  $1/10$ ° bemerkbar. H a n t z s c h hat die für die untersuchten Präparate erhaltenen Kurven in verschiedenen Tabellen zusammengestellt, in denen auf die senkrechten Linien die Logarithmen der Schichtdicken in Millimetern entsprechend  $1/1000$ -n. Lösungen und auf die wagerechte Linie die Schwingungszahlen im Ultraviolet eingetragen sind. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Absorption mit zunehmender Nähe der Doppelbindung stärker wird. Bei Pinen mit der Brückenbindung und bei Linionen mit der größten Entfernung zweier Doppelbindungen ist sie am schwächsten, sie wird stärker, wenn diese näher aneinander rücken, und erreicht ihr Maximum bei den konjugierten Bindungen, wobei die Konjugation außerhalb des Ringes ( $\beta$ -Phellandren) wirksamer als die innerhalb des Ringes ( $\alpha$ -Phellandren) ist.

Ein merkwürdiger Körper von der Zusammensetzung eines Terpens ist das C y c l o p e n t y l - c y c l o p e n t e n, das W a l l a c h<sup>51)</sup> durch Erhitzen von Cyclopentylcyclopentanol mit Chlorzink darstellte. Das Cyclopentylpentanol hatte er durch Reduktion von Cyclopentylpentanon mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten, während das Pentylpentanon bei der Reduktion von Cyclopentylpentanon nach dem Verfahren von P a l l entstanden war. Das Cyclopentylpenten unterscheidet sich von den bekannten bicyclischen Terpenen durch seinen bedeutend höheren Kp. (196,5—198°). Das Cyclopentylpentanon liefert bei der Selbstkondensation Dicyclopentylpentan und Dicyclopentylpentanol in Dicyclopentylcyclopenten übergeht, das die Zusammensetzung eines Sesquiterpens hat: Kp.<sub>100</sub> 210°.



Das Linaloolen, das nach S e m m l e r s Ansicht ein isomeres Dihydromyrcen darstellt, ist, wie S c h i m m e l & Co.<sup>52)</sup> festgestellt haben, tatsächlich mit diesem Kohlenwasserstoff identisch. Sie erhielten den Körper bei der Einwirkung von Natrium auf Linalool und kennzeichneten ihn durch

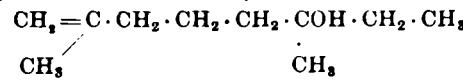
<sup>49)</sup> Compt. rend. 139, 343 (1904).

<sup>50)</sup> Ber. 45, 553 (1912).

<sup>51)</sup> Liebigs Ann. 389, 178 (1912).

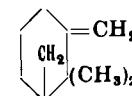
<sup>52)</sup> Ber. Schimmel & Co. Oktober 1911, 127.

das Tetrabromid vom F. 88—88,5°. Auch die Invertierungsprodukte, das Cyclolinalolen und das Cyclodihydromyrcen sind identisch. Geschieht die Invertierung mit Eisessig und Schwefelsäure bei niedriger Temperatur, so ist es leicht, den Alkohol Dihydrolinalool (2,6-Dimethylocten-1-ol-6).



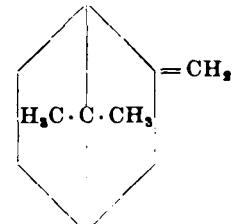
zu fassen. Er ist durch ein Phenylurethan vom F. 61° charakterisiert. Das Dihydrolinalool stellte die Firma auch aus Methylheptenon verschiedener Herkunft<sup>53)</sup> und Magnesiummethyljodid dar. Der dabei resultierende Alkohol zeigte dieselben Konstanten wie das oben erwähnte Dihydrolinalool, er lieferte aber merkwürdigerweise kein scharf schmelzendes Phenylurethan.

Über die Konstitution des Camphens hat sich A u w e r s<sup>54)</sup> geäußert. Zwar ist durch die Arbeiten von A s c h a n und L i p p bewiesen worden, daß die Camphene verschiedenen Ursprungs im Gegensatz zu den Ansichten von M o y c h o und Z i e n k o w s k i im wesentlichen einheitlicher Natur sind, über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe vermag die chemische Untersuchung keine Auskunft zu geben. Das spektrochemische Verhalten des Camphens scheint keinen Zweifel darüber zu lassen, zu welcher Klasse der Terpene es gehört. A u w e r s hat die von W a l l a c h, B r ü h l E i j k m a n n und H e l l e für Dichte und Refraktion des Camphens gefundenen Werte umgerechnet für eine Temperatur von 50° und für M<sub>D</sub> 44,02 und M<sub>A</sub> 43,73 gefunden. Auf Grund der in den letzten Jahren auf spektrochemischem Gebiete gesammelten Erfahrungen läßt sich mit Bestimmtheit sagen, daß Camphen eine ungesättigte Verbindung ist. Die für die Exaltationen E<sub>A</sub> und E<sub>D</sub> gefundenen Werte deuten darauf hin, daß Camphen ein semicyclischer Kohlenwasserstoff ist, womit auf spektrochemischem Wege die Richtigkeit der W a g n e r - schen Camphenformel erwiesen wäre.



W a g n e r s c h e Camphenformel.

Auf dieselbe Weise läßt sich der Beweis für die Richtigkeit der W a l l a c h s c h e n Fenchenformel bringen.



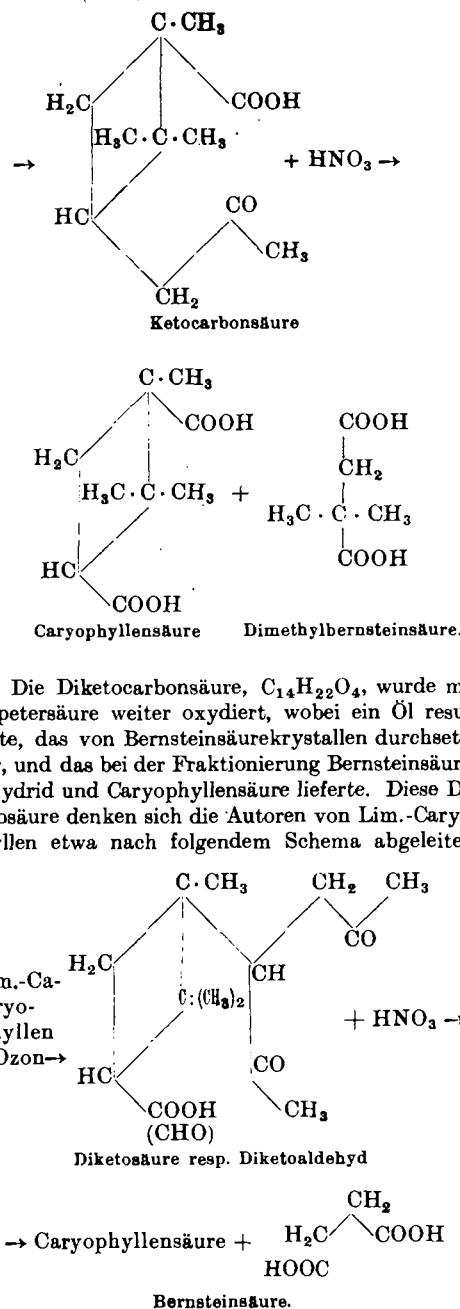
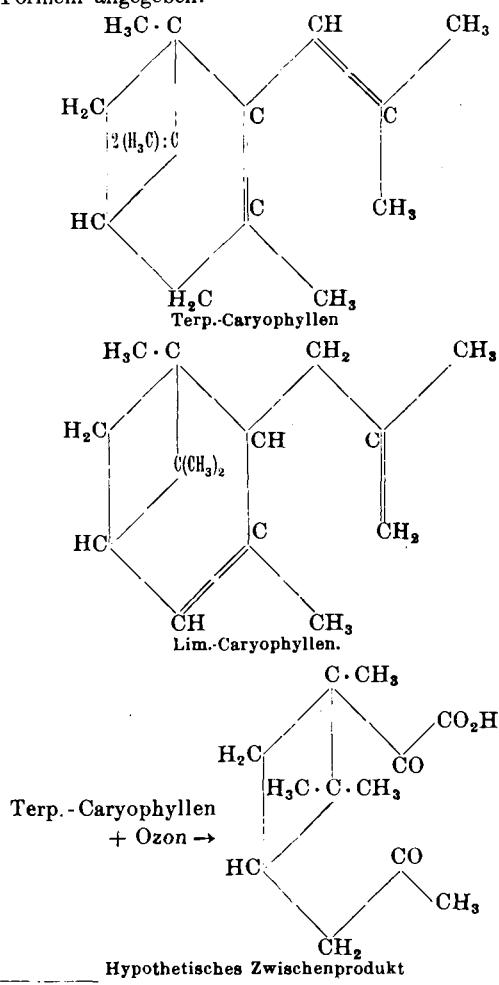
W a l l a c h s c h e Fenchenformel.

Die Chemie der Sesquiterpene ist in diesem Berichtsabschnitt durch wertvolle Arbeiten von S e m m l e r und seinen Mitarbeitern über das Ca-

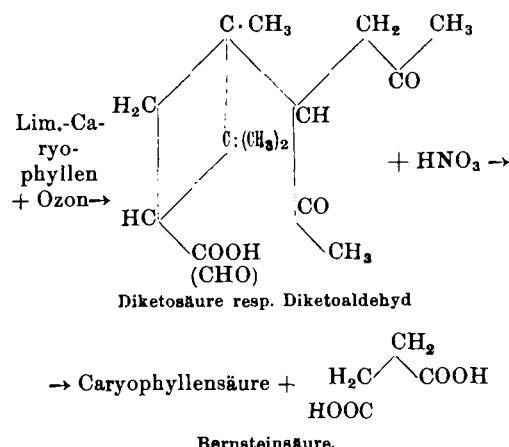
<sup>53)</sup> Ibidem April 1912, 173.

<sup>54)</sup> Liebigs Ann. 387, 240 (1912).

ryophyllen und das Cedren bereichert worden. Es ist Semmler und Mayer<sup>55)</sup> gelungen nachzuweisen, daß das Caryophyllen aus zwei isomeren Sesquiterpenen, dem Terp.- und dem Lim.-Caryophyllen besteht. Zu diesen Schlüssen sind sie durch die Erfolge ihrer Oxydationsversuche gekommen. Zwar haben sich schon früher andere Forscher, wie Deussen und Haarmann mit der Oxydation des Caryophyllens beschäftigt, doch das von ihnen angewandte Oxydationsmittel, das Kaliumpermanganat liefert nach der Ansicht Semmlers keine brauchbaren Resultate, da es nicht ausgeschlossen ist, daß sich die erhaltenen Oxydationsprodukte von einem Invertierungsprodukt des Caryophyllens ableiten. Die einzige brauchbare Methode ist die Ozonisierung. Dabei enthielten sie saure und neutrale Spaltungsprodukte. Es bildete sich eine Diketocarbonsäure  $C_{14}H_{22}O_4$  und eine Ketocarbonsäure  $C_{11}H_{18}O_3$ , die bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Dicarbonsäure  $C_9H_{14}O_4$  lieferte, welche die Autoren Caryophyllensäure nennen, und die große Übereinstimmung mit der Pinsäure zeigt. Neben der Caryophyllensäure hatte sich bei der Oxydation ein Säure  $C_{11}H_{18}O_3$ , Dimethylbernsteinsäure, gebildet. Dieselben Oxydationsprodukte entstehen bei der Behandlung der Ketonsäure mit Bromlösung. Für diese Vorgänge werden folgende Formeln angegeben:



Die Diketocarbonsäure,  $C_{14}H_{22}O_4$ , wurde mit Salpetersäure weiter oxydiert, wobei ein Öl resultierte, das von Bernsteinsäurekrystallen durchsetzt war, und das bei der Fraktionierung Bernsteinsäure-anhydrid und Caryophyllensäure lieferte. Diese Diketosäure denken sich die Autoren von Lim.-Caryophyllen etwa nach folgendem Schema abgeleitet:



Die neutralen Oxydationsprodukte waren ein Keton  $C_{10}H_{18}O$ , ein Diketon  $C_{12}H_{20}O_2$  und ein Diketoaldehyd  $C_{14}H_{22}O_3$ . Das Keton  $C_{10}H_{18}O$  scheint ein sekundäres Spaltungsprodukt der Ozonisierung zu sein. Das Diketon  $C_{12}H_{20}O_2$  lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Dimethylbernsteinsäure und Caryophyllensäure. Der Diketoaldehyd  $C_{14}H_{22}O_4$  konnte zu Caryophyllensäure und Bernsteinsäure abgebaut werden. Semmler hat also bewiesen, daß sich das Caryophyllen von den Terpenen ableitet und nicht, wie Deussen vermutet, ein Derivat des Naphthalins ist. Von den zahlreichen bekannten Sesquiterpenen sind augenblicklich Caryophyllen und die Santalene die einzigen, deren Bau genügend aufgeklärt ist.

In einer späteren Arbeit beschreiben Semmler und Mayer<sup>56)</sup> das Tetrahydrocaryophyllen, das sie beim Einleiten von Wasserstoff in die ätherische Lösung von Caryophyllen bei Gegenwart von Platinmohr erhielten: Kp.<sub>12</sub> 122—123°.

Deussen<sup>57)</sup> war es nicht gelungen, die beiden Doppelbindungen des Caryophyllens zu sättigen. Er erhielt bei der Hydrierung nach dem Paulschen Verfahren ein Dihydrocaryophyllen vom Kp.<sub>14</sub> 129 bis 130°.

Merkwürdige Erfolge hatte Deussen<sup>58)</sup> bei der Untersuchung des  $\beta$ -Caryophyllennitrosits zu verzeichnen. Es stellte sich nämlich dabei heraus, daß dieser Körper die außerordentlich hohe Drehung + 1661,1° (in 0,1713%iger Lösung in Ligroin) besitzt, während früher ( $a$ )<sub>D</sub> irrtümlicherweise zu 102,95° und 162,49° bestimmt worden waren. Auch das  $\beta$ -Hydrochlorcaryophyllennitrosit, das beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des  $\beta$ -Caryophyllennitrosits entsteht, dreht sehr stark: ( $a$ )<sub>D</sub> + 930,4°.

Zum Nachweis des Cedrens ist von Semmler und Risse<sup>59)</sup> die Oxydation mit Ozon in Eisessig empfohlen worden. Als Reaktionsprodukt bildet sich dabei eine Cedrenketosäure, die durch Oxydation mit Salpetersäure zu Cedrendicarbonsäure abgebaut werden kann. Mit Hilfe dieser Reaktion haben Semmler und Spornitz<sup>60)</sup> zeigen können, daß das künstliche Cedren, wenn es auch nicht mit dem natürlichen identisch ist, jedenfalls viel von diesem Kohlenwasserstoff enthält. Das Cedren war durch Erhitzen von Cedrol mit 100%iger Ameisensäure erhalten worden; es zeigte  $a$ <sub>D</sub> — 85° und lieferte Cedrendicarbonsäure, die, mit dem gleichen Produkt aus natürlichem Cedren verrieben, keine Schmelzpunktsniedrigung zeigte.

Die Darstellung der optisch aktiven sek.-Phenyläthylalkohole ist Holmberg<sup>61)</sup> gelungen. Er ging von den aktiven Phenyläthylaminen aus, die er in verd. schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelte. Neben den freien Alkoholen bildeten sich ihre Nitrite. d-Phenyläthylalkohol (aus 1-Phenyläthylamin) zeigte  $a$ <sub>D</sub> 15°—4,17°. Augenscheinlich sind beide Präparate noch nicht optisch rein. Es gelang Holmberg nicht, den Alkohol auf glatte Weise aus dem Nitrit wieder zu gewinnen.

In dem japanischen Pfefferminzöl, in dem Schimmel & Co. in letzter Zeit zwei neue Körper das  $\Delta^1$ -p-Menthon-3 und d-Äthyl-n-amylcarbinol<sup>62)</sup> entdeckt haben, ist wiederum eine neue Verbindung, das d-Neomenthol aufgefunden worden. Pickard und Littlebury<sup>63)</sup> isolierten diesen interessanten Körper und beschreiben ihn als eine im Geruch vom Menthol durchaus verschiedene Substanz. Das d-Neomenthol ist identisch mit dem von Beckmann<sup>64)</sup> durch Hydrolyse des 1-Menthylphenylurethans mit Natriumäthylat bei

150° erhaltenen Alkohol. Weder d-(( $a$ )<sub>D</sub> + 19,69°. Kp.<sub>18</sub> 98°), noch l-Neomenthol (( $a$ )<sub>D</sub> 18°—19,62°; Kp.<sub>21</sub> 105°) wurden in festem Zustande erhalten. Der Alkohol stammte aus alkoholischen Bestandteilen eines soviel wie möglich von Menthol befreiten Pfefferminzöles. Diese alkoholischen Bestandteile waren in das saure Phthalat übergeführt worden, das so lange aus 95%iger Essigsäure umkristallisiert wurde, bis sich der Schmelzpunkt und die Drehung der d-Neomenthylphthalestersäure (F. 141 bis 144°; ( $a$ )<sub>D</sub> + 57,16° in Chloroform) nicht mehr änderten. Auf künstlichem Wege hatten die Autoren das Neomenthol aus einem Reaktionsprodukt isoliert, das sie aus Thymol durch Reduktion nach Sabatier und Senderens erhalten hatten.

Eine vollständige sterische Spaltung einer inaktiven Säure ( $\alpha$ -Phenylhydrozimtsäure) mittels Mentholveresterung haben Rupé und Kerckovius<sup>65)</sup> durchgeführt. Zu diesem Zwecke erhielten sie das Chlorid der Säure mit Menthol bei Gegenwart von Pyridin und erhielten dabei einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Ester, die ( $a$ )<sub>D</sub> 20°—84,99° und —21,97° zeigten. Die aus dem Ester regenerierten Säuren zeigten merkwürdigerweise ihre richtige Drehung nur kurze Zeit.

Auf dem Gebiete der Sesquiterpenalkohole ist eine Arbeit von Semmler und Mayer<sup>66)</sup> über das Guajol erwähnenswert. Genannte Forscher oxydierten den Alkohol in wässrigem Aceton mit Kaliumpermanganat und isolierten als Reaktionsprodukt ein Glycerin  $C_{15}H_{28}O_3$  vom F. 210—211°, das das erste Glycerin der Sesquiterpenreihe sein dürfte. Nach der Molekularrefraktion zu urteilen, ist das Guajol bicyclisch. Gleichfalls bicyclischer Natur scheint ein noch unbekannter Sesquiterpenalkohol  $C_{16}H_{26}O$  zu sein, den Semmler und Mayer<sup>67)</sup> aus dem Nelkenstiöl isolierten: Kp.<sub>8</sub> 138 bis 148°, D.<sub>20</sub> 0,9681.

Von Sabatier und Mailhe<sup>68)</sup> ist eine interessante Darstellungsmethode für Aldehyde beschrieben worden. Sie besteht darin, daß die Dämpfe eines Gemisches von Fettsäuren und Ameisensäure über auf 250—300° erhitztes Titanoxyd geleitet werden. Es bildet sich auf diese Weise der Fettsäure entsprechende Aldehyd, während ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entweicht. Nach dieser Methode lieferten Capryl- und Nonylsäure 90 und 85% der theoretischen Ausbeute des entsprechenden Aldehyds. Benzoësäure läßt sich nach diesem Verfahren schwer in Benzaldehyd umwandeln. Phenylessigsäure aber liefert 75% Phenylacetaldehyd.

Auf originelle Weise hat H. Malosse<sup>69)</sup> die Dichte des Camphers bestimmt. Er stellte Lösungen verschiedener Stärke (p) von Campher in einigen organischen Lösungsmitteln dar und bestimmte von jeder Lösung die Dichte (D.<sub>20</sub><sup>4</sup>). Die Werte für p trug er auf die Abzisse, die von D.<sub>20</sub><sup>4</sup> auf die Ordinate ein. Durch Extrapolation erhielt er für die Dichte Kurven, welche die auf Punkt 100 der Abszissenachse errichtete Ordinate im Durchschnitt

<sup>56)</sup> Ber. 45, 1393 (1912).

<sup>57)</sup> Liebigs Ann. 388, 156 (1912).

<sup>58)</sup> Liebigs Ann. 388, 160 (1912).

<sup>59)</sup> Ber. 45, 355 (1912). Diese Z. 25, 704 (1912).

<sup>60)</sup> Ber. 45, 1553 (1912).

<sup>61)</sup> Ber. 45, 997 (1912).

<sup>62)</sup> Vgl. diese Z. 25, 1145 (1912).

<sup>63)</sup> J. Chem. Soc. 101, 109 (1912).

<sup>64)</sup> J. prakt. Chem. II, 35, 30 (1897).

<sup>65)</sup> Ber. 45, 1398 (1912).

<sup>66)</sup> Ber. 45, 1390 (1912).

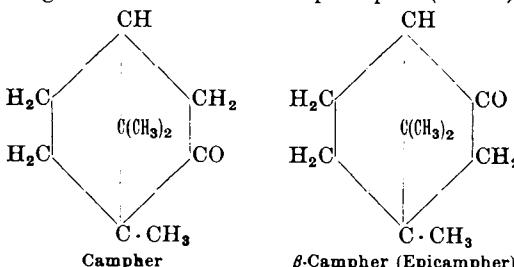
<sup>67)</sup> Ber. 45, 1392 (1912).

<sup>68)</sup> Compt. rend. 154, 561 (1912).

<sup>69)</sup> Compt. rend. 154, 1697 (1912).

in 0,963 schnitten. Hieraus schließt er, daß Campher die Dichte 0,963 besitzt.

Über eine interessante Synthese des Epicamphers ( $\beta$ -Camphers) berichten Bredt und Perkin<sup>70</sup>). Der Methylester der Bornylenkarbonsäure liefert bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat Bornylenhydroxamsäure,  $C_{10}H_{15} \cdot C(OH)$ : NOH, vom F. 136°, die durch ein Acetyl derivat vom F. 112° gekennzeichnet ist. Diese Hydroxamsäure lagert sich merkwürdigerweise beim Erhitzen um unter Bildung von Epicampher und Ammoniak. Das Natriumsalz der Hydroxamsäure wird bei der Behandlung mit Toluol-p-sulfonylchlorid in eine sirupartige Masse verwandelt, aus der Epicampher in einer Ausbeute von 60% nach Zusatz von Salzsäure durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wurde. Epicampher schmilzt bei 184—185°: ( $\alpha$ )<sub>D</sub> — 58,24°. Er liefert ein Oxim vom F. 103° und ein Semicarbazone vom F. 238°. Bromepicampher schmilzt bei 100° ([ $\alpha$ )<sub>D</sub> — 69,3°]. Die Reduktion des Epicamphers führt zu Epiborneol: F. 182—183°, F. des Urethans 82°. Vielleicht ist es noch nicht ganz rein und besteht aus einer Mischung von Epiborneol und Episoborneol. Bei der Behandlung mit Natriumamid und Isoamylnitrit liefert Epicampher ein Gemisch von 2 Isonitrosoderivaten  $C_{10}H_{14}O$ : ONO, die sich durch Umkristallisieren aus Petroläther in  $\alpha$ -Isonitrosoepicampher (F. 170°. ( $\alpha$ )<sub>D</sub> — 201,9°) und  $\beta$ -Isonitrosoepicampher (F. 140°. ( $\alpha$ )<sub>D</sub> — 184,3°) trennen lassen; letzteres verwandelt sich durch Erhitzen in das  $\alpha$ -Isomere. Aus beiden Körpern resultiert bei der Behandlung mit Formaldehyd und Salzsäure Campherchinon und mit konz. Schwefelsäure Camphersäureamid (F. 244°). Aminoepicampher entsteht bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung: F. 168—170°. Epicampher-carbonsäure,  $C_{10}H_{15}O \cdot CO_2H$ , bildet sich der Einwirkung von Natrium oder Natriumanid auf Epicampher bei Gegenwart von Kohlensäure: F. 122°. Schließlich wird noch die Bromepicamphercarbonsäure erwähnt, die bei 148—150° schmilzt unter Bildung des oben erwähnten Bromepicamphers (F. 134°).



Bei der Hydrierung von ungesättigten Terpenketonen mit Nickeloxyd als Katalysator und Wasserstoff unter hohem Druck haben I p a t i e w und B a l a t s c h i n s k y<sup>71)</sup> festgestellt, daß die Reduktion der Doppelbindung bei 220—240° stattfindet, und daß die Carboxylgruppe erst bei 260 bis 280° angegriffen wird. In der Mentholreihe darf die Temperatur 260° nicht überschreiten, da sich sonst Menthan bilden würde.

Das Keton Pinolen ist von Wallach<sup>72)</sup> als

<sup>70</sup>) Proc. Chem. Soc. **28**, 56 (1912).

71) Ber. 44, 3461 (1911)

<sup>72)</sup> Liebigs Ann. **384**, 193 (1911).

ein Acetylisopropylcyclopenten erkannt worden. Durch Reduktion nach der Methode von **P a l** liefert es Dihydropinolon (1-Acetyl-3-isopropylcyclopentan). Das Dihydropinolon ist im Gegensatz zu dem gelb gefärbten Pinolon farblos, wie man das häufig bei gesättigten und ungesättigten Ketonen antrifft.

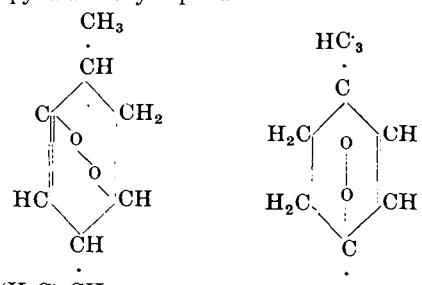
Aus pinsaurem Calcium entsteht, nach einer Mitteilung von B o n s d o r f <sup>73</sup>) sehr wahrscheinlich 1-Isopropyl-2-ketopentametylen und nicht das zu erwartende bicyclische Keton.

Menthon lässt sich, wie Skworzow<sup>74)</sup> gefunden hat, in einem Autoklaven in Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel mit Natrium reduzieren, wobei ein Gemenge von festem und flüssigem Menthol entsteht.

Die Kondensationsprodukte des natürlichen Menthons mit Phenylmagnesiumbromid, und Cyclohexylmagnesiumbromid sowie die des Thymols mit Phenyl- und Cyclohexylmagnesiumbromid mit den zugehörigen Kohlenwasserstoffen, sind von Murrat<sup>75)</sup> beschrieben worden.

W a l l a c h hat gefunden<sup>76)</sup>, daß Nitrosopinen in methylalkoholischer Lösung nach dem P a a l - schen Verfahren zu einem isomeren Pinocamphon-oxim vom F. 87° reduziert wird.

Mit großem Erfolg hat Nelson<sup>77)</sup> und kurz nach ihm Wallach<sup>78)</sup> das Askaridol, den wirksamen Bestandteil des amerikanischen Wurmsamenöles (von *Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum*) untersucht. Die von Nelson für das Askaridol aufgestellte Strukturformel I hält Wallach für wenig wahrscheinlich, vielmehr hat es den durch die Formel (II) zum Ausdruck gebrachten Bau. Wallach hat nämlich das Askaridol nach dem Verfahren von Paul reduziert und dabei beobachtet, daß es mit beispieloser Geschwindigkeit 4 Wasserstoffatome aufnimmt. Als festes Reduktionsprodukt bildete sich ein neues Terpin, 1,4-Terpin (Terpinenterpin) vom F. 116—117°, das beim Erwärmen mit Oxalsäure 1,4-Cineol liefert. Ferner war in dem mit Oxalsäure aus dem Terpin erhaltenen Reaktionsprodukt ein Terpinenol vorhanden, wodurch das Terpin als eine Verbindung der Terpinenreihe charakterisiert wurde. Die von Nelson beschriebene Säure  $C_{10}H_{16}O_6$  vom F. 186 bis 187° scheint nach Wallach in Wirklichkeit die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O_8$  zu haben mit  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -Methylisopropyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dioxvadininsäure identisch zu sein.



(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH  
I. Askaridel nach Nelson, II. Askaridel nach Wallen

<sup>73)</sup> Ber. 44 3208 (1911).

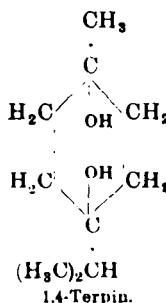
<sup>74)</sup> J. prakt. Chem. II, 84, 422 (1912).

75) J. de Pharm. et Chim. 103: 294 (1911).

76) Liebigs Ann. 369, 185 (1912).

<sup>77</sup>) Vgl. diese Z. 25, 233 (1912).

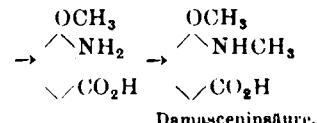
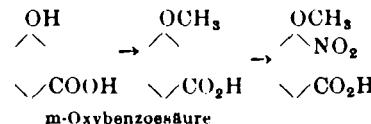
78) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Sitzung vom 17./2. 1912.



Das Alkaloid Damascenin, das dem Schwarzkümmelöl von *Nigella damascena* die schön blaue Fluorescenz verleiht, ist von A. J. Ewings<sup>79)</sup> auf synthetischem Wege erhalten worden. Aus m-Oxybenzoësäure stellte er m-Methoxybenzoësäure dar durch Behandlung der alkalischen Lösung von m-Oxybenzoësäure in Methylalkohol mit Methylsulfat und Kaliumhydroxyd. Die m-Methoxybenzoësäure wurde zu 2-Nitro-3-methoxybenzoësäure nitriert, die bei der Reduktion 2-Amino-3-methoxybenzoësäure lieferte. Diese Säure gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Einschmelzrohr das Hydrojodid der 2-Methylamino-3-methoxybenzoësäure. Das Hydrochlorid dieser Säure ist mit dem der Da-

<sup>79)</sup> J. Chem. Soc. 101, 544 (1912).

masceninsäure, ihr Methylester, Methyl-2-methylamino-3-methoxybenzoat, mit Damascenin identisch. Das synthetische Produkt gibt mit dem Naturprodukt keine Schmelzpunktsniedrigung. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß die alten für das Damascenin aufgestellten Formeln (von Schneider, Pommerehne und Keller) unrichtig sind



Schließlich sei noch eine Arbeit von Ribanna<sup>80)</sup> über das Ambrain erwähnt. Diese Substanz kommt in dem kostbaren Riechstoff Ambra vor und besitzt wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}$ . Sie schmilzt bei  $82-86^\circ$ . Sie bildet ein Octobromsubstitutionsprodukt und ein Pentachlorsubstitutionsprodukt.

[A. 174.]

<sup>80)</sup> Compt. rend. 134, 1729 (1912).

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Das Brauereigewerbe in Uruguay.** Nach den Angaben des statistischen Amts in Montevideo wurden in den Jahren 1910 (und 1909) 24 544 (14 864) kg Hopfen im Werte von 7852 (4757) Doll. (1 Doll. = 4,35 M) in Uruguay eingeführt, hierin ist auch die unmittelbare Durchfuhr nach Brasilien, d. h. nach einigen Plätzen in Rio Grande do Sul, sowie nach Corumbá und Cuyabá in Matto Grosso, wo sich kleinere Brauereien befinden, eingeschlossen.

Der den Wertzahlen zugrundeliegende Verzollungswert beträgt 0,32 Doll. das kg, hat aber nichts mit dem wirklichen Werte zu tun. Unter den Herkunftsändern nimmt Deutschland die herrschende Stellung ein. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, daß unter der deutschen Herkunft der gesamte über deutsche Häfen verschiffte böhmische Hopfen mit einbezogen ist. Die bisher in Uruguay gezogenen Gerstensorten eignen sich wie in Argentinien wegen ihres hohen Proteingehaltes nicht zur Malzbereitung. Auch sollen die klimatischen Verhältnisse, die ein schnelles Reifen der Frucht mit sich bringen, der Verwendung der Gerste zur Malzbereitung nicht günstig sein. Man hat in der Cerveceria Uruguay in Montevideo mit den neuesten Apparaten und erfahrenen Werkleuten jahrelang Versuche gemacht, heimische oder importierte Gerste zu Malz zu verarbeiten, sie aber endgültig aufgegeben. Da außerdem Malz denselben Einfuhrzoll zu zahlen hat wie unverarbeitete Gerste (bei einem Verzollungswerte von 4,50 Doll. den Doppelzentner Gerste und von 9 Doll. den Doppel-

zentner Malz), so verwenden die Brauer jetzt nur Malz, das sie vom Ausland her beziehen.

Der Einfuhrzoll auf Bier beträgt, einerlei, ob es sich um Bier im Faß oder in Flaschen, um teures oder billiges Bier handelt, 0,16 Doll. das Liter. Unter Hinzurechnung eines 5%igen Zuschlagzolles und der Nebenabgaben von 3,65% vom Verzollungswerte, der für Flaschenbier 0,227 Doll. die Flasche und für Bier im Faß 0,18 Doll. das Liter beträgt, hat Bier in Flaschen 0,18 Doll. und Bier im Faß 0,175 Doll. das Liter an Eingangsabgaben zu zahlen. Der Belastung des ausländischen Bieres mit diesen Eingangsabgaben steht die Belastung des inländischen Bieres mit einer Verbrauchssteuer gegenüber, die nur 0,03 Doll. das Liter beträgt.

Unter diesem Zollsystem haben die ursprünglich in Montevideo gegründeten drei Brauereien nicht prosperieren können. Aus ihrer Fusion ist die bereits erwähnte „Cerveceria Uruguay“ hervorgegangen, eine Aktiengesellschaft, die mit einem eingezahlten Kapital von 680 000 Doll. (etwa 2 958 000 M) und einer Hypothekenschuld von gegenwärtig noch 150 000 Doll. (etwa 650 000 M) arbeitet und in den letzten Jahren steigende Dividenden, für das letzte Geschäftsjahr 12%, verteilt hat. In der Gesellschaft ist deutsches Kapital in der Mehrheit. Die geschäftliche Leitung ist in deutschen Händen. Die Arbeiter sind größtenteils aus Böhmen. Neben dieser Brauerei besteht noch die „Cerveceria Montevideana“, ebenfalls eine Aktiengesellschaft mit einem Kapital von 600 000 Doll., das jedoch noch nicht voll eingezahlt ist. In ihr sind einheimische und italienische Interessen überwiegend vertreten. — Der Verbrauch von Bier