

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 617—640

Aufsatzteil

24. Oktober 1913

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe (August 1912—Juli 1913).

Von A. RECLAIRE.

(Eingeg. 22./9. 1913.)

Aus den vom Statistischen Amt veröffentlichten Ausfuhrziffern für ätherische Öle und Riechstoffe geht hervor, daß sich die Industrie der flüchtigen Öle auch im vergangenen Jahr günstig entwickelt hat. Aus der auf S. 624 wiedergegebenen Tabelle ersieht man, daß nicht allein die Ausfuhrmengen der fertigen Fabrikate, sondern auch ihr Wert bedeutend gestiegen ist. Für die Tarif-Nr. 353b (Orangen-, Citronen-, Bergamottöl) liegen diesmal keine Ausfuhrzahlen vor, was mit Rücksicht auf die enormen Preise, die im vergangenen Winter für die Agrumenöle bezahlt sind, interessant gewesen wäre. Die vor einigen Jahren in eine Aktiengesellschaft umgewandelte Firma Heine & Co. verteilte für das vergangene Jahr 15% Dividende. Anderes Zahlenmaterial über die Industrie der ätherischen Öle ist aus bekanntem Grunde nicht zugänglich.

Im folgenden sind die im Berichtsjahr bekannt gegebenen Zolltarifentscheidungen und -bestimmungen kurz zusammengefaßt:

Zollpolitisches.

Deutschland. Ein als Abfallöl bezeichneter Fabrikationsrückstand des Lemongrasöls (Herstellungsland Schweiz) ist wie künstlicher Riechstoff mit 80 M für 1 dz zu verzollen¹⁾. Dasselbe gilt für Linalylacetat-, Terpinylacetat- und Lemongrasölvorläufe²⁾.

Britisch-Indien. Ab Januar 1913 hat der Einfuhrzoll für gereinigten Campher in Kuchen (Tr.-Nr. 11) 1 Rup. 6 Ann. für das Pfund betragen (früher 1 Rup. 8 Ann.)³⁾.

Canada. Im Ausführungsgesetz betr. die Verfälschung von Drogen und Nahrungsmitteln sind Normalien für Terpentin (?öl) festgesetzt worden, je nachdem das Produkt für medizinische oder andere Zwecke verkauft wird⁴⁾. Die Vorschriften entsprechen ungefähr den Anforderungen, die man dem Terpentingöl des Handels stellt. Auch für aromatische Extrakte („flavoring extracts“ z. B. Lösungen von Cumarin, Citronenöl, Benzaldehyd, Methylsalicylat usw.) sind Normalien festgelegt worden⁵⁾. Schließlich sind am 13./5. 1913 neue Zollsätze in Kraft getreten. Ätherische Öle, nicht besonders vorgesehen, einschließlich Lorbeer-, Limetten- und Pfefferminzöl, sind mit 7,5% für den allgemeinen Tarif zu verzollen⁶⁾. Endlich ist der Einfuhrzoll für Pfefferminzöl für weitere technische Verarbeitung von 15 auf 10% vom Wert unter dem Generaltarif herabgesetzt worden⁷⁾.

Chile. Haarwasser sind mit 3 Pesos für 1 kg Rohgewicht zu bewerten und mit 65% vom Wert zu verzollen⁸⁾.

Columbien. Laut Verfügung vom 18./9. 1912 sind Genuesisches Wasser und Floridawasser nach Kl. 7 des Tarifs mit 0,15 Peso für 1 kg und dem Zuschlag von 70% zollpflichtig⁹⁾. Bayrum ist nach der 7. und Terpentin nach der 6. Klasse zu verzollen¹⁰⁾.

Costa-Rica. Etais und Schachteln für Parfüms, feine Seifen, Haarwasser, Essenzen u. dgl. sind nach T.-Nr. 125 mit 3 Colones (6 M) für 1 kg zollpflichtig¹¹⁾.

Dänemark. Vanillintabletten, angeblich 10% Vanillin enthaltend, sind nach T.-Nr. 98 (1 kg 3 Kr) zu verzollen¹²⁾.

Ecuador. Zolltarifänderung: wohlriechende Wasser für 1 kg 0,04, früher 0,10 Rohgew.¹³⁾.

Finnland. Zolltarifentscheidungen: Riechwasser, in Flaschen, in Schachteln verpackt, die mit in die Hand des Käufers übergehen, wird samt den Schachteln gewogen und nach T.-Nr. 200 Abs. 2 mit 400 finn. M für 100 kg Rohgewicht verzollt¹⁴⁾. Ein aus gereinigtem Mineralöl bestehendes Terpentin (?öl)ersatzmittel („Turpentine Substitute“) ist nach T.-Nr. 161, Ziffer 3, Abs. 2 mit 8,20 finn. M für 100 kg zollpflichtig¹⁵⁾.

Frankreich. Rosengeraniumöl, terpenfrei, ist als nicht terpenfreies Rosengeraniumöl (T.-Nr. 112) unter Zugrundelegung des doppelten Gewichtes des terpenfreien Öles zollpflichtig¹⁶⁾. — An Stelle von rohem Campheröl darf neuerdings auch Mirbanöl im Verhältnis vor. 400 g auf 100 kg Eigelb zur Vergällung zugelassen werden¹⁷⁾. — Eine Zusammenstellung einiger für die Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe wichtigen Zolltarifentscheidungen findet sich im Bericht von Roure-Bertrand Fils¹⁸⁾. Es muß hier auf das Original verwiesen werden. — Für die nachstehenden terpenfreien flüchtigen Öle ist der Faktor angegeben, mit dem ihr Gewicht multipliziert werden soll, um das der Zollberechnung zugrunde liegende Gewicht zu erhalten: Angelicaöl (aus Wurzeln) 30, (aus Samen) 8, Anisöl 3, Sternanisöl 2, Lavendelöl 2, Bitterpomeranzenöl 30, Canangaöl 10, Sellerieöl 10, Eucalyptusöl 5, Wacholderbeeröl 30, Hopfenöl 10, Limettenöl 30, Mandarinenöl 70, Muskatnußöl 10, Pomeranzenöl 6, Latschenkiefenöl 20 und verschiedene andere Öle¹⁹⁾.

Französisch-Westafrika. Zolltarifänderung: Für alkoholhaltige Parfümerien richtet sich der Zollsatz nach dem Weingeistgehalt, jedoch darf die Höhe des Zolls nicht weniger betragen als 5% des Wertes²⁰⁾.

Italien. Benzylacetat wird als Fruchttäther nach T.-Nr. 12e mit 3 Lire für 1 kg verzollt²¹⁾. Infolge des Handels- und Schiffsverkehrs zwischen Japan und Italien sind die Agrumenöle (ex 95 ex 1 jap. Tarif) frei²²⁾.

Niederlande. Benzylalkohol fällt unter die Tarifstelle Riech- und Parfümeriewaren mit 5% des Wertes²³⁾, ebenso Indol²⁴⁾, Limonen- und Linaloeöl. Phenyläthylalkohol fällt unter Tarifstelle „alle anderen derartigen aus oder mit Alkohol zubereiteten Stoffe“. Zollsatz 2,35 Gulden für 1 kg²⁵⁾. Nerolin fällt wiederum unter die erstgenannte Tarifstelle²⁶⁾, ebenso Benzylbenzoat und Patchouliöl.

Österreich-Ungarn. Phthalsäurediäthylester (T.-Nr. 622) ist mit 15% vom Wert oder mit 120 K für

¹¹⁾ Ibidem Nr. 4, S. 7.

¹²⁾ Angew. Chem. **26**, III, 25 (1913).

¹³⁾ Ibidem 33.

¹⁴⁾ Ibidem **25**, 2658 (1912).

¹⁵⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1913, Nr. 49, S. 8.

¹⁶⁾ Angew. Chem. **26**, III, 1 (1913).

¹⁷⁾ Ibidem 73.

¹⁸⁾ Ber. Roure-Bertrand Fils, April 1913, 38.

¹⁹⁾ Angew. Chem. **26**, III, 570 (1913).

²⁰⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1912, Nr. 96, S. 7.

²¹⁾ Ibidem 1913, Nr. 78, S. 8.

²²⁾ Ibidem Nr. 67, S. 9.

²³⁾ Ibidem 1912, Nr. 98, S. 6 u. 7.

²⁴⁾ Angew. Chem. **25**, 1910 (1912).

²⁵⁾ Ibidem **26**, III, 146 (1913).

²⁶⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1912, Nr. 62, S. 10; 1913, Nr. 80, S. 9.

¹⁾ Chem.-Ztg. **36**, 952 (1912).

²⁾ Angew. Chem. **25**, 2485 (1912).

³⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1913, Nr. 8, Seite 7.

⁴⁾ Angew. Chem. **25**, 1908 (1912).

⁵⁾ Ibidem **26**, III, 9 (1913).

⁶⁾ Ibidem 385.

⁷⁾ Ibidem **25**, 1724 (1912).

⁸⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1913, Nr. 13, Seite 12.

⁹⁾ Ibidem 1912, Nr. 132 S. 9.

¹⁰⁾ Ibidem 1913, Nr. 64, S. 11. Angew. Chem. **26**, III, 409 (1913).

100 kg und vertragsmäßig mit 40 K für 100 kg zu verzollen²⁷⁾.

Rußland. Es ist die zollfreie Wiedereinfuhr von leeren eisernen Fässern, in denen Terpentinöl aus Rußland ausgeführt worden ist, unter Berücksichtigung der Vorschriften vom 26./7. 1912 gestattet²⁸⁾.

Sarawak. Ausfuhrzolländerung: Campher, 1 Kätti 3,50 Dollar, bisher 4,50 Dollar für 1 Kätti²⁹⁾.

Schweiz. Terpenylacetat fällt, je nachdem es in Umschließungen von mehr als 1 kg oder von 1 kg und darunter eingeht unter die T.-Nr. 982 oder 983 (Zollsatz 45 oder 90 Fr. für 1 dz). Laurinsäureäthylester ist nach T.-Nr. 1052 mit 8 Fr. für 1 dz zollpflichtig³⁰⁾.

Südnigeria. Geraniumessenz und indisches flüchtiges Öl sind zollfrei³¹⁾.

Uruguay. Parfümerien werden mit 51% vom Wert verzollt³²⁾.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Die in § 639 für Enfleuragefette vorgesehene Zollfreiheit erstreckt sich nur auf Fette, die eine einzige Blütenessenz enthalten, dagegen unterliegen Fette, die mehrere Essenzen enthalten, als nicht besonders erwähnte Mischungen von Ölen nach § 3 einen Wertzoll von 25% oder, wenn alkoholhaltig oder mit Alkohol hergestellt, einen Zoll von 55 Cts. für 1 Pfd.³³⁾. — Mit Terpentinöl vermisches Lavendelöl genießt nach einer Entscheidung des „Board of General Appraisers“ nicht nach § 639 Zollfreiheit, sondern ist mit 55 Cts. für 1 Pfd. zu verzollen³⁴⁾. — Cherry laurel water ist nicht als Blütenwasser nach § 67 mit 20% vom Wert, sondern als ein medizinisches Präparat nach § 65 mit 55 Cts. für 1 Pfd. zollpflichtig³⁵⁾. Nach Entscheidung des „Board of General Appraisers“ sind Cypressen-, Nelken-, Cardamomen-, Ceylon- (Zimt-) und Poleiminzöl als ätherische Öle nach § 3 mit 25% vom Wert zu verzollen, da das Destillationsverfahren ihnen den Charakter von Drogen genommen hat. Menthol ist mit 25% vom Wert zollpflichtig³⁶⁾.

Produktion und Marktverhältnisse einiger wichtiger Öle.

In Altjapan wies die Camphererzeugung im Geschäftsjahr 1911/12 eine normale Entwicklung auf, während sie in Formosa einen nicht unbedeutenden Ausfall zu verzeichnen hatte. Nach einer Zeitungsnachricht soll die Lage des Camphermonopols sehr günstig sein, indem es mit 55% der gesamten Camphererzeugung den Weltmarkt wieder zu einem guten Teil beherrscht. Die Welterzeugung wird auf 5 Millionen Kätties geschätzt.

Über die Zukunft der Camphergewinnung auf Formosa³⁷⁾ verlautet aus japanischer Quelle wenig Günstiges. Es sollen die Campherwälder im Binnenlande nicht unerschöpflich sein, wie bisher angenommen wurde, sondern höchstens noch 20 Jahre produktiv sein. Die Erfahrungen, die man mit den Anpflanzungen gemacht hat, sind angeblich schlecht. Es sollen die Bäume erst nach etwa 30 Jahren ertragsfähig sein und nicht schon nach 7 Jahren, wie man früher vermutet hat. Die Neuanpflanzungen auf den Bonin-Inseln und im Idzu-Gebiet (Japan) haben für den Weltbedarf keine Bedeutung. Wie ersichtlich, sind die aus Japan stammenden Gerüche recht ungünstig. Demgegenüber steht, daß die Campherraffination in Formosa in größerem Umfang aufgenommen worden ist, als bisher der Fall war. Die Campherausfuhr aus Formosa betrug 1911 5 613 718 Pfd., von denen 2 374 666 Pfd. nach Deutschland, 2 039 500 Pfd. nach den Vereinigten Staaten, 562 267 Pfd. nach Frankreich und 472 000 Pfd. nach England gingen. Die Ausfuhr zeigte eine Verminderung von 872 544 Pfd. gegen das vorige

Jahr. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Wert der Campherausfuhr aus Formosa und Japan während der letzten 10 Jahre:

	Campherausfuhr aus	
	Japan Yen	Formosa Yen
1902	3 404 833	2 849 132
1903	3 537 844	2 518 305
1904	3 168 197	2 199 320
1905	2 566 233	2 052 933
1906	3 632 785	2 222 729
1907	5 026 858	2 619 143
1908	2 063 410	1 710 493
1909	3 469 398	4 377 816
1910	2 964 369	3 932 750
1911	3 143 084	3 403 208

Die Camphererzeugung Chinas ist augenblicklich so gering, daß in einigen chinesischen Ausfuhrstatistiken Campher nicht mehr vorkommt. — Es werden immer noch mit Kolophonium verfälschte Cassiaöle in den Handel gebracht, was sich nur dadurch erklären läßt, daß das Interesse für kolophoniumfreies Öl nicht so allgemein ist, wie es wohl wünschenswert wäre. Es scheint aber, als ob man jetzt gegen diesen Unfug energisch vorgehen will, seitdem in New York Cassiaöle zurückgewiesen sind, die 80—85% Aldehyde enthielten, dabei aber harzhaltig waren³⁸⁾.

Die Ausfuhr von Ceylon-Citronellöl betrug:

1910	1 762 919 lbs.
1911	1 574 965 „
1912	1 420 306 „ ³⁹⁾ .

Ausführliche statistische Mitteilungen über die Produktionsverhältnisse der süditalienischen Agrumenöle finden sich im Aprilbericht der Firma Schimmel & Co.⁴⁰⁾. Aus Cochin sind 1912 248 886 lbs. Lemongrasöl verschifft worden gegen 144 523,5 lbs. 1911⁴¹⁾.

Das Menthol ist im vergangenen Winter großen Preisbewegungen ausgesetzt gewesen, an denen das japanische Pfefferminzöl im wesentlich geringeren Maße teilgenommen hat. — Die Mentholausfuhr Japans betrug während der letzten 5 Jahre:

1907	337 865 Yen
1908	263 937 „
1909	490 525 „
1910	648 857 „
1911	963 220 „ ⁴²⁾ .

In Deutsch-Südwestafrika haben die Anbauversuche mit japanischem Pfefferminzkraut recht erfreuliche Resultate geliefert⁴³⁾. Es sind vor einiger Zeit etwa 200 kg trocknes Kraut nach Deutschland geschickt worden, die ein Öl geliefert haben, das mentholreicher war als das japanische. — Für die Zukunft der Sandelholzgewinnung in Mysore lauten die Aussichten wenig befriedigend. Es werden die Bäume von einer in Indien häufigen Lantanaart indirekt gefährdet; es scheint nämlich, daß ein Zusammenhang besteht zwischen dem Auftreten der gefürchteten „Spike“-krankheit und dem Vorkommen gewisser Rostpilze auf der Lantanapflanze⁴⁴⁾. — Das in British-Indien gewonnene Terpentinöl von *Pinus longifolia* wird dort bis jetzt an Ort und Stelle konsumiert, es muß aber der Möglichkeit Rechnung getragen werden, daß in Zukunft größere Mengen destilliert werden und das Öl auf dem europäischen Markt erscheint. Es sei hier daran erinnert, daß es wenig niedrig siedende Bestandteile enthält und dadurch geringen Handelswert besitzt⁴⁵⁾. Ausgezeichnete Eigenschaften scheint dagegen das Terpentinöl von *Pinus excelsa* aufzuweisen, das 90% von 157—160° siedende Anteile enthält.

²⁷⁾ Angew. Chem. **26**, III, 10 (1913).

²⁸⁾ Ibidem 474.

²⁹⁾ Ibidem **25**, 2210 (1912).

³⁰⁾ Ibidem **26**, III, 97 (1913).

³¹⁾ Nachr. f. Handel, Ind. u. Landwirtschaft. 1913, Nr. 4, S. 8.

³²⁾ Angew. Chem. **26**, III, 145 (1913).

³³⁾ Chem.-Ztg. **36**, 992 (1912).

³⁴⁾ Angew. Chem. **25**, 2161 (1912).

³⁵⁾ Ibidem **26**, III, 33 (1913).

³⁶⁾ Ibidem 145.

³⁷⁾ Ber. Schimmel Oktober 1912, 36.

³⁸⁾ Ber. Schimmel, April 1913, 39; Angew. Chem. **26**, II, 388 (1913).

³⁹⁾ Ber. Schimmel, April 1913, 40.

⁴⁰⁾ Ibidem 52.

⁴¹⁾ Ibidem 66.

⁴²⁾ Ber. Schimmel April 1913, 78.

⁴³⁾ Apothekerztg. **28**, 604, 671 (1913).

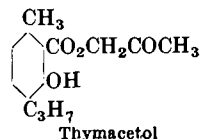
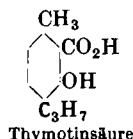
⁴⁴⁾ Chemist & Drugg. **82**, 581 (1913).

⁴⁵⁾ Bil. Imp. Inst. **10**, 539 (1912).

Durch die ungewöhnlichen Preissteigerungen, denen die Messinaer und Calabreser Essenzen während des Winters ausgesetzt waren, ist der Verbrauch an künstlichem Bergamott-, Citronen- und Pomeranzenöl größer als je gewesen⁴⁶⁾.

Heilmittel, Präparate.

Es können folgende Heilmittel besprochen werden: Chavosot ist der Methyläther des Estragols, eine aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Kp. 229°, die wegen ihrer baktericiden Eigenschaften in der Zahnheilkunde angewandt wird⁴⁷⁾. Cyprin wird ein aus Schimmelschem Cypressenöl dargestelltes Mittel gegen Krankheiten der Atmungsorgane genannt⁴⁸⁾. Menthospirin, ein Acetylessigsäurementholester, soll die therapeutische Wirkung der Komponenten in sich vereinigen. Die Spaltung des Esters geht langsam vor sich, so daß die Wirkung lange anhält⁴⁹⁾. Neubornyval ist der Isovalerylglykolsäurebornylester⁵⁰⁾. Unter Terpacid wird ein besonders zu pharmazeutischen Zwecken durch Oxydation von Fenchylalkohol dargestelltes Fenchon genannt. Es soll überall da Verwendung finden, wo sich Campher bisher bewährt hat⁵¹⁾. Über zwei Thymolderivate, die Thymotinsäure und das Thymacetol berichtet Bachem⁵²⁾. Sie scheinen zu therapeutischer Verwendung geeignet zu sein.



Als Wermolin wird eine mit amerikanischem Wurm-samenöl hergestellte Emulsion bezeichnet⁵³⁾. — Schließlich bleibt das Zebromal, der Phenylidibrompropionsäure-äthylester, zu erwähnen übrig, der ähnliche Eigenschaften wie Bromnatrium besitzen soll, ohne die unangenehmen Nebenwirkungen der Bromalkalien zu zeigen⁵⁴⁾.

Wissenschaftliche Mitteilungen über Terpenkörper und ätherische Öle.

Allgemeines. Interessante Resultate erhielt Ipatiew⁵⁵⁾ bei der gleichzeitigen Anwendung von Katalysatoren verschiedener Wirkung. Er verwandelte beispielsweise Campher bei Gegenwart von Nickeloxyd und Wasserstoff unter hohem Druck bei 320–350° in Borneol; um aber aus Borneol Campher zu gewinnen, muß es mit Tonerde unter hohem Druck bei 350–360° erhitzt werden. Ganz anders verläuft die Einwirkung von Wasserstoff bei Gegenwart von beiden Katalysatoren. So entstand aus d-Campher beim Erhitzen mit Nickeloxyd und Tonerde auf 200° in einer Wasserstoffatmosphäre Isocamphan. Iso-borneol lieferte beim Erwärmen mit Tonerde allein auf 350–360° krystallinisches Camphen, während die Zusammen-wirkung von Nickel- und Aluminiumoxyd zu Isocamphan führte. Auch die Reduktion von Carvomenthon, d-Borneol und d-Fenchon lieferte bemerkenswerte Resultate. Der Apparat, den Ipatiew bei der Hydrierung benutzt, ist von ihm verbessert worden, worüber er in Gemeinschaft mit Werchowsky⁵⁶⁾ berichtet. Die Verbesserung besteht in der Einführung einer Rührvorrichtung, wodurch viel größere Ausbeuten erhalten werden. Über die Konstruktion des Rührers haben die Autoren noch nichts Näheres bekannt gegeben; sie beruht auf dem Prinzip des Solenoids.

Gleichfalls über die Hydrierung bei Gegenwart von Katalysatoren handelt eine Arbeit von Skita und

Meyer⁵⁷⁾. Sie haben gefunden, daß es in vielen Fällen vorteilhaft ist, bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinchlorid bei Gegenwart von Gummi arabicum von vorn-herin mit einer Spur kolloidaler Platin- oder Palladium-lösung zu impfen. Beim Einleiten von Wasserstoff fällt dann das Platin kolloidal aus, während es sonst in den meisten Fällen einen körnigen Niederschlag bildet, wodurch die Reduktion entweder verhindert oder sehr verlangsamt wird. Beispiel: Die Hydrierung des Pinens bei Gegenwart einer kolloidalen Palladiumhydroxydullösung zu Pinan. Endlich ist über die von Prileschajew⁵⁸⁾ dargestellten Oxyde von Terpenkörpern zu berichten, die, seitdem Linalooloxyd im mexikanischen Linaloeöl aufgefunden ist (siehe unten), für die Chemie der ätherischen Öle ein erhöhtes Interesse besitzen. Es werden die Oxyde des Geraniols, Linalools, Linalylacetats und des Citrals beschrieben. Es sind charakteristisch riechende Flüssigkeiten. Zur Gewinnung der Oxyde wird die berechnete Menge des betreffenden Körpers mit der auf 0° abgekühlten Lösung von Benzoylhydroperoxyd versetzt. Der Gehalt des Peroxyds an wirksamem Sauerstoff muß vorher bestimmt werden⁵⁹⁾.

Analyse und Verfälschungen. Eine ausführliche kritische Besprechung der von Dupont und Labaune⁶⁰⁾ empfohlenen Methode zur Bestimmung des Geraniols findet sich im Oktoberbericht der Firma Schimmel & Co.⁶¹⁾. Es hat sich herausgestellt, daß die Methode zur Bestimmung des Citronellals im Citronellöl brauchbar ist. Es ist allerdings dabei zu berücksichtigen, daß sie keinen Aufschluß über den wirklichen Gehalt des Öls an Geraniol gibt, da außer Geraniol noch andere Alkohole bei der Acetylierung reagieren. Für die gesonderte Bestimmung des Geraniols ist die Phthalsäureanhydridmethode maßgebend, die von der Firma schon früher ausgearbeitet wurde⁶²⁾, und über deren Ausführung sie nochmals genau berichtet. Auch die von Kleber⁶³⁾ zur Citralbestimmung empfohlene Phenylhydrazinmethode eignet sich nach Schimmel & Co.⁶⁴⁾ zur Bestimmung des Citronellals im Citronellöl; Cuminaldehyd, Benzaldehyd und Methylnonylketon lassen sich gleichfalls nach der Kleberschen Methode quantitativ nachweisen, nicht aber Thujon, Campher und Menthon. — Mitteilungen über die Verfälschung ätherischer Öle, die, wie fast immer recht zahlreich sind, findet man in den Berichten der Firma Schimmel & Co.⁶⁵⁾.

Physiologisches. Über die antiseptische Wirkung ätherischer Öle haben Rippetoe und Wise⁶⁶⁾ und Schwalb⁶⁷⁾ gearbeitet. Es geht aus den Resultaten der Versuche Schwalbs hervor, daß die sauerstoffhaltigen Terpenkörper physiologisch stärker wirksam sind als die Kohlenwasserstoffe, was vermutlich mit dem Unterschiede der Wasserlöslichkeit zusammenhängt. Dagegen fand sich zwischen Alkoholen und Ketonen kein prinzipieller Unterschied in dem Wirkungsgrad, ebenso wenig bei Substanzen verschiedener Sättigung, und zwar gilt dies sowohl für Kohlenwasserstoffe, wie für Ketone. Rippetoe und Wise prüften die Wirkung zahlreicher Öle auf die Entwicklung von Schimmelpilzen in Glucose- und Zuckerpeptonlösungen. Ohne Wirkung waren z. B. Sandelholzöl und Terpentinalöl, konservierend wirkten Cajeputöl, Nelkenöl u. a. — An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß durch Einspritzung einer wässrigen Campherlösung in die Venen viel bessere Resultate erzielt werden als bei der Einspritzung von Campheröl unter die Haut⁶⁸⁾. Die wässrige Lösung erhält man durch Schütteln des Camphers mit sogenannter

⁵⁷⁾ Ibidem 3579.

⁵⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1912. II, 2090.

⁵⁹⁾ Angew. Chem. 24, 1503 (1911).

⁶⁰⁾ Ibidem 25, 1654 (1912).

⁶¹⁾ Ber. Schimmel Oktober 1912, 35. Angew. Chem. 26, III, 101 (1913).

⁶²⁾ Ber. Schimmel Oktober 1899, 21; April 1900, 13.

⁶³⁾ Amer. Perfumer 6, 284 (1912); Angew. Chem. 25, 1148 (1912).

⁶⁴⁾ Ber. Schimmel April 1913, 40; Angew. Chem. 26, II, 387 (1913).

⁶⁵⁾ Angew. Chem. 26, II, 387 (1913).

⁶⁶⁾ Pharmaceutic. Journ. 89, 649 (1912).

⁶⁷⁾ Vergleichende Untersuchungen der Terpenreihe, Inaug.-Disser., Göttingen 1912. Vgl. Angew. Chem. 25, 2024 (1912).

⁶⁸⁾ Leo, Pharm. Zentralhalle 54, 389 (1913).

⁴⁶⁾ Ber. Schimmel April 1913, 109.

⁴⁷⁾ Apothekerztg. 27, 379 (1912).

⁴⁸⁾ Vierteljahrsh. f. prakt. Chem. 10, 123 (1913).

⁴⁹⁾ Apothekerztg. 28, 365 (1913).

⁵⁰⁾ Pharm. Ztg. 58, 130, 148 (1913).

⁵¹⁾ Apothekerztg. 28, 222 (1913).

⁵²⁾ Berl. kl. Wochenschr. 1912, Nr. 44.

⁵³⁾ Apothekerztg. 27, 1029 (1912).

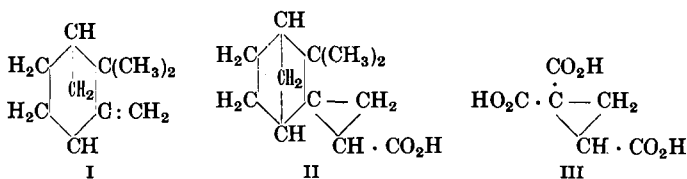
⁵⁴⁾ Pharm. Ztg. 57, 685 (1912).

⁵⁵⁾ Ber. 45, 3206 (1912).

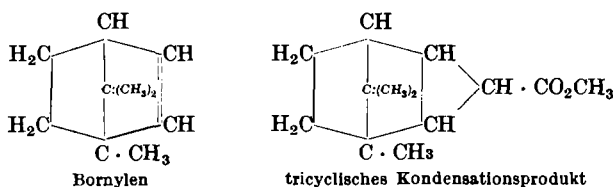
⁵⁶⁾ Ber. 45, 3218 (1912).

Ringerlösung. — Die vorzügliche wurmabtreibende Wirkung des amerikanischen Wurmseedöls, das allen anderen Wurmmitteln überlegen ist, haben Schüffner und Vervoort⁶⁹⁾ beschrieben.

Kohlenwasserstoffe. Das Pinenhydrojodid, ein bisher schwer zugänglicher Körper, gewinnt man nach Aschan⁷⁰⁾ auf einfache Weise aus Pinenchlorhydrat und wasserfreiem Magnesiumjodid. Aus dem Pinenhydrojodid erhielt Vf. bei der Behandlung mit Silberjodid einen anscheinend neuen Terpenalkohol $C_{10}H_{17}OH$. — Die Oxydation des Pinen mit Wasserstoffperoxyd in eisessigsaurer Lösung haben Henderson und Sutherland⁷¹⁾ studiert. Sie führt zu Brückensprengung unter Bildung von Borneol, Terpeneol, Dipenten, einem Trioxysterpan und einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. Es geht hieraus hervor, daß die Reaktion beim Pinen anders als bei Camphen⁷²⁾ verläuft. — Von verschiedenen Seiten ist das Camphen untersucht worden. Der absolut reine Kohlenwasserstoff besitzt, wie Aschan⁷³⁾ gefunden hat, andere Eigenschaften, als man bisher angenommen hat. Er ist, im Gegensatz zu dem unreinen Präparat nicht zähe, sondern weich und mürbe und zeigt eine deutlich krystallinische Struktur. Die Molekularrefraktion stimmt mit dem für den Kohlenwasserstoff mit semicyclischer Doppelbindung berechneten Wert überein. Das Lacton, das Aschan vor einiger Zeit bei der Oxydation von Dehydrocamphensäure erhalten hat, ist nicht das Lacton der α, α -Dimethyl- β -oxyadipin- β -carbonsäure, wie er früher vermutete, sondern höchstwahrscheinlich die Lactonsäure der Trans- β , β -dimethyl- α -oxyadipin- γ -carbonsäure. Daß die von Aschan für das Lacton aufgestellte Formel nicht richtig war, hatten schon Haworth und King⁷⁴⁾ gezeigt. Das von ihnen synthetisch dargestellte Lacton zeigte nämlich andere Eigenschaften als das von Aschan aus Dehydrocamphensäure erhaltene Produkt. Auf chemischem Wege ist die Anwesenheit einer semicyclischen Doppelbindung im Camphenmolekül von Buchner und Weigand⁷⁵⁾ nachgewiesen worden. Ihre ebenso elegante wie originelle Methode beruht auf der Einwirkung von Diazoessigsäuremethylester auf den auf ca. 165° erhitzten Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Kupferpulver. Es war nämlich zu erwarten, daß, falls Camphen (I) eine semicyclische Doppelbindung besitzt (Wagnersche Camphenformel), bei der Kondensation mit Diazoessigester der Ester einer Spirancarbonsäure (II) entstehen würde, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1, 1, 2-Cyclopropantricarbonsäure (III) liefern müßte. Der Verlauf der Kondensation bestätigte die Annahme einer semicyclischen Doppelbindung im Camphenmolekül.



Auf dieselbe Weise haben Buchner und Weigand⁷⁶⁾ im Bornylen eine endocyclische Doppelbindung nachgewiesen. Wie zu erwarten war, entstand in diesem Falle bei der Oxydation des mit Diazoessigester erhaltenen Kondensationsprodukts 1, 2, 3-Cyclopropantricarbonsäure. Die Reaktionsfolge wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



⁶⁹⁾ Münch. med. Wochenschr. **60**, 129 (1913).

⁷⁰⁾ Ber. **45**, 2395 (1912).

⁷¹⁾ J. Chem. Soc. **101**, 2288 (1912).

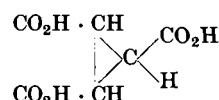
⁷²⁾ Vgl. Angew. Chem. **44**, 2191 (1911).

⁷³⁾ Liebigs Ann. **398**, 299 (1913).

⁷⁴⁾ J. Chem. Soc. **101**, 1975 (1912).

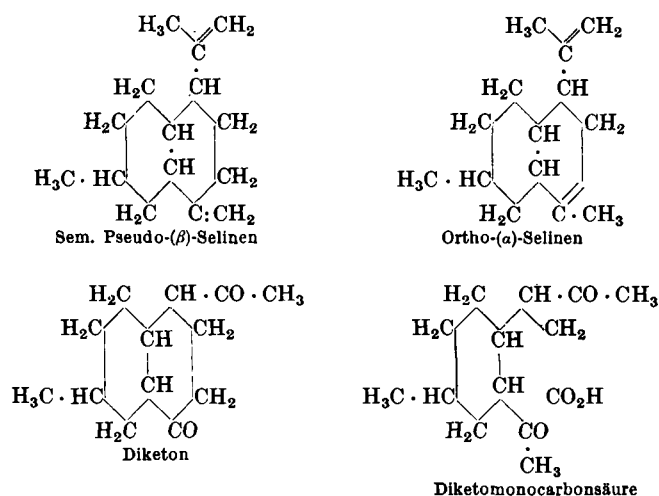
⁷⁵⁾ Ber. **46**, 759 (1913).

⁷⁶⁾ Ibidem 2108.



1, 2, 3-Cyclopropantricarbonsäure.

In derselben Arbeit berichten die Autoren über einen Entwurf von Bayers für die Benennung der tricyclischen Kohlenwasserstoff-Ringsysteme. Aus den besprochenen Reaktionen geht hervor, daß der Diazoessigester ein brauchbares Reagens zur Unterscheidung zwischen semi- und endocyclischen Doppelbindungen in Terpenen ist. — Für die Reindarstellung des Bornylens geben Henderson und Caw⁷⁷⁾ genaue Vorschriften an. Sie behandeln das aus dem Xanthogenat dargestellte Rohbornylen mit Wasserstoffsperoxyd in eisessigsaurer Lösung. Es scheint, daß die Verunreinigungen leichter angegriffen werden als das Bornylen selbst. — Zahlreich sind die Untersuchungen der Sesquiterpene. An erster Stelle ist eine Arbeit von Semmler und Risse⁷⁸⁾ über das Selenin zu besprechen, das seinerzeit von Schimmel & Co.⁷⁹⁾ im Sellerieöl entdeckt worden ist. Sie beschreiben das Tetrahydroselenin, das sie aus Selenindihydrochlorid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewannen, ferner den Alkohol Seleninol, der aus dem Dihydrochlorid bei der Behandlung mit Kalkmilch entsteht. Auf Grund der bei der Oxydation mit Ozon erhaltenen Resultate (Bildung eines Diketons und einer Diketomonocarbonsäure) schließen sie, daß das natürliche Selenin eine semicyclische, und daß das aus dem Hydrochlorid wiedergewonnene Selenin eine endocyclische Doppelbindung besitzt, was vielleicht durch nebenstehende Formeln verdeutlicht werden kann.



Über die Oxydationsprodukte kann hier nur berichtet werden, daß aus dem Pseudoselenin ein Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ (Disemicarbazon F. 228°) und aus dem Orthoselenin eine Diketomonocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ entsteht. Das Diketon aus dem natürlichen Selenin liefert bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung eine Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ vom F. 188°. Ferner berichtet Semmler in Gemeinschaft mit Becker⁸⁰⁾ über das Zingiberen, das Sesquiterpen des Ingweröls. Sie betrachten das Zingiberen als ein monocyclisches Sesquiterpen mit drei doppelten Bindungen, von denen sich die eine im Kern befindet, und die beiden anderen in der Seitenkette liegen. Die Anwesenheit der drei Doppelbindungen wird durch die Reduktion mit Platin und Wasserstoff zu monocyclischem Hexahydrozingiberen dargetan. Da sich aus Zingiberen in alkoholischer Lösung mit Natrium leicht Dihydrozingiberen bildet, liegt die Annahme nahe, daß sich eine Konjugation in der Seitenkette befindet. Auch der für die Molekularrefraktion gefundene Wert deutet darauf hin, daß von den drei Doppelbindungen zwei benachbart stehen. Das aus dem Hydrochlorid regenerierte Zingiberen, das Isozingiberen ist nicht mehr mono-, sondern

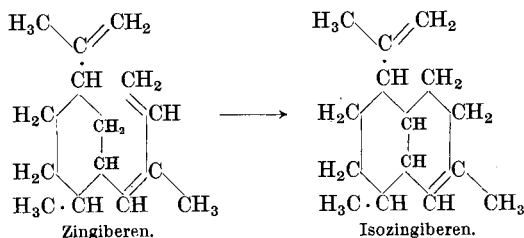
⁷⁷⁾ J. Chem. Soc. **101**, 1416 (1912).

⁷⁸⁾ Ber. **45**, 3301, 3725 (1912); **46**, 599 (1913).

⁷⁹⁾ Angew. Chem. **23**, 907 (1910).

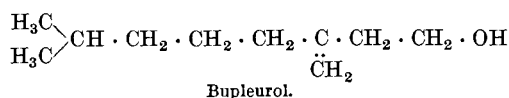
⁸⁰⁾ Ber. **46**, 1814 (1913).

bicyclisch. Nebenstehende Formeln geben vielleicht die Struktur der beiden Sesquiterpene wieder.



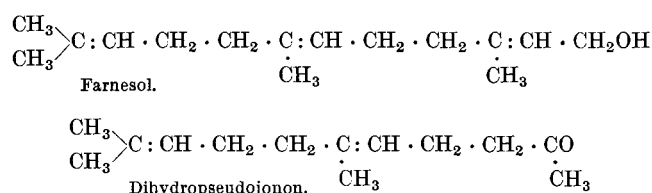
Ein Dipinen ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)₂ haben Frankforter und Poppe⁸¹⁾ durch Behandlung von Pinen mit Jod bei Gegenwart von Aluminiumjodid erhalten. Dabei entsteht auch Kolophenen, ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)₄, ein Krystallpulver vom F. 102 bis 103°, das vielleicht ein Bestandteil des gewöhnlichen Terpentins ist. — Interessante Beobachtungen über das Siedeverhalten einer Reihe ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Derivate im Vergleich mit den niederen Homologen hat Wallach⁸²⁾ mitgeteilt. Der früher aufgestellte Satz, daß bei der Verschiebung der semicyclischen Bindung bei Kohlenwasserstoffen aus der Seitenkette in den Kern gewöhnlich Erniedrigung des Siedepunktes eintritt, bedarf einer Einschränkung, da bei den einfachen Methenkohlenwasserstoffen das Umgekehrte eintreten kann. Schließlich bleibt noch eine Arbeit von Mitchell und Smith⁸³⁾ zur Besprechung übrig. Sie haben auf physikalischem Wege (durch Anwendung des Eötvösschen Gesetzes: Bestimmung des Temperaturkoeffizienten für die Oberflächenenergie) festgestellt, daß das aus dem Nitroschlorid wiedergewonnene i-α-Pinen, das inaktive Gemisch von d- und l-α-Pinen, sowie auch die entsprechenden Limonene dissoziiert sind, so daß ein racemisches i-α-Pinen oder Dipenten nicht besteht.

Alkohole. Pickard, Lewcock und Yates⁸⁴⁾ ist es gelungen, Fenchylalkohol und Isopulegol in optisch reinem Zustande darzustellen. Zu dem Zweck verwandelten sie diese Körper in die sauren Phthalester. Ferner haben sie festgestellt, daß auch der tertiäre Alkohol Terpeneol mit Phthalsäureanhydrid reagiert, wenn er, im Überschuß, mit Phthalsäure- (auch Bernsteinsäure)anhydrid während längerer Zeit erhitzt wird. — Geranylchlorid ist von Forster und Cardwell⁸⁵⁾ bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf ein Gemisch von Geraniol und Pyridin erhalten worden. Es ist identisch mit dem von Dupont und Labaune als Linalylchlorid beschriebenen Produkt. Es ist ein reaktionsfähiger Körper, aus dem die Vff. folgende Verbindungen erhalten haben: Geranyläthyläther, eine schwach rosenartig riechende Flüssigkeit, ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, vielleicht Dihydromyrcen, Geranylamin, eine schwach muffig riechende Flüssigkeit, Geranylacetessigsäureäthylester, Geranylaceton und einige andere Derivate⁸⁶⁾. — Ein neuer Terpenalkohol, das Bupleurol, ist von Francesconi und Sernagiotto⁸⁷⁾ aus dem Öl von Bupleurum fruticosum mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid isoliert worden. Kp. 209–210°. Sie betrachten das Bupleurol als einen aliphatischen, von Citronellol und Androl verschiedenen Alkohol von der Zusammensetzung eines Dihydronerols. Für die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Formel geben die Vff. keinen direkten Beweis, sie gehen lediglich von theoretischen Überlegungen aus. Die Oxydation des Bupleurols führt zu dem Aldehyd Bupleurol.



Das Farnesol, ein bis jetzt wenig untersuchter Sesquiterpen-

alkohol ist von Kerschbaum⁸⁸⁾ auf synthetischem Wege erhalten worden. Der Alkohol scheint in Blütenölen sehr häufig vorzukommen. In konz. Zustände ist er fast geruchlos, in sehr verdünntem Zustande verbreitet er einen an Maiglöckchen erinnernden Duft. Merkwürdigerweise scheint es sehr schwierig zu sein, mit Hilfe von Farnesol bei der Herstellung von Extraits den erwünschten Effekt zu erzielen. Der entsprechende Aldehyd, das Farnesal, kann über das Oxim und das entsprechende Nitril in die Farnesssäure übergeführt werden. Bei der Verseifung des Farnesennitrils bildet sich neben der Säure ein Keton, das von Kerschbaum als Dihydropseudojonon erkannt wurde. Die Vermutung lag nun nahe, daß dem Farnesol die unten wiedergegebene Formel zukäme.



Sie wurde durch die Synthese und durch den oxydativen Abbau mit Hilfe von Ozon bestätigt. Zur Synthese stellt Vf. aus Magnesiumbromessigester und Dihydropseudojononon einen Oxydihydrofarnesssäureester dar, der beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Farnesssäuremethylester bildete. Die Reduktion dieses Esters führte zu einem Gemisch, das höchstwahrscheinlich Farnesol enthielt.

Die Oxydation des Farnesols mit Ozon wurde von Harries und Haarmann⁸⁹⁾ ausgeführt. Sie konnten in jeder Hinsicht die von Kerschbaum aufgestellte Konstitutionsformel bestätigen, indem sie bei der Zerlegung des Farnesoltriozonids Aceton, Lävulindehyd und Glykolaldehyd isolierten. — Ein anderer Sesquiterpenalkohol ist das Eudesmol. Dieser Körper ist seinerzeit von Baker und Smith⁹⁰⁾ im Eucalyptusöl entdeckt, jedoch von ihnen nicht als Sesquiterpenalkohol erkannt worden. Sie betrachteten ihn als ein Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Semmler und Tobias⁹¹⁾ haben nunmehr gezeigt, daß das Eudesmol tatsächlich ein bicyclischer, Sesquiterpenalkohol ist. Er liefert ein Acetat und geht bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Platinmohr in Dihydroeudesmol über, das beim Kochen mit konz. Ameisensäure Eudesmen bildet. Auch auf anderem Wege läßt sich das Eudesmen aus Eudesmol gewinnen, über das zu berichten, zu weit führen würde⁹²⁾. — An dieser Stelle bleibt eine Arbeit von Härmäläinen⁹³⁾ über die Glucoside der Terpenalkohole zu erwähnen übrig. Diese Körper haben an Interesse gewonnen seitdem es Bourquelot und seinen Mitarbeitern⁹⁴⁾ gelungen ist, β-Geranylglucosid nicht nur synthetisch darzustellen, sondern auch in der Pelargoniumpflanze nachzuweisen. Die übrigen interessanten Arbeiten der Autoren zu besprechen, würde außerhalb des Rahmens dieses Berichtes liegen.

Aldehyde und Ketone. In den stark nach Vanille riechenden Blüten der Orchidee *Gymnadenia albida* Rich. hat O. von Lippmann⁹⁵⁾ Vanillin nachgewiesen. — Man hat früher angenommen, daß bei der unter Ring-schluß verlaufenden Wasserabspaltung aus Methylheptenon Dihydro-m-xylole entsteht. Wallach⁹⁶⁾ hat nunmehr gefunden, daß diese Annahme falsch ist, und daß ein Gemenge von gleichen Teilen Xylol und Tetrahydroxylole entsteht. Dieses kann auf analytischem Wege nicht nachgewiesen werden, wodurch sich der frühere Irrtum erklärt. Er vermutet, daß sich bei der Selbstkondensation des Methyl-

⁸⁸⁾ Ber. **46**, 1732 (1913).

⁸⁹⁾ Ber. **46**, 1737 (1913).

⁹⁰⁾ A research on the Eucalypts, Sydney 1902, S. 212.

⁹¹⁾ Ber. **46**, 2026 (1913).

⁹²⁾ Semmler und Risse, Ber. **46**, 2303 (1913). In derselben Arbeit wird die Hydrierung der Sesquiterpenalkohole Guajol und Santalol beschrieben.

⁹³⁾ Chem. Zentralbl. 1913, I, 1604, 1925, 1932.

⁹⁴⁾ Compt. rend **157**, 72, (1913).

⁹⁵⁾ Ber. **45**, 3432 (1912).

⁹⁶⁾ Liebigs Ann. **395**, 74 (1913).

⁸¹⁾ 8th. Internation. Congr. appl. Chem. Vol. XXV, 363.

⁸²⁾ Liebigs Ann. **396**, 264 (1913).

⁸³⁾ J. Chem. Soc. **105**, 489 (1913).

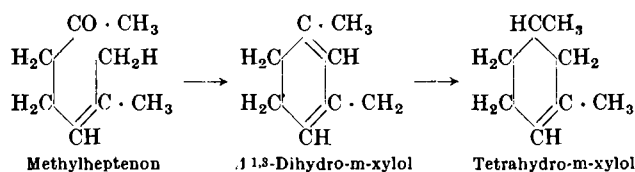
⁸⁴⁾ Proceed. Chem. Soc. **29**, 127 (1913).

⁸⁵⁾ J. Chem. Soc. **103**, 1338 (1913).

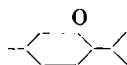
⁸⁶⁾ Angew. Chem. **23**, 1964 (1910).

⁸⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1913, I, 1114, 1508.

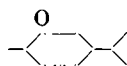
heptenons zuerst Dihydroxylol bildet, von dem ein Teil zwei Wasserstoffatome unter Bildung von Xylol abgibt, und ein anderer Teil Wasserstoff aufnimmt, wobei Tetrahydroxylol entsteht.



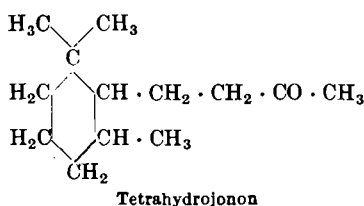
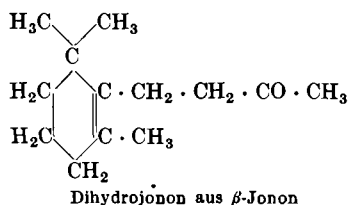
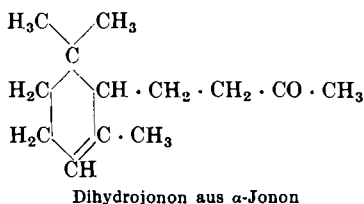
Ausführliche Mitteilungen über die Abhängigkeit der Siedepunkte cyclischer Ketone von der Konstitution verdanken wir demselben Autor⁹⁷⁾. Bei Vorhandensein gleicher Substituenten wird der Siedepunkt isomerer gesättigter Ringketone in der Richtung bestimmt, daß er bei möglichstster Nahstellung des schwersten Substituenten zum Sauerstoff am niedrigsten, bei möglichstster Fernstellung am höchsten liegen wird. Beispiel: Menthon Kp. 210°.



Carvomenthon Kp. 220°. Viel komplizierter und



schwieriger zu übersehen sind die Verhältnisse bei den ungesättigten Ketonen. — Interessant ist die von Skita⁹⁸⁾ ausgeführte Reduktion des Jonons mit Platinmetall als Katalysator verlaufen. Er gewann bei der Hydrierung des α - und β -Jonons zwei verschiedene Dihydrojonone, was darauf hinweist, daß zuerst die extracyclische Doppelbindung aufgehoben wird. Beide Produkte liefern dasselbe Tetrahydrojonon. Mit Tiemanns Annahme, daß die Riechstoffnatur des Jonons eine Funktion seiner α , β -Doppelbindung ist, steht die Tatsache im Einklang, daß die hydrierten Jonone keine Riechstoffe sind. Wohl aber ist ein im Kern hydriertes Jonon, das Skita synthetisch darstellte, ein Riechstoff und dementsprechend als das eigentliche Dihydrojonon zu betrachten.



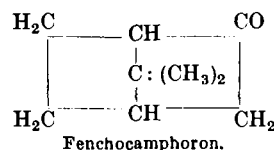
Ein von Stobbe und Rosenburg⁹⁹⁾ aus Menthon und Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat erhaltener Ketonalkohol, ein Diphenylisopropylmethylketoxybicyclononan zeichnet sich durch große Indifferenz gegenüber Dimethylsulfat, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid

⁹⁷⁾ Liebigs Ann. **397**, 181 (1913).

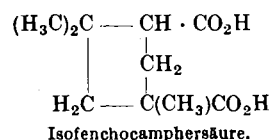
⁹⁸⁾ Ber. **45**, 3312 (1912).

⁹⁹⁾ J. prakt. Chem. II, **86**, 226 (1912).

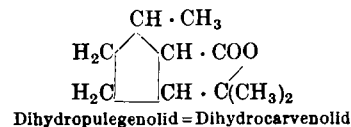
und Phenylisocyanat aus. — Wallach¹⁰⁰⁾ hat nachgewiesen, daß der von Angeli und Rimini beschriebene Isocampher einen Fünfring enthält und nicht, wie diese vermuteten, ein 4⁶-Methyl-1-isopropyl-5-cyclohexenon-2 ist. — Durch Trockendestillation des Bleisalzes der Homoapocampfersäure hat Komppa¹⁰¹⁾ Fenchocamphoron erhalten und hierdurch bewiesen, daß dieses ein wirklicher Apocampher ist.



Säuren, Lactone, Stickstoff- und schwefelhaltige Körper. Die Resultate seiner Untersuchungen der Dehydrocamphersäure und ihrer Derivate teilt Bredt¹⁰²⁾ in einer umfangreichen Veröffentlichung mit, die sich nicht zu einer kurzen Wiedergabe eignet. In dieser und in einer fast zur selben Zeit veröffentlichten Arbeit über die Darstellung der Camphonensäure hat Bredt¹⁰³⁾ unter möglichster Anlehnung an das Bestehende ein Gewirr von Benennungen beseitigt, das zu fortgesetzten Verwechslungen und Irrtümern Veranlassung gegeben hat und weiterhin geben würde. Auch diese wichtige Arbeit kann hier nicht näher besprochen werden. Es sei deshalb nur erwähnt, daß die Bredtschen Namen den Vorzug haben, daß man sofort erkennen kann, zu welcher gemeinsamen Klasse die Verbindungen gehören, und daß die Endsilben der Genfer Nomenklatur zur Geltung kommen. — Von der Isofenchocampfersäure hat Sandelin¹⁰⁴⁾ die zwei noch nicht bekannten stereomeren Formen dargestellt. Durch seine Arbeiten ist die von



Aschan für die Säure aufgestellte Formel bestätigt worden. — Wallach verdanken wir die interessante Beobachtung, daß sich das aus d-Carvon erhaltene D-l-Carvenolid zu D-l-Dihydrocarvenolid reduzieren läßt, das mit dem Dihdropulegenolid identisch ist. Wenn man berücksichtigt, daß im Pulegenolid oder vielmehr in der Muttersubstanz, der Pulegensäure, die Anwesenheit eines Fünfrings sichergestellt ist, so folgt hieraus, daß auch im Carvenolid eine pentacyclische Verbindung vorliegt, daß also beim Übergang von Carvontribromid in Carvenolid eine Ringverschiebung stattfindet. Pulegenolid ist schwach aktiv und nicht inaktiv, wie man früher angenommen hat. Merkwürdigerweise kommt nach der Reduktion die Drehung besser zur Geltung.



Die Konstitution des Bergapten, eines im Bergamottöl vorkommenden Körpers, haben Thom und Baetcke¹⁰⁵⁾ aufgeklärt. Sie reduzierten Nitrobergapten zu Aminobergapten und erhielten aus letzterem durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure ein Chinon $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$. Nitroxanthotoxin lieferte dasselbe Chinon. Auf Grund dieser Resultate kommen die Vff. zu dem Schluß, daß dem Bergapten und Xanthotoxin die unten wiedergegebenen Formeln zukommen.

¹⁰⁰⁾ Liebigs Ann. **392**, 69 (1912).

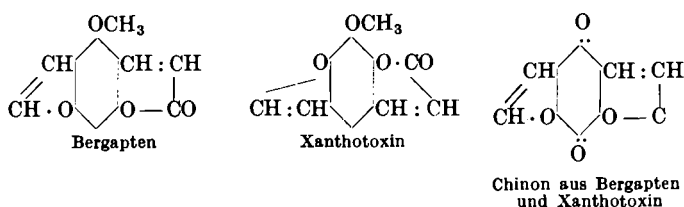
¹⁰¹⁾ 8th. Congress of appl. Chem. Vol. XXV, 395.

¹⁰²⁾ Liebigs Ann. **395**, 26 (1913).

¹⁰³⁾ J. prakt. Chem. II, **87**, 1 (1913).

¹⁰⁴⁾ Liebigs Ann. **396**, 285 (1913).

¹⁰⁵⁾ Ber. **45**, 3705 (1912).

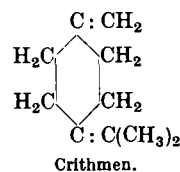


An dieser Stelle mag kurz über ein Homologes des Senföls Cheirolin berichtet werden, das Erysolin, das Schneider¹⁰⁶) aus den Samen von *Erysimum Perofskianum* gewonnen und auch synthetisch erhalten hat. Es ist ein δ -Thiocarbimidobutylmethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NCS}$. An anderer Stelle berichten Schneider und Lohmann¹⁰⁷) über das Glucosid des Cheirolins, das sie aus den Goldlacksamen isoliert haben. Schneiders¹⁰⁸) Versuche, Senfölgucoside zu synthetisieren, sind noch nicht abgeschlossen, haben aber schon zu recht bemerkenswerten Resultaten geführt.

Öle, bekannte¹⁰⁹). Aus den Vorläufen des Angelicaöls isolierten Schimmel & Co.¹¹⁰) Methylalkohol, Äthylalkohol, Diacetyl und eine Base. — Als Bestandteil des indischen Beifußöls erwähnt dieselbe Firma¹¹¹) α -Thujon. — Das Borneocampheröl enthält nach Schimmel & Co.¹¹²) d - α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Dipenten, d -Borneol, l - α -Terpineol, Sesquiterpen und Harz. — Bei der Untersuchung der hochsiedenden Anteile des Campheröls haben Semmler und Rosenberg¹¹³) einen bedeutenden Erfolg gehabt. Sie fanden in dem Öl das Sesquiterpen Limen, das sie zu Hexahydrolimen, dem ersten bekannten Hexahydrosesquiterpen, hydrierten. Ferner wiesen sie ein noch unbekanntes, doppelt ungesättigtes Sesquiterpen nach, das sie Sesquicamphen nennen. Ein anderer, gleichfalls neuer Bestandteil ist der neue Sesquiterpenalkohol Sesquicamphenol. In den hochsiedenden Anteilen des Campheröls kommt ein monocyclisches Diterpen vor, das Vff. α -Camphoren nennen. Es bildet ein scharf schmelzendes Hydrochlorid, aus dem es sich wiedergewinnen läßt. Bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff geht es in Oktahydrocamphoren über. Ein zweites Diterpen des Campheröls ist das β -Camphoren, das durch die Bildung eines flüssigen Chlorhydrats gekennzeichnet ist.

Auffällig ist die Tatsache, daß sich α -Camphoren verhältnismäßig leicht synthetisch gewinnen läßt. Zu diesem Zweck erhitzten Semmler und Jonas¹¹⁴) Myrcen im Einschmelzrohr und erhielten dabei in ziemlich guter Ausbeute α -Camphoren, das durch das Chlorhydrat gekennzeichnet wurde. Auf dieselbe Weise stellten die Autoren aus Myrcen und Isopren ein Sesquiterpen Cycloisoprenmyrcen dar, das vielleicht mit Limen identisch ist¹¹⁵). Es liegen hier die ersten Synthesen eines Diterpens und eines Sesquiterpens vor. Den Übergang des Myrcens in α -Camphoren betrachten die Vff. als eine geeignete Reaktion zum Nachweis des Myrcens. — Als Hauptbestandteil des Öls von *Hamamelis virginiana* haben Jowett und Pyman¹¹⁶) ein Sesquiterpen erkannt. — Schimmel &

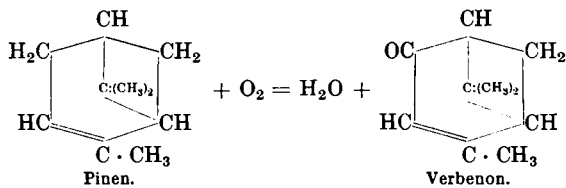
Co.¹¹⁷) haben im Cypressenöl Terpinenol-4, einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und einen Sesquiterpenalkohol nachgewiesen. — Im Ingweröl hat Dodge¹¹⁸) einen Aldehyd aufgefunden, der höchstwahrscheinlich mit n -Decylaldehyd identisch ist. — Das Kaffeeöl, das bei der Destillation von gerösteten Kaffeebohnen mit Wasser entsteht, enthält, wie Bertrand und Weisweiler¹¹⁹) gefunden haben, Pyridin, das für das Aroma des Kaffees von Bedeutung ist. — Als Bestandteil des Lavendelöls haben Schimmel & Co.¹²⁰) Caryophyllen erkannt. — Im mexikanischen Linaloeöl ist von Schimmel & Co.¹²¹) Linalooloxyd entdeckt worden. — α -Pinen haben Nurrayama und Nara¹²²) im Öl von *Moslajaponica* gefunden. — Das Rindenöl von *Ocotea pretiosa* ist von Schimmel & Co.¹²³) beschrieben worden. — Eine eingehende Untersuchung des Primelwurzel- und Primelblütenöls haben Goris, Mascré und Vischnia¹²⁴) ausgeführt. Sie isolierten aus der Primelwurzel ein Glucosid, das Primverin, das durch das gleichfalls in der Wurzel vorkommende Ferment Primverase in Primverose und p -Methyläther- β -resorcylsäuremethylester, den sogenannten Primulacampher zerlegt wird. Ein zweites Glucosid, das Primulaverin wurde nicht in reinem Zustande erhalten. Das Blütenöl enthält p -Methyläther- β -resorcyl- und m -Methoxyresorcylsäure. Die Primverase ist verwandt oder identisch mit der Gaultherase des Wintergrünkrauts; sie kommt in zahlreichen Primulaceen vor. — Ein Aufsatz von Siedler¹²⁵) über Rosenkultur und Rosenölgewinnung in Bulgarien sei hier der Vollständigkeit wegen erwähnt. — Das Öl von *Rhus Cotinus* enthält nach Schimmel & Co.¹²⁶) Camphen und d -Linalool. — Im Sadebaumöl haben Agnew und Croa¹²⁷) l -Sabinen nachgewiesen, eine auffällige Beobachtung, da bisher nur d -Sabinen in diesem Öl gefunden ist. Das Öl drehte gleichfalls rechts, während bis jetzt nur linksdrehende Öle bekannt waren. α -Pinen wurde durch die mit Mercuriacetat erhaltenen Oxydationsprodukte (Sobrerol und 8-Oxycarvotanacetone) gekennzeichnet. — Als Bestandteil des Seefenchelöls haben Francesconi und Sernagiotto¹²⁸) ein neues Terpen entdeckt, das sie Crithmen nennen, und das sie für ein neues Terpen halten. Auf Grund des Vergleichs der Crithmenderivate mit denen der übrigen Terpene schließen die Vff., daß das Crithmen ein $\Delta^{1(7), 4(8)}$ p -Menthadien ist.



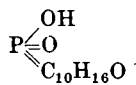
Von den übrigen Bestandteilen des Seefenchelöls ist β -Phellandren erwähnenswert. — Im Laufe einer Untersuchung eines verharzten griechischen Terpentins haben Blummann und Zeitschel¹²⁹) zwei für dieses Öl neue Bestandteile aufgefunden, das d -Verbenon und d -Verbenol, deren Entstehung sich vielleicht nach folgender Gleichung erklären läßt:

¹⁰⁶) Liebig's Ann. **392**, 1 (1912).
¹⁰⁷) Ber. **45**, 2954 (1912).
¹⁰⁸) Ibidem 2961.
¹⁰⁹) Da diese Arbeiten fast alle im Referatenteil dieser Z. besprochen sind, genügen kurze Angaben.
¹¹⁰) Ber. Schimmel April 1913, 20; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹¹¹) Ber. Schimmel April 1913, 25; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹¹²) Ber. Schimmel April 1913, 31; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹¹³) Ber. **46**, 768 (1913).
¹¹⁴) Ber. **46**, 1566 (1913).
¹¹⁵) Es wäre richtiger, den Kohlenwasserstoff statt Limen Bisabolon zu nennen, da diesem Namen die Priorität zukommt. Vgl. Ber. Schimmel Oktober 1909, 50.
¹¹⁶) Pharmaceutic. Journ. **91**, 129 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 575 (1913).

¹¹⁷) Ber. Schimmel April 1913, 44; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹¹⁸) 8th Intern. Congr. appl. Chem. 1912, Vol. VI, 77.
¹¹⁹) Compt. rend. **157**, 212 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 575 (1913).
¹²⁰) Ber. Schimmel April 1913, 66; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹²¹) Ber. Schimmel Okt. 1912, 80; Angew. Chem. **26**, II, 102 (1913).
¹²²) Chemist and Drugg. **82**, 19 (1913).
¹²³) Ber. Schimmel April 1913, 74; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹²⁴) Ber. Roure Bertrand Fils Okt. 1912, 3; Angew. Chem. **26**, II, 102 (1913).
¹²⁵) Ber. pharm. Ges. **22**, 476 (1913).
¹²⁶) Ber. April 1913, 84; Angew. Chem. **26**, II, 387 (1913).
¹²⁷) Analyst **37**, 295 (1912); Angew. Chem. **25**, 2238 (1912).
¹²⁸) Chem. Zentralbl. 1913, I, 1685—1687.
¹²⁹) Ber. **46**, 1178 (1913).



Im französischen Terpentinöl befinden sich l-Verbenon und l-Verbenol. Bei der Wasserabspaltung entsteht aus Verbenol ein neues Terpen, das Verbenen. — Nach Parry¹³⁰⁾ kommt normales russisches Terpentinöl überhaupt nicht nach England, sondern nur ein Gemisch der hoch- und niedrigsiedenden Fraktionen. Sowohl Parry wie auch Maisit¹³¹⁾ beschreiben echtes russisches Terpentinöl. Letzterer erwähnt als Bestandteile d-Pinen, Aceton, Dipenten, l-Limonen, i-Sylvestren und d-Terpineol. — Interessant ist die Beobachtung von Hawley und Palmer¹³²⁾, daß Dipenten schon im Holze vorkommt und nicht erst während der Destillation gebildet wird. — An dieser Stelle ist eine Arbeit von Sieburg¹³³⁾ über die sog. terpeninphosphorige Säure zu besprechen. Die Säure entsteht beim Auflösen von gelbem Phosphor in Terpentinöl unter Durchleiten von Luft und kann durch Behandlung mit Petroläther als eine trockene pulverige Masse erhalten werden vom F. 82°. Sie besitzt wahrscheinlich die Formel



und wird hier vom Vf. pinolunterphosphorige Säure genannt. Die Säure zeigt keine Phosphorwirkung mehr, sie ist völlig ungiftig. — Es bleibt noch eine Arbeit von Semmler, Risse und Schröter¹³⁴⁾ über das Vetiveröl zur Besprechung übrig. Sie haben konstatiert, daß die von Langlois und Genvresse für das Vetivenol aufgestellte Formeln unrichtig sind. Vetivenol hat die Zusammensetzung C₁₅H₂₄O und die entsprechende Säure C₁₅H₂₂O₂. Die im Öle vorkommende Säure C₁₅H₂₂O₂, die Vetivensäure, ist

¹³⁰⁾ Chemist & Drugg. 81, 655 (1912); Angew. Chem. 26, II, 102 (1913).

¹³¹⁾ Chem. Zentralbl. 1912, I, 1832.

¹³²⁾ Forest Serv. Bull. 109. Washington 1912; Angew. Chem. 26, II, 102 (1913).

¹³³⁾ Biochem. Z. 43, 280 (1912).

¹³⁴⁾ Ber. 45, 2347 (1912).

tricyclisch. Der Sesquiterpenalkohol Vetivenol kommt sowohl als bicyclische, wie als tricyclische Verbindung in dem Öl vor. Ferner enthält das Öl bi- und tricyclisches Vetiven. Diese Sesquiterpene gehören wahrscheinlich zu den Vetivenolen, wie die Santalene zu den Santalolen. — Als Bestandteile des Seychellen-Zimtrindenöles sind von Schimmel & Co.¹³⁵⁾ gefunden worden: ein Kohlenwasserstoff unbekannter Zusammensetzung, Camphen, β-Pinen, β-Phellandren, l-Limonen, Linalool, Nonylaldehyd und Benzaldehyd.

Neue Öle. Von neuen Ölen sind folgende zu erwähnen: Öl von *Alpinia alba*. Das von Pickles und Earl¹³⁶⁾ aus dem Samen dieser Zingiberaceae destillierte Produkt enthält als Hauptbestandteil Cineol, ferner Citral, Phenole und Säuren. — *Atherosperma*öl. Bis jetzt war nur das Rindenöl bekannt. Das Blätteröl enthält nach Scott¹³⁷⁾ α-Pinen, d-Campher, Methyleugenol und Saffrol. *Bananenöl*. Interessant ist die Tatsache, daß Kleber¹³⁸⁾ in Bananen Amylacetat nachgewiesen hat. Da die Bananen ohne Gefahr für die Gesundheit genossen werden, kann die Verwendung geringer Mengen künstlicher Amylester zu Essenzen unbedenklich erscheinen. — Im Öl von *Barosma venusta* vermutet Jensen¹³⁹⁾ Myrcen, Methylchavicol, Myrcenylacetat, Chavicol und ein olefinisches Sesquiterpen. — Das Öl aus *Bärwurz-kraut* beschreiben Schimmel & Co.¹⁴⁰⁾ als eine dunkelbraune, nach Sellerie riechende Flüssigkeit, die vielleicht Guajol enthält. — Das Öl aus *wilden Cardamomen* ist als Cardamomenöl nicht brauchbar, da es im Geruch an Campheröl erinnert¹⁴¹⁾. — Das Öl von *Cydnus indicus* hat Watson¹⁴²⁾ untersucht. Es enthält 90% Cyclohep-

¹³⁵⁾ Ber. Schimmel April 1913, 106; Angew. Chem. 26, II, 327 (1913).

¹³⁶⁾ Proc. Chem. Soc. 29, 164 (1913); Angew. Chem. 26, II, 479 (1913).

¹³⁷⁾ J. Chem. Soc. 101, 1612 (1912); Angew. Chem. 26, II, 102 (1913).

¹³⁸⁾ Am. Perfumer 7, 235 (1912); Angew. Chem. 26, II, 186 (1913).

¹³⁹⁾ Pharmaceutic. Journ. 90, 60 (1913); Angew. Chem. 26, II, 187 (1913).

¹⁴⁰⁾ Ber. Schimmel April 1913, 108; Angew. Chem. 26, II, 387 (1913).

¹⁴¹⁾ Ber. Schimmel April 1913, 108; Angew. Chem. 26, II, 387 (1913).

¹⁴²⁾ J. Chem. Soc. 103, 548 (1913); Angew. Chem. 26, II, 479 (1913).

Tarif-Nr.		1911				1912				1913	
		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
		dz	1000 M	dz	1000 M	dz	1000 M	dz	1000 M	dz	dz
347	Äther aller Art.	32	19	—	—	30	15	4 670	1 015	15	1 874
347 a	Schwefel- u. Essigäther	—	—	1 979	263	—	—	—	—		
347 b	Andere A. Kognaköl	—	—	1 639	578	—	—	—	—		
353 a	Terpentinöl, Fichtennadelöl, Harzgeist	273 259	21 601	13 707	1 017	304 545	19 164	16 137	1 038	167 391	9 934
353 b	Orangen-, Citronen-, Bergamottöl.	1 105	1 768	350	489	1 116	2 232	7 255	9 650	676	4 940
353 c	Campher-, Anis-, Wacholder-, Rosmarin- und and. flüchtige Öle einschl. Menthol	11 410	16 040	5 608	7 598	14 668	22 586			7 609	
354	Vanillin, Heliotropin, Cumarin .	173	338	4 931	4 905	184	359	5 788	5 122	109	3 364
355	Wohlriechende Fette, Salben usw.	991	758	10 921	1 784	1 043	821	11 365	1 978	437	5 433
356 a	Kölnisches Wasser	—	—	8 434	2 924	529	381	8 886	3 271	—	3 577
356 b	And. alkohol- oder ätherhaltige Riech- oder Schönheitsmittel, Toilettenessig	483	323	14 224	3 656	—	—	13 079	3 530	—	6 735
356 c	Alkohol- oder ätherhaltige Kopf-, Mund- oder Zahnwasser . . .	—	—	5 742	1 395	—	—	5 095	1 328	—	3 220
357	Wohlriechende Wasser, nicht alkohol- oder ätherhaltig . .	465	49	1 247	369	520	59	6 080	2 311	169	3 353
358	Wohlriechende Puder usw., nicht besonders genannt	877	789	3 948	1 752	947	881			469	
	Unvollständig angemeldet . . .	—	—	16	28	—	—	360	279	—	—

tancarbonsäure, sowie einen Körper $C_{11}H_{20}O_2$ (?) von sehr intensivem, üblem Geruch. — Edeltannensamenöl hat nach Schimmel & Co.¹⁴³⁾ dieselben Eigenschaften, wie das gewöhnliche Zapfenöl. — Im Öl von *Elionurus tripsacoides* kommt als Hauptbestandteil ein Sesquiterpen vor¹⁴⁴⁾. — Zahlreiche neue Eucalyptusöle haben Baker und Smith¹⁴⁵⁾, die bekannten Eucalyptuskennen, beschrieben. — Kakaoöl. Als Hauptbestandteil dieses Öles nehmen Baïnbridge und Davies¹⁴⁶⁾ Linalool an. Es kommen außerdem viele Ester in dem Produkt vor, die aber vermutlich von den Bohnen aus der Gärungsflüssigkeit aufgenommen sind. — Kirschkernöl zeigt große Ähnlichkeit mit Bittermandelöl¹⁴⁷⁾. — Aus dem Nepal-Campherholz hat Pickles¹⁴⁸⁾ ein Öl gewonnen, das hauptsächlich aus Safrol, Myristicin und Elemicin besteht. — Baker und Smith¹⁴⁹⁾ beschreiben das Destillat von *Prostanthera cineolifera*, das 61% Cineol, sowie Carvacrol, Thymol, Cuminaldehyd, p-Cymol und Pinen (?) enthält. — Das Öl der Blätter von *Ravensara aromatica* besteht nach Ferraud und Bonnafous¹⁵⁰⁾ aus einem Terpen und einem sauerstoffhaltigen Körper. — Einige wenig bekannte oder neue Öle, wie das von *Achasma walang*, *Eryngium foetidum*, *Piper aduncum*, und das aus *Champacablättern* hat de Jong¹⁵¹⁾ beschrieben. Letzteres soll in Java im Großen destilliert werden. — Schließlich bleibt noch eine Arbeit von Schorger¹⁵²⁾ über die Terpeninöle einiger amerikanischer Kiefern zu besprechen übrig. Interessant ist das Vorkommen von l-β-Phellandren im Terpeninöl von *Pinus contorta* und von d-Cadinen im Terpeninöl von *Pinus edulis*. Die übrigen neuen Terpeninöle zu beschreiben, würde zu weit führen. A. [200.]

Über Alkaloide der Phenanthrenreihe.¹⁾

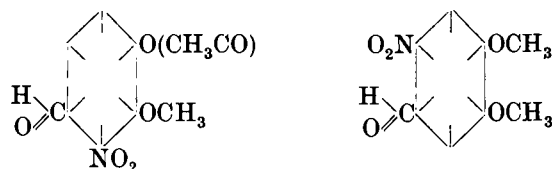
Von J. GADAMER.

(Eingeg. 10./9. 1913.)

Die Alkaloide des Opiums können, soweit ihre Konstitution erforscht ist, als Derivate des Benzylisochinolins (Papaverin, Laudanosin, Narcotin, Narcein) oder des mehr oder weniger hydrierten Phenanthrens (Morphin, Kodein, Thebain) aufgefaßt werden. Letztere sind nicht gleichzeitig Isochinolinabkömmlinge, doch stehen sie zum Isochinolin in naher Beziehung, wie die Entstehung des Apomorphins aus Morphin und Kodein, des Morphothebains aus Thebain erkennen läßt. Wie die Kette $CH_3NCH_2CH_2$ in den Morphinalkaloiden mit dem hydrierten Phenanthrenkern verknüpft ist, ist trotz zahlreicher, mühevoller und geistreicher Arbeiten von Vongerichten, Freund, Knorr, Pschorr und neuerdings von Wieland und Kappelmeier noch nicht mit Sicherheit ermittelt worden. Die meisten Anhänger haben zurzeit die Brückenformeln von Knorr und Hörlein.

Die echten Isochinolinderivate Apomorphin und Morphothebain sind keine Naturprodukte. Es war daher von Wichtigkeit, als in den Corydalis- (Glaucium-) Alkaloiden Bulbocapnin, Corydin, Corytuberin, Glaucin und wahr-

scheinlich im Dicentrin Basen erkannt wurden, die in nächster Beziehung zum Apomorphin und Morphothebain standen und wie diese Abkömmlinge eines Ringsystems waren, das gleichzeitig als dihydriertes Phenanthren und tetrahydriertes Isochinolin aufgefaßt werden mußte. Die drei ersten Basen sind Phenolbasen, während die beiden letzten in ihren Phenolhydroxylen vollständig veräthert sind. Auch ist die Stellung der Hydroxylgruppen verschieden. Während bei den drei ersten die Stellung 3, 4, 5, 6 für ziemlich sicher gelten darf, ist für das Glaucin (und vermutlich Dicentrin) die Stellung 2, 3, 5, 6 durch Synthese bewiesen. Ich habe daraus geschlossen, daß die erste Gruppe von Alkaloiden vor der völligen Verätherung, die zweite aber erst nach der Verätherung der Phenolgruppen aus einem Apolaudanosin genannten Grundstoff oder doch aus einem ähnlich gebauten nach Art der Pschorrschen Phenanthrensynthese entstünde, und daß sich dabei dieselbe Substitutionsregelmäßigkeit zeige, wie beim Nitrieren des Acetyl- resp. Methylvanillins:



Als Stütze für diese Annahme konnte noch angeführt werden, daß die vollständige Verätherung der freien OH-Gruppen der ersten Unterfamilie nur schwierig durchzuführen ist, so daß also die Pflanze offenbar denselben chemischen Gesetzen unterworfen ist wie der Chemiker.

Bei der Aufstellung der Strukturformeln für die Alkaloide der Corytubergruppe wurde die Tatsache benutzt, daß sich die Alkaloide einer Pflanze oder Pflanzenfamilie nahe zu stehen pflegen. Wenn sie auch nicht immer in direkter Linie voneinander abstammen, wie beispielsweise Papaverin-Laudanosin, Morphin-Kodein, Narcotin-Narcein, Corydin-Corytuberin, so dürften sie doch Abkömmlinge ersten, zweiten oder höheren Grades einer gemeinschaftlichen Muttersubstanz sein. Dies zeigt sich z. B. bei der Corydalingruppe im Verhältnis zur Bulbocapningruppe. Diese Muttersubstanz selbst ist noch nicht bekannt; vielleicht ist sie so labil, daß nur Töchter und Enkel existenzfähig sind (vgl. Faltis), und sie selbst nie faßbar sein wird. Aber etwas Wichtiges kann man aus dieser Hypothese ableiten, nämlich, daß es außerordentlich fördernd auf die Lehre der Alkaloidgenese wirken muß, wenn man die Konstitution auch der sog. selteneren oder Nebenalkaloide erkennen lernt. Dabei ist es nicht einmal nötig, daß es sich um Alkaloide derselben Pflanze handelt. Es genügt, wenn sich die Pflanzen verwandtschaftlich nahe stehen. Ja man wird auf diesem Wege auch Anhaltspunkte zur Aufstellung oder Korrektur bereits vorgeschlagener Konstitutionsformeln der Hauptalkaloide gewinnen können. Aus diesem Gesichtspunkte heraus beschäftige ich mich schon seit vielen Jahren mit den Corydalisalkaloiden. Corydalis cava gehört zu den Fumarioideen, einer Unterfamilie der Papaveraceen, während Papaver somniferum zur benachbarten Unterfamilie der Papaveroideen, die sich in Eschscholtzieae, Chelidoniaeae und Papavereae eilt, gehört. Wir haben also die Familienreihe Chelidoniaeae, Papavereae, Fumarioideae. Von den Corydalisalkaloiden gehört das Protopin allen drei Familien an, während das Glaucin noch in der den Chelidoniaeae am nächsten stehenden Glaucium luteum auftritt. Mit den Alkaloiden des Opiums haben sich aber bisher noch keine direkten Berührungspunkte finden lassen. Es stand zu hoffen, zu ihnen zu kommen, wenn man Papaveraceen bearbeitete, die im natürlichen System zwischen Papaver somniferum und Corydalis cava stehen. An dieser Stelle befindet sich eine Anzahl perennierender Papaveroideae, darunter Papaver orientale, der als Zierstaudé angepflanzt wird und daher ziemlich leicht zugänglich ist. Ein Versuch im Kleinen regte zu eingehender Untersuchung an, die ich mit Herrn Klee durchgeführt habe.

Wir fanden im Herbst 1910 bei einem Vorversuche als fast alleiniges Alkaloid in etwa 0,5% Ausbeute eine Phenol-

¹⁴³⁾ Ber. Schimmel Okt. 1912, 62; Angew. Chem. **26**, II, 101 (1913).

¹⁴⁴⁾ Perf. Record. **4**, 98 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 479 (1913).

¹⁴⁵⁾ Research on the Eucalypts of Tasmania. Hobart 1912; Angew. Chem. **26**, II, Nr. 86 (1913).

¹⁴⁶⁾ J. Chem. Soc. **101**, 2209 (1912); Angew. Chem. **26**, 102 (1913).

¹⁴⁷⁾ Ber. Schimmel April 1913, 109; Angew. Chem. **26**, III, 387 (1913).

¹⁴⁸⁾ J. Chem. Soc. **101**, 1433 (1912); Angew. Chem. **25**, 2238 (1912).

¹⁴⁹⁾ Journ. Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **46**, 103 (1912); Angew. Chem. 388.

¹⁵⁰⁾ Bll. Sc. pharmacol. **20**, 403 (1913). Angew. Chem. **26**, II, 575 (1913).

¹⁵¹⁾ Jaarb. Dep. Landb. Ned.-Indie 1911, 44; Angew. Chem. **26**, II, 478 (1913).

¹⁵²⁾ U. S. Dep. of Agric. Forest Serv. Bll. 119 (1913); Angew. Chem. **26**, II, 185 (1913).

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Breslau am 17./9. 1913. Vgl. auch Angew. Chem. **26**, I, 526 (1913).