

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 369—376

Aufsatzteil

7. September 1915

## Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der ätherischen Öle und Riechstoffe.

(Juli 1914 bis August 1915).

Von A. RECLAIRE.

(Eingeg. 16./8. 1915.)

Die allgemeine Lage der Industrie der ätherischen Öle und Riechstoffe war im Kriegsjahr schwer zu beurteilen; die Firma Schimmel & Co. sagt in der Einleitung zum diesjährigen Aprilbericht, daß es seit Ausbruch des Krieges weder möglich war, die erforderlichen statistischen Unterlagen aus dem Auslande, noch zuverlässige Marktberichte über Öle und Rohstoffe hereinzubekommen.

### Zollpolitisches.

Die meisten in diesem Berichtsjahre veröffentlichten zollpolitischen Mitteilungen beziehen sich auf Ausfuhrverbote; was an sonstigen zollpolitischen Maßnahmen bekanntgegeben wurde, ist folgendes:

**Deutschland.** Ein als „Geraniumöl synthetisch“ bezeichnetes Produkt ist, seiner Zusammensetzung als Gemisch von künstlichen Riechstoffen entsprechend, nach T.-Nr. 358 zu verzollen<sup>1)</sup>. — In dem deutschen und dem österreichisch-ungarischen Verwaltungsgebiete Russisch-Polens links der Weichsel gilt ein unter dem 22./6. 1915 mitgeteiltes Übereinkommen, betreffend gemeinschaftliche Erhebung von Zöllen, wobei folgender Zolltarif (die Zollsätze in Mark für je 1 dz) zugrunde gelegt wird: — (Nr. 61) Ätherische Öle 80, — (Nr. 62) Riech- und Schönheitsmittel aller Art 400<sup>2)</sup>.

**Columbien.** Zolltarifentscheidung: Anisessenz, Cumarin, Pflaumenessenz nicht zur Herstellung von Likören (T.-Nr. 220)<sup>3)</sup>. — Laut Verordnung 161 vom 29./1. 1915 wurden Verbrauchsabgaben festgesetzt für mit Riechstoffen versetzten Weingeist, für Riechmittel usw.<sup>4)</sup>.

**Dänemark.** Es ist zu verzollen: nach T.-Nr. 6 (1 kg 0,10 Kr.): Künstliches Wintergrünöl<sup>5)</sup>.

**Griechenland.** Zolltarifänderung: T.-Nr. 74: Campher allg. 1,45, vertragsm. 0,60 für 1 Oka<sup>6)</sup>.

**Haiti.** Sternanis unterliegt einem Grundzoll von 20% vom Werte<sup>7)</sup>.

**Italien.** Terpenfreies Limonenessenzöl. T.-Nr. 12e 3 L. für 1 kg<sup>8)</sup>.

**Rumänien.** Der Generalzolldirektor hat durch Rundschreiben vom 23./7. (a. St.) 1914, Nr. 73 454, die Zollämter darauf hingewiesen, daß man nach Anweisung der Generaldirektion des Gesundheitsdienstes vom 15./7. (a. St.) 1914, Nr. 41 593, auch die zur Seifenfabrikation eingeführten Öle und Riechstoffe der gesundheitlichen Kontrolle unterliegen. Es sollen deshalb von derartigen Warensendungen Proben zur Untersuchung eingereicht werden<sup>9)</sup>. — Die von Apothekern eingeführten flüchtigen Öle sind unter bestimmten Bedingungen zur Einfuhr zuzulassen<sup>10)</sup>.

**Schweiz.** Fruchttäther mit einem Alkoholgehalt von höchstens 10 Vol.-% unterliegen den Monopolgebühren gemäß 125/129 Ziffer IIa; solche mit mehr als 10% sind als Fruchtessenzen zu behandeln<sup>11)</sup>.

**Vereinigte Staaten.** Zolltarifentscheidung: Raffinierter Campher in Form von Tabletten von  $\frac{2}{3}$  Unzen Gewicht, die zu je 24 Stück in Blechbüchsen verpackt sind, ist dem in § 36 enthaltenen Zoll von 5 Cts. für 1 Pfund zu unterstellen<sup>12)</sup>. — Parfümflaschen unterliegen als übliche Umhüllung den in § 48, Tarif von 1913, für ihren Inhalt vorgeschriebenen Zollsätzen<sup>13)</sup>. — Storaxbalsam, aus dem fremdartige Stoffe entfernt sind, ist als Balsam nach § 9 mit 10% vom Werte zu verzollen<sup>14)</sup>.

### Produktions- und Marktverhältnisse einiger wichtiger Öle.

In bezug auf die zukünftige Campherproduktion ist eine Nachricht des „Bureau of Forestry of the Philippine Government“ von Interesse, nach der man zwei Jahre lang Versuche angestellt hat, auf den Philippinen Campherbäume im Großen anzupflanzen, wozu im ganzen Inselreich genügend Boden zur Verfügung steht<sup>15)</sup>. — Vor kurzem hat man auf Japanisch Sachalin vorzüglichen Terpenin erzeugt; die zum Zwecke der Terpeninabzapfung angeschlagenen Bäume sind aber schon nach der dritten Harzung eingegangen, so daß man den Gedanken einer Gewinnung in großem Maßstabe wieder hat aufgeben müssen<sup>16)</sup>.

### Heilmittel.

**Neubornyval** ist der Bornylester der Isovalerylglykolsäure; er soll bekömmlicher sein als das alte Bornyval<sup>17)</sup>. — Als **Supersan** wird ein Gemisch von Eucalyptol und Menthol mit Zusatz von Antipyrin und Salipyrin bezeichnet, das von Berliner<sup>18)</sup> bei Pneumonie, Pleuritis und Bronchitis verwendet wird.

**Wissenschaftliche Mitteilungen über Terpenkörper und ätherische Öle.** Allgemeines. Von Arbeiten allgemeinen Inhalts ist eine Veröffentlichung von Willstätter und Sonnenfeld<sup>19)</sup> zu erwähnen, in der eine neue Klasse von Verbindungen beschrieben wird, die sie Phosphorite und Phosphorate nennen, weil sie analog den Nitrositen und Nitrosaten der Terpenreihe zusammengesetzt sind. Man gewinnt sie aus ungesättigten Körpern, wie Menthen, Pinen und Zimtaldehyd beim Schütteln im Sauerstoffstrom in Benzol- oder Cyclohexanlösung mit Phosphor bei Ausschluß von Feuchtigkeit. Zuerst entstehen unter Addition von  $P_2O_3$  die Phosphorite, sodann unter weiterer Sauerstoffaufnahme die Phosphorate, mit der Gruppe  $P_2O_4$ . Pinen liefert auf diese Weise ein Phosphorat  $C_{10}H_{16}P_2O_4$ , einen äußerst hygroskopischen, schwach gelb gefärbten Körper. Es bleibt noch zu ermitteln, ob mit dem Pinenphosphorat vielleicht die von Sieburg als terpenolunterphosphorige Säure beschriebene Verbindung identisch ist.

**Analyse und Verfälschungen.** Über die Analyse der ätherischen Öle und ihrer Bestandteile sind nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden. Albricht<sup>20)</sup> gibt eine Methode an zur Bestimmung der „Wasserstoffzahl“ ätherischer Öle oder deren Bestandteile. Er ermittelt die Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff, die von 1 g Substanz, umgerechnet auf 0° und 760 mm, bei Gegenwart von kolloidalem Palladium aufgenommen wird, und zwar wird nur die Periode der schnellsten Absorption berücksichtigt. Praktisch wird also nur die Menge Wasserstoff gemessen, die vom Hauptbestandteil des Öles, z. B. vom Anethol des Anisöles aufge-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 28, III, 113 [1915].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 28, III, 418 [1915]; siehe auch S. 367.

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 27, III, 657, 665 [1914].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 28, III, 325 [1915].

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 28, III, 418 [1915].

<sup>6)</sup> Angew. Chem. 28, III, 113 [1915].

<sup>7)</sup> Angew. Chem. 28, III, 342 [1915].

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 28, III, 342 [1915].

<sup>9)</sup> Nachr. f. Hand., Ind. u. Landw. 1914, Nr. 105, S. 5.

<sup>10)</sup> Angew. Chem. 28, III, 50 [1915].

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 28, III, 53, 411 [1915].

<sup>12)</sup> Angew. Chem. 27, III, 618 [1914].

<sup>13)</sup> Angew. Chem. 27, III, 689 [1914].

<sup>14)</sup> Angew. Chem. 28, III, 205 [1915].

<sup>15)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 11.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. 38, 1054 [1914].

<sup>17)</sup> Pharm. Zentralh. 55, 1001 [1914].

<sup>18)</sup> Apothekerztg. 29, 988 [1914].

<sup>19)</sup> Ber. 47, 2801 [1914].

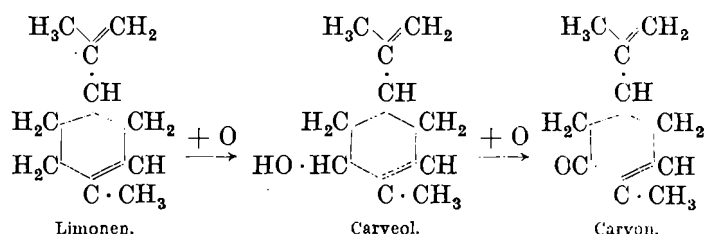
<sup>20)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 2188 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 85 [1915].

nommen wird. Ob die Methode für die Praxis von Wert ist, läßt sich noch nicht beurteilen. Jedenfalls mag vorläufig ihrer Anwendung der komplizierte Bau der Apparatur im Wege stehen. — Schimmel & Co.<sup>21)</sup> haben sog. „künstliche Bergamottöle“ untersucht, die zu ca. 70% aus Phthalester und aus Glycerinester bestanden. Es ist selbstverständlich, daß derartige billige Mischungen mit sachgemäß hergestellten künstlichen Bergamottölen nichts zu tun haben. Ein Muster „flüssiges Irisöl“ war mit ca. 50% Ricinusöl verfälscht. Ferner wurden in einem von einer Pariser Firma fabrizierten Vanillin über 80% Salicylsäure gefunden. — Um den Kolophoniumgehalt des Cassiaöls zu bestimmen, wird empfohlen, die alkoholische Lösung des Öls mit Bleiacetatlösung zu versetzen, den Niederschlag auf einem mit Asbest beschickten Goochtiegel zu sammeln und nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 100° zu trocknen und zu wägen<sup>22)</sup>. — Petkow<sup>23)</sup> berichtet über „Stereopten“ und „Cerial“, zwei Kunstprodukte, die zur Verfälschung des Rosenöls dienen.

**Physiologisches.** Aus den Resultaten, die Salant und Nelson<sup>24)</sup> bei ihren experimentellen Untersuchungen über die Giftigkeit des amerikanischen Wurmsamenöls erhalten haben, geht hervor, daß dieses bei Katzen und Hunden zuerst Depressionerscheinungen der höheren Nervenzentren und dann Konvulsionen hervorruft. Das Ascaridol, der Hauptbestandteil des Öls, ist aber 30% giftiger als das Öl selbst. — Bekanntermaßen wird dem Terpentingöl eine günstige Wirkung bei Phosphorvergiftung zugeschrieben. Sieburg<sup>25)</sup> hat jetzt auf experimentellem Wege festgestellt, daß das Pinen den schon resorbierten Phosphor nicht zu binden vermag. Er spritzte Phosphor, in Olivenöl gelöst, in tödlicher Menge unter die Haut der Versuchstiere ein und fand nun, daß eine gleichzeitige subcutane Eingabe von Pinen oder peroxydhaltigem Pinen die Giftwirkung nicht aufzuheben vermochte. — Wie aus einer Mitteilung von Bianchi<sup>26)</sup> hervorgeht, ist das Piperonal eine unschädliche, wenig wirksame Substanz, die von Kaninchen zum Teil durch den Harn unverändert, zum Teil als Piperonylsäure ausgetrieben wird. Das Piperonalbisurethan bewirkt, wie Versuche an Kaninchen gezeigt haben, einen ruhigen Schlaf, wobei es die Funktion des Herzens und der Lungen unverändert läßt. — Das deutsche Arzneibuch schreibt für die Anwendung von Campher ausschließlich das natürliche Produkt des Campherbaumes vor. Es ist aber wohl anzunehmen, daß der synthetische Campher in den meisten Fällen ebenso wirksam ist, wie der natürliche. Die zahlreichen Veröffentlichungen<sup>27)</sup>, die hierüber erschienen sind, zu besprechen, würde zu weit führen. — Unter den Mitteln gegen Ungeziefer nehmen die ätherischen Öle und ihre Bestandteile eine hervorragende Stellung ein. Auf die schon recht umfangreiche Literatur sei nur verwiesen<sup>28)</sup>.

**Kohlenwasserstoffe.** Von Interesse ist eine Veröffentlichung von Blumann und Zeitschel<sup>29)</sup> über die Autoxydation des Limonens aus Kümmelöl (Carven). Diese verläuft, ebenso wie die des Pinens, anormal, indem nicht die Doppelbindung angegriffen wird, sondern eine in Nachbarstellung befindliche Methylengruppe. Es bilden sich dabei i-Carveol und i-Carvon. Das Carveol war bisher in freiem Zustande noch nicht bekannt, wohl aber sein Methyläther, der seinerzeit von Wallach aus Limonentetra-

bromid erhalten worden war. Als Ausgangsmaterial diente den Verfassern ein Carven, das durch mehrfaches Fraktionieren über Natrium gereinigt war. Es blieb 2½ Monate lang in einem lose verschlossenen Gefäß in Gegenwart von etwas Wasser der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt. Neben i-Carvon, das mit neutraler Sulfidlösung isoliert wurde, hatte sich das i-Carveol, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, gebildet. Es ist ein dickflüssiges Öl von wenig angenehmem, dem Dihydrocarveol ähnlichem Geruch. Das Acetat besitzt ausgesprochenen Krauseminzgeruch. Carveol wird durch Oxydation mit Chromsäure leicht zu Carvon oxydiert. Es



ist jetzt begreiflich, daß das aus Kümmelöl isolierte Limonen beim Stehen an der Luft bald wieder den Geruch des Öls annimmt. Vielleicht ist das seinerzeit von Genresse beschriebene Limonenol in Wirklichkeit ein verunreinigtes Carveol. — Sherndal<sup>30)</sup> hat interessante Untersuchungen angestellt über den blauen Körper, den manche ätherische Öle ihre Färbung verdanken. Er hat gefunden, daß dieser intensiv blau gefärbte Bestandteil ein Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>18</sub> ist, den er Azulen nennt, eine Bezeichnung, die schon 1864 von Piesse vorgeschlagen worden ist. Das Azulen löst sich in Schwefelsäure oder Phosphorsäure bestimmter Konzentration und kann aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Ferner bildet es leicht ein Pikrat, das zum Nachweis und zur Reinigung sehr geeignet ist. Mit dessen Hilfe wurde die Anwesenheit des Azulens in Campher- und Cubebenöl festgestellt. Das Azulen nimmt bei der Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff 8 Atome Wasserstoff auf unter Bildung eines farblosen Kohlenwasserstoffes, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, der wahrscheinlich mit Dihydro-α-gurjunen identisch ist. Hieraus geht deutlich hervor, daß das Azulen nahe verwandt mit den Sesquiterpenen ist. Die intensiv blaue Farbe ist durch eine eigentümliche Anordnung der Doppelbindungen im Azulenmolekül zu erklären. Sherndal hat also durch seine Untersuchungen bewiesen, daß die blaue Farbe der hochsiedenden Anteile mancher ätherischer Öle nicht durch einen sauerstoffhaltigen Körper verursacht wird, wie bis jetzt häufig vermutet wurde.

**Alkohole.** Paolini und Divizia<sup>31)</sup> haben Linalool über das Strychninsalz des sauren Phthalats in die optischen Komponenten getrennt und sind dabei zu dem überraschenden Resultat gekommen, daß das reine Linalool die spezifische Drehung [α]<sub>D</sub> +1,70 und -1,60° zeigt. Aus der Literatur sind aber Linaloolpräparate von viel höheren Drehungen (bis -20° 7' und +19° 18') bekannt. Auch das Santalol haben die Verfasser in das Strychninsalz des sauren Phthalats übergeführt, das bis zum konstanten Schmelzpunkt und Drehungsvermögen gereinigt und darauf mit alkoholischem Kali verseift wurde. Auch in diesem Falle war die optische Drehung recht niedrig: [α]<sub>D</sub> für α-Santalol +1° 10' und für β-Santalol -42° 0', während für letzteren Alkohol in der Literatur Drehungen bis -56° angegeben werden. Es macht den Eindruck, als ob bei der Verseifung des Strychninsalzes oder bei einer der anderen Reaktionen eine Invertierung stattgefunden hat. — Die Oxydation von Isoeugenol zu Vanillin mit Hilfe von Ozon ist vor vielen Jahren von einer französischen Firma zum Patent angemeldet worden. Gegen die Patentierung ist seinerzeit von einer deutschen Firma Beschwerde eingereicht worden, weil Witt festgestellt hatte, daß das D. R. P. 97 620<sup>32)</sup> nicht ausführbar war. Dennoch produzierte, wie Harries und Haar-

<sup>21)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 19, 32, 61; Angew. Chem. **28**, II, 381 [1915].

<sup>22)</sup> Parfum. Record **5**, 264 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 624 [1914].

<sup>23)</sup> Z. öff. Chem. **20**, 149 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 498 [1914].

<sup>24)</sup> Chem. Zentralbl. 1915, II, 36.

<sup>25)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, II, 65.

<sup>26)</sup> Chem.-Ztg. **38**, 1112 [1914].

<sup>27)</sup> Vgl. Deussen, Pharm. Ztg. **59**, 734 [1914]; Heffter, Pharm. Ztg. **60**, 6 [1915]; Kaufmann, Apothekerztg. **30**, 123 [1915]; Fröhner, Pharm. Ztg. **60**, 24 [1915]; Bachem, Apothekerztg. **30**, 214 [1915]; Levy und Wolff, Therap. Monatsh. **29**, 262 [1915]; Lutz, Chem. Zentralbl. 1915, I, 1329.

<sup>28)</sup> v. Prowazek, Apothekerztg. **30**, 39 [1915]; Pharm. Ztg. **60**, 55 [1915]; Galewsky, Apothekerztg. **30**, 135 [1915]; Fränkel, Z. öst. Apotheker-Ver. **53**, 137 [1915]; Levy und Wolff, Therap. Monatsh. **29**, 281 [1915]; Apothekerztg. **30**, 398, 399 [1915].

<sup>29)</sup> Ber. **47**, 2623 [1914].

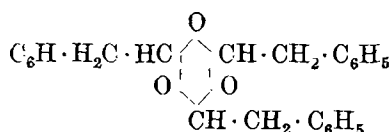
<sup>30)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 166, 1537 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 242 [1915].

<sup>31)</sup> Chem. Zentralbl. 1915, I, 606.

<sup>32)</sup> Angew. Chem. **11**, 592 [1898].

man n<sup>33)</sup> angeben, die französische Firma nach diesem Verfahren seinerzeit täglich eine Anzahl Kilo Vanillin. Später hat sie allerdings ihre Tätigkeit einstellen müssen, weil die Darstellung schlecht ging und sich nicht rentierte. Harries hat jetzt eine Erklärung für diese einander widersprechenden Tatsachen gefunden. Die Oxydation verläuft nämlich nur gut mit Hilfe von schwachprozentigem Ozon, am besten mit 1%igem. Witt hat von Anfang an hochprozentiges Ozon (nach den damaligen Auffassungen 3%iges) verwendet, wie in der Patentanmeldung vorgeschrieben war. Damit erhält man nach Harries aus Isoeugenol nur Harz. Vermutlich haben die französischen Chemiker anfangs mit schwach- und später mit hochprozentigem Ozon gearbeitet. Die Vanillinausbeute ist viel besser, wenn man das Isoeugenolozonid durch Erhitzen mit Zink in Eisessig zersetzt. Auf diese Weise können Ausbeuten von 71% Vanillin erreicht werden. Auf die von den Verfasser beschriebenen Oxydationen des Eugenols, Acetisoeugenols, Aceteugenols und Methyleugenols mit Ozon kann hier nicht näher eingegangen werden.

**Aldehyde.** — Den Phenylacetaldehyd, dessen Polymerisationsfähigkeit für die Techniker eine bekannte Erscheinung ist, haben Stobbe und Lippold<sup>34)</sup> in dieser Hinsicht eingehend untersucht. Er bildet bei Gegenwart von 23%iger Schwefelsäure ein krystallinisches Trimeres, den Triphenylparaldehyd, der im Vakuum des Kathodenlichtes fast unzerstört destilliert. Bei Anwesenheit von 10%iger Kalilauge entsteht ein Dimeres, der Diphenylmetacetaldehyd, ein amorpher Körper, der bei der Destillation im Kathodenlichtvakuum depolymerisiert. Ferner polymerisiert sich der Phenylacetaldehyd im Dunkeln und im ultravioletten Licht zu einem zähflüssigen Öl, das monomeres und vielleicht auch pentameren Phenylacetaldehyd enthält. Am Tageslicht polymerisiert sich der Phenylacetaldehyd zu Triphenylparaldehyd. In Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß sich feuchter Phenylacetaldehyd besser hält als trockener, fanden die Verfasser, daß die Polymerisation durch die Gegenwart von Wasser verzögert wird; das Wasser

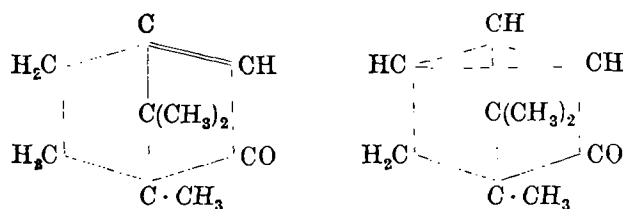


Triphenylparaldehyd.

wirkt hier als negativer Katalysator. — Die Beobachtung, daß Vanillin häufig in Böden vorkommt und für das Wachstum der Pflanzen schädlich ist, hat Sullivan<sup>35)</sup> veranlaßt, Weizenkeimlinge auf ihren Gehalt an Vanillin zu prüfen. Es gelang ihm tatsächlich, in jungen Weizenpflänzchen Vanillin nachzuweisen, allerdings nur durch verschiedene Farbreaktionen. Er bestimmte auch das Vanillin auf colorimetrischem Wege und fand auf diese Weise in Weizenkörnern 1—6, in mit verd. Schwefelsäure behandeltem Weizen 5—14 und in den verschiedenen Teilen der Keimlinge 6—18/00000 Vanillin. Sullivan vermutet, daß in den Pflanzen häufig Substanzen vorhanden sind, die bei der Hydrolyse oder während des Wachstums der Pflanzen Vanillin liefern, und daß diese Substanzen auch als Pflanzenausscheidungen in Böden vorkommen.

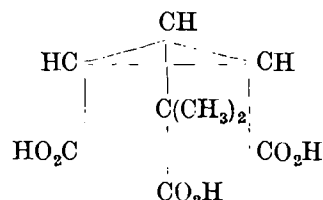
**Ketone.** Kötzt und Lemien<sup>36)</sup> geben ein Verfahren zum Aufbau von Terpenketonen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  aus Ketonen  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  mit Hilfe der Oxymethylenverbindungen an. Sie führten Sabinaketon,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ , in die Oxymethylenverbindung über und reduzierten letztere nach der Methode von Skita mit Wasserstoff und Palladiumchlorür zu Methylsabinaketon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Nopinon,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ , lieferte über Oxymethylenopinon Methylnopinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Dieses Keton kann auch aus Nopinon über den Nopinonoxalester gewonnen werden, indem letzterer durch Erhitzen mit Jodmethyl und Alkohol in Methylnopinon verwandelt wird, die Ausbeute

ist allerdings sehr schlecht. — Die Umwandlung des Dibrom-1,3-tetrahydrocarbons in Buccampher durch Schüttern mit Kalilauge beschreiben Cusmano und Poccianti<sup>37)</sup>. Sie stellten Tetrahydrocarvon nach Vavon durch Reduktion von Carvon mit Wasserstoff und Platinschwarz dar und bromierten das hydrierte Produkt zu Dibromtetrahydrocarvon, das leichter in Buccampher übergeht als das Dibrommenthon. — Holtz<sup>38)</sup> hat gefunden, daß das Angelische Camphenon eine ganz andere Struktur besitzt, als von Angeli angenommen wurde. Es würde in dem Camphenon eine Doppelbindung anwesend sein an einem tertiären Kohlenstoffatom, das zwei Ringen gemeinsam ist, was die stereochemischen Verhältnisse nicht zulassen. Holtz hat gezeigt, daß das sog. Camphenon einen Trimethylenring besitzt und ein Cyclocamphanon darstellt. Durch Reduktion liefert es ein neues Borneol, das Cyclocamphanol. Beweisend für seinen Bau ist die Tatsache, daß sich das Cyclocamphanon über Cyclocamphensäurenitril in Cyclocampholensäure überführen läßt, aus der durch Oxydation Cycloisocamphoronsäure



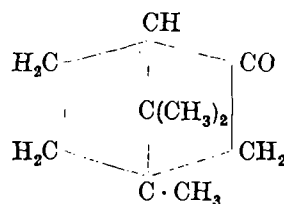
Angelische Camphenonformel.

Cyclocamphanon.



Cycloisocamphoronsäure.

entsteht. — Aus 1-Campher haben Furness und Perkin<sup>39)</sup> über 1-Camphercarbonsäure, 1-Borneolcarbonsäure, 1-Bornylen-3-carbonsäure und 1-Bornylen-3-hydroxamsäure d-Epicampher dargestellt. d-Epicampher erhielten sie sowohl aus den Komponenten als auch aus d-1-Bornylen-3-carbonsäure. — Aus Carvon gewannen Rupe und



Epicampher.

Tomii<sup>40)</sup> durch Behandlung mit Magnesiumhalogenalkylen und durch Wasserabspaltung aus den in den meisten Fällen gebildeten Alkoholen hochmolekulare optisch-aktive Kohlenwasserstoffe und Ketone. Z. B. war das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid auf Carvon ein Keton  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$ , das 6-Benzyl-p-menthen-8(9)-on-2 (6-Benzyl-dihydrocarvon). Merkwürdigerweise liefert dieses Keton kein Semicarbazon, sondern es lagert leicht Semicarbazid an unter Bildung einer Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$ . Aus Carvon und Phenylmagnesiumbromid wurde 2-Phenyl-p-menthadien-6,8(9)-ol-2 (2-Phenylcarveol) erhalten. Dieser Alkohol und auch der zugehörige Kohlenwasserstoff, das 2-Phenyl-p-menthatrien waren schon früher von Klages beschrieben worden: es ist aber noch fraglich, ob hier identische Verbindungen vorliegen. — Der Schmelzpunkt der Schwefelwasserstoffverbindung des Carvons ist nach Deussen verschieden, je nachdem man von aktivem oder inak-

<sup>33)</sup> Ber. 48, 32, 868 [1915].

<sup>34)</sup> J. prakt. Chem. [2] 90, 277 [1914].

<sup>35)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 6, 919 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 154 [1914]; 28, II, 427 [1915].

<sup>36)</sup> J. prakt. Chem. [2] 90, 314 [1914].

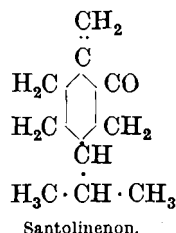
<sup>37)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, II, 481.

<sup>38)</sup> Angew. Chem. 27, I, 347 [1914].

<sup>39)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, II, 1315.

<sup>40)</sup> Ber. 47, 3064 [1914].

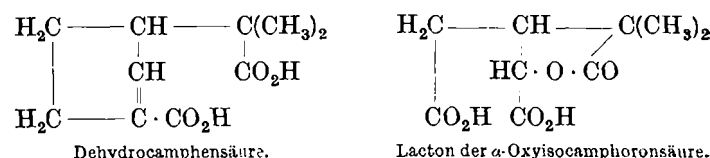
tivem Carvon ausgeht<sup>41</sup>). Für d- und für l-Schwefelwasserstoffcarvon fand er den F. 210–211°, wie in der Literatur angegeben wird, für die inaktive Verbindung aber fand er den F. 189–190°. In Benzol verhalten sich die Verbindungen bimolekular, in Eisessig dagegen monomolekular, wie durch Gefrierpunktsbestimmungen dargetan wurde. — Das vor einigen Jahren von Ciamician und Silber durch Belichtung des Carvons erhaltene Isomere vom F. 206,5° ist von Sernagiotto<sup>42</sup>) näher untersucht und als Carvon-Campher bezeichnet worden. Er beschreibt den Abbau mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, die Isomerisation mit alkoholischer Schwefelsäurelösung zu Isocarvoncampher, die Reduktion mit Natrium und Alkohol zu Carvonborneol und die Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff zu Dihydroisocarvoncampher. Über den Bau des Carvoncamphers ist noch nichts bekannt. — Das von Ishizaka<sup>43</sup>) auf synthetischem Wege erhaltene Keton Hexahydropseudojonon besitzt keinen Riechstoffcharakter mehr. Er reduzierte Geraniol mit Palladium und Wasserstoff in methylalkoholischer Lösung zu Tetrahydrogeraniol und führte letzteres in das Bromid über. Das Bromid lieferte mit Natrium und Acetessigester Tetrahydrogeranylacetessigsäureäthylester, der beim Stehen mit alkoholischer Kalilauge Hexahydropseudojonon bildete. — Crossley und Pratt<sup>44</sup>) berichten über die Darstellung des l-Isopropylcyclohexanons-3, das zu Synthesen in der Metaterpenreihe dienen kann. Sie führten l-Isopropyl-dihydroresorcin durch Behandlung mit Phosphortrichlorid in 5-Chlor-1-isopropylcyclohexenon-3 über, das mit Natrium in feucht-ätherischer Lösung zu l-Isopropylcyclohexanol reduziert wurde, von dem wahrscheinlich eine cis- und eine trans-Form bestehen. Durch Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat liefert dieser Alkohol Isopropylcyclohexanon, eine stechend, campherähnlich riechende Flüssigkeit. — Wallach<sup>45</sup>) berichtet über Abwandlungsprodukte aus Methylheptenon und verwandten Körpern. Er hat u. a. gefunden, daß die vom Isopropylbutylenketon (Isomethylheptenon) abgeleiteten Verbindungen ganz anders riechen als die Derivate des  $\gamma$ -Methylheptenons, des gewöhnlichen Methylheptenons. Während letztere angenehm riechen, besitzen erstere einen scharfen, unangenehmen Geruch. Die Stellung des Sauerstoffatoms macht sich in dieser Richtung also deutlich bemerkbar. — Für das Paeonol (Resacetophenon-p-methyläther), den Hauptbestandteil des Öles von Paeonia Moutan, hat Hoesch<sup>46</sup>) eine neue Synthese angegeben. Er leitet in eine Lösung von äquimolekularen Mengen Resorcinmonomethyläther und Acetonitril bei Anwesenheit von Chlorzink Salzsäure ein und destilliert die Reaktionsmasse mit Wasserdampf, wobei das Paeonol übergeht, während das isomere Isopaeonol im Kolben zurückbleibt. — Das von Francesconi und Scaraffia im Santolinaöl nachgewiesene Keton Santolinenon



ist nach Francesconi und Granata<sup>47</sup>) nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von zwei Ketonen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , die von ihnen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santolinenon genannt werden, und einem dritten gesättigten Keton, wahrscheinlich vom Typus des Camphers. Die Santolinenone sind optisch inaktiv, aber vermutlich Racemkörper. Aus den

anormalen Refraktionswerten und aus dem Verhalten der Hydroxylaminderivate des  $\alpha$ -Santolinenons im Vergleich mit denjenigen des Pulegons glauben Francesconi und Granata<sup>48</sup>) die Richtigkeit der von ihnen für das  $\alpha$ -Santolinenon angenommene Konstitutionsformel folgern zu dürfen. — Die Untersuchung des Thujamenthons, das bei der Reduktion des Isothujons nach der Methode von Paal entsteht, hat Wallach<sup>49</sup>) zu dem unerwarteten Resultat geführt, daß es nicht identisch ist mit dem schon bekannten Thujamenthon, das bei der Reduktion des Isothujons mit Hilfe von Natrium und Alkohol entsteht. Er nennt deshalb das erstgenannte Keton  $\beta$ -Thujamenthon und das schon bekannte  $\alpha$ -Thujamenthon und nimmt an, daß sie physikalische Isomere sind, denn ein Anhalt für das Vorliegen von chemischer Isomerie hat sich nicht finden lassen. Auffällig ist es, daß die beiden Isomere verschiedenen Siedepunkt zeigen. Das  $\beta$ -Thujon kann wieder in das  $\alpha$ -Thujon zurückverwandelt werden. — Nach Agostinelli<sup>50</sup>) verläuft die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Thujon in zwei Phasen. Es findet in der ersten Phase die Isomerisierung zu Isothujon statt, in der zweiten wird das Isothujon in ein Gemisch von Polysulfiden verwandelt, in dem nur Thioisothujon nachweisbar war. Durch Erhitzen von Caron mit Ammoniumsulfhydrat und Alkohol unter Druck hat Agostinelli<sup>51</sup>) ein Gemisch erhalten, aus dem er einen flüchtigen Körper ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ )<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und vielleicht ein Pentasulfid  $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_5$  isolieren konnte. — Aus Zibeth hat Sack<sup>52</sup>) ein Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  erhalten, das er Zibethon nennt, und das er durch ein Semicarbazon und ein Oxim charakterisiert hat. Das aus dem Semicarbazon wiedergewonnene Zibethon schmilzt bei 32,5° und siedet bei 342° (741,5 mm). Es bildet eine farblose Krystallmasse von feinem, moschusartigem Geruch; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

**Säuren, Lactone und Senföle.** Die i-Ascaridolsäure, ein Abbauprodukt des Ascaridols, des Hauptbestandteils des amerikanischen Wurmsamenöls, hat Nelson<sup>53</sup>) mit Hilfe ihres Cinchonidinsalzes in die optischen Antipoden zerlegt. Ihre spezifische Drehung beträgt beinahe 14°. — Hintikka und Lipp<sup>54</sup>) haben gleichzeitig und unabhängig voneinander für die Lactondicarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$  vom F. 256°, die Aschan aus Dehydrocamphensäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat, die Formel



eines Lactons der  $\alpha$ -Oxyisocamphoronsäure aufgestellt, was entgegen der Annahme Aschans ist, der in diesem Körper ein Lacton der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyadipin- $\beta$ -carbonsäure vermutete. Lipp, der hierüber weiter gearbeitet hat, ist es gelungen, die Isocamphoronsäure durch Erhitzen mit Brom unter Druck je nach der Einwirkungsdauer in das cis- und das trans-Lacton der Oxyisocamphoronsäure überzuführen. Letzteres schmolz bei 253–254° und war identisch mit dem von Aschan beschriebenen Körper  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$ . — Bei der Reduktion der Pinsäure- und Norpinsäureesternach Bouveault und Blanc hat Östling<sup>55</sup>) die entsprechenden Glykole vom Kp. 166 bis 167° (17 mm) und 138–140° (15 mm) erhalten. d-Camphersäuredimethylester und -äthylester, lieferten auf diese

<sup>41</sup>) J. prakt. Chem. [2] **90**, 318 [1914].

<sup>42</sup>) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1398.

<sup>43</sup>) Ber. **47**, 2453 [1914].

<sup>44</sup>) J. chem. Soc. **107**, 171 [1915].

<sup>45</sup>) Liebigs Ann. **408**, 183 [1915].

<sup>46</sup>) Ber. **48**, 1126 [1915].

<sup>47</sup>) Chem. Zentralbl. 1914, II 4/.

<sup>48</sup>) Chem. Zentralbl. 1915, I, 788, 1117, 1313.

<sup>49</sup>) Liebigs Ann. **408**, 163 [1915].

<sup>50</sup>) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1438.

<sup>51</sup>) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1439.

<sup>52</sup>) Chem.-Ztg. **39**, 538 [1915]. Vgl. Angew. Chem. **27**, II, 497 [1914].

<sup>53</sup>) J. Am. Chem. Soc. **36**, 2521 [1914].

<sup>54</sup>) Ann. Acad. Scient. Fennicae A. **5**, Nr. 3 [1914]; Ber. **47**, 872, 2994 [1914].

<sup>55</sup>) Chem.-Ztg. **38**, 944 [1914].

Weise ein Glykol und eine Alkoholsäure. — **Blankma**<sup>56)</sup> hat in einigen noch wenig untersuchten Cruciferen Senföle nachgewiesen und von diesen Körpern Verbindungen mit Ammoniak und Phenylhydrazin dargestellt. Das d-Butylsenföle des Löffelkrautöles verwandelte er in Phenyl-d-sek-butylthiosemicarbazid und in 1-Methylphenyl-4-d-sek-butylthiosemicarbazid. Das Öl von *Cochlearia danica* besteht in der Hauptsache aus Butylsenföle. Auch *Cardamine pratense* enthält diesen Körper und vielleicht auch *Cardamine hirsuta*. Im Hirtentäschel kommt ein Mercaptan-körper vor.

**Bekannte Öle.** Vor einigen Jahren haben **Schimmel & Co.** aus dem trockenen Kraut von *Artemisia arborescens* ein Öl destilliert, das jetzt von **Jonas**<sup>57)</sup> genauer untersucht worden ist; er fand darin Borneol, Thujylalkohol und  $\beta$ -Thujon. — Über das von **Jensen**<sup>58)</sup> beschriebene Öl von *Barosma venusta* haben neuerdings **Goulding und Roberts**<sup>59)</sup> gearbeitet. Es besteht aus 43% Myrcen, ca. 0,5% Anisaldehyd, ca. 10% Linalool, 21,4% Methylchavicol und 18,4% Sesquiterpenen und Zersetzungsprodukten. Chavicol, das von **Jensen** als Bestandteil angegeben wird, konnte von **Goulding und Roberts** nicht aufgefunden werden. — In den hochsiedenden Anteilen des Java-Citronellöles hat **Spornitz**<sup>60)</sup> einen doppelt ungesättigten Körper  $C_{20}H_{34}O$  nachgewiesen, den er Dicitronelloxyd nennt, und der das charakteristische chemische Verhalten der Oxyde zeigt. Es ist dies das erste Oxyd der Sesquiterpenreihe, das in einem Naturprodukt gefunden ist, während von Oxyden der Monoterpenreihe das Cineol und das Calameon bekannt sind. Es bildet ein festes Hydrochlorid und kann zu Tetrahydrodicitronelloxyd reduziert werden; über Natrium siedet es unzersetzt. Es läßt sich nicht unverändert aus dem Hydrochlorid wiedergewinnen. Das regenerierte Oxyd nennt **Spornitz** Isodicitronelloxyd. Das von **Semmler und Jonas** durch Erhitzen von Citronellal mit wasserfreier Oxalsäure erhaltene Oxyd ist verwandt aber nicht identisch mit Dicitronelloxyd. — Im afrikanischen *Copaiba* Balsamöl haben **Schimmel & Co.**<sup>61)</sup> ein Sesquiterpen gefunden, das mit Salzsäuregas Cadinendihydrochlorid liefert, aber dennoch von Cadinen verschieden ist. **Semmler und Stenzel**<sup>62)</sup>, die sich mit diesem Sesquiterpen eingehend beschäftigt haben, nennen es Copaeen. Es hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}$  und ist einfach ungesättigt. Die Reduktion führt zu Dihydrocopaeen, die Oxydation mit Permanganat oder Ozon liefert eine gesättigte Ketosäure, die Copaeenketosäure, die zu Copaeendicarbonsäure weiter oxydiert werden kann. Vermutlich gehört das Copaeen einem neuen Typus der Sesquiterpene an; es besitzt wahrscheinlich einen hydrierten Naphthalinkern. Eine Arbeit von **Semmler und Feldstein**<sup>63)</sup> enthält interessante Mitteilungen über das *Costus* wurzelöl, das bis jetzt nur selten untersucht war. Das Öl enthält 14% einer doppelt ungesättigten bicyclischen Säure  $C_{15}H_{22}O_2$  (Costussäure), 11% eines Lactons  $C_{15}H_{20}O_2$  (Costuslacton) und 15% eines Lactons  $C_{15}H_{22}O_2$  (Dihydrocostuslacton). Das Costuslacton ist ein Isomeres des Alantolactons. Ferner kommen in dem Öl vor: 0,4% Camphen, 0,4% Phellandren, 0,2% eines Terpenalkohols  $C_{10}H_{16}O$ , 6%  $\alpha$ -Costen, 6%  $\beta$ -Costen, 20% Apotaxen und 7% Costol. Das Apotaxen ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit normaler Kette und 4 Doppelbindungen, von denen 2 konjugiert, der sich zu n-Heptadecan (Octohydroaplotaxen) hydrieren läßt. Das Costol ist ein primärer Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{24}O$ , dessen Chlorid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in ein Sesquiterpen (Isocosten) übergeführt werden kann.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Costen sind zwei- bzw. dreifach ungesättigte Sesquiter-

pene  $C_{15}H_{24}$ . Costussäure, Costuslacton und Dihydrocostuslacton stehen in genetischem Zusammenhang, da sich erstens die Costussäure mit Hilfe von verd. Schwefelsäure in das Dihydrocostuslacton überführen läßt, zweitens das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton zu Tetrahydrocostuslacton reduziert werden können. Außerdem liefert der Methyl ester der Costussäure durch Reduktion einen Alkohol, der ohne Zweifel mit Costol identisch ist. — Als Hauptbestandteil des Öles von *Eupatorium capillifolium* hat **Miller**<sup>64)</sup> Thymohydrochinondimethyläther erkannt, der bisher nur selten in ätherischen Ölen nachgewiesen ist. Außerdem wurden Borneol und Phellandren aufgefunden. — **Schimmel & Co.**<sup>65)</sup> teilen mit, daß die früher von ihnen als Öle von *Lavandula stoechas* beschriebenen Destillate in Wirklichkeit von *Lavandula dentata* L. stammen. Das Öl von *Lavandula dentata* enthält u. a. d-Campher und d-Fenchon. — Im Vorlauf des Mastixöls hat dieselbe Firma<sup>66)</sup> i- und d- $\alpha$ -Pinen sowie ein noch nicht näher charakterisiertes Terpen aufgefunden. — Den sicheren Beweis für die Identität der im Moschuskörneröl vorkommenden Säure mit Palmitinsäure haben **Schimmel & Co.**<sup>67)</sup> durch Analyse des Silbersalzes erbracht. — Im Öl von *Ramona stachyoides* haben **Burke und Scallione**<sup>68)</sup> gefunden: 6%  $\alpha$ -Pinen, 30% Cineol, 25% inaktive Terpene (Dipenten und Terpinen?), 8% Thujon, 25% Campher und 5% verharzte Anteile. Das Öl enthielt mehr niedrig siedende Bestandteile als das seinerzeit von **Rabak** untersuchte, vermutlich, weil das Destillationsmaterial für das letztgenannte Öl später im Jahr gesammelt worden war. — Aus dem Öl von *Solidago nemoralis* haben **Miller und Eskew**<sup>69)</sup> als Hauptbestandteil ein Gemisch von l- und d- $\alpha$ -Pinen isoliert. Weitere Bestandteile sind: Salicylsäure, Essigsäure, Phenole und vermutlich auch Borneol. — **Miller und Moseley**<sup>70)</sup> haben die Öle von *Solidago rugosa* Mill. und *odora* Ait. untersucht. Ersteres enthält vermutlich hauptsächlich  $\alpha$ -Pinen, das zweitgenannte Öl als Hauptbestandteil Methylchavicol und auch Borneol. — Vor einigen Jahren haben **Gottlob und Harries** eine Isoprenlampe<sup>71)</sup> konstruiert, mit deren Hilfe sie aus Pinen 1% und aus Carven 50% reines Isopren erhielten. Sie glaubten damals, die Bildung von Isopren aus Terpentinöl durch die Anwesenheit von Dipenten in diesem Öl erklären zu können. Nach **Herty und Graham**<sup>72)</sup> ist dies nicht der Fall, denn sie erhielten gerade aus den hochsiedenden Anteilen des Terpentinöls, in denen das Dipenten zu erwarten war, kein oder nur wenig Isopren, aus den Pinenfraktionen aber 8% Isopren. Das Terpentinöl von *Pinus serotina* lieferte seinem hohen Limonengehalt entsprechend 12% Isopren, das Holzterpentinöl, das größtenteils aus Terpeneol besteht, 4%. — Nach **Schorger**<sup>73)</sup> enthält das Terpentinöl von *Pinus jeffreyi* vermutlich Citronellal. **Schimmel & Co.**<sup>74)</sup> haben in einem selbst destillierten Öl nicht Citronellal, wohl aber n-Decylaldehyd nachweisen können. Auch enthält das Öl Linalool und Methylchavicol. Der Decylaldehyd wurde durch das bis jetzt noch unbekannte Thiosemicarbazon charakterisiert. — **Puran Singh**<sup>75)</sup> hat an durch Wasserdampfdestillation gereinigtem indischem Vetiveröl Linksdrehung ( $-30,65^\circ$ ) beobachtet, während sonst für Vetiveröl Rechtsdrehung gefunden wurde. Er

<sup>56)</sup> Chem. Zentralbl. 1915, I, 262.

<sup>57)</sup> Ann. Chimica appl. 1, II, 631 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 148 [1915].

<sup>58)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, II, 187 [1913].

<sup>59)</sup> J. Chem. Soc. 105, 2613 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 426 [1915].

<sup>60)</sup> Ber. 47, 2478 [1914].

<sup>61)</sup> Vgl. Angew. Chem. 27, II, 340 [1914].

<sup>62)</sup> Ber. 47, 2555 [1914].

<sup>63)</sup> Ber. 47, 2433, 2687 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 84 [1915].

<sup>64)</sup> Bull. Univ. Wisc. Nr. 693; Angew. Chem. 28, II, 426 [1915].

<sup>65)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 33; Angew. Chem. 28, II, 381 [1915].

<sup>66)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 36; Angew. Chem. 28, II, 381 [1915].

<sup>67)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 36; Angew. Chem. 28, II, 381 [1915].

<sup>68)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 6, 804 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 84 [1915].

<sup>69)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 2538 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 84 [1915].

<sup>70)</sup> J. Am. Chem. Soc. 37, 1285 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 426 [1915].

<sup>71)</sup> Vgl. Angew. Chem. 24, 2035 [1911].

<sup>72)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 6, 803 [1914].

<sup>73)</sup> Vgl. Angew. Chem. 27, II, 182 [1914].

<sup>74)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 47; Angew. Chem. 28, II, 381 [1915].

<sup>75)</sup> Chemist & Drugg. 85, 256 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 426 [1915].



glaubt, die Rechtsdrehung des nicht rektifizierten Vetiveröles durch die Anwesenheit von geringen Mengen Harz erklären zu können, da dieses die außerordentlich hohe Drehung  $+488,04^\circ$  zeigt.

**Neue Öle.** *Calycanthus floridus* L., ein kleiner wohlriechender nordamerikanischer Strauch enthält in den Blättern und Zweigen ein Öl, das Miller, Taylor und Eskew<sup>76)</sup> destilliert haben. Es enthält viel Cineol, ferner  $d$ - und  $l$ - $\alpha$ -Pinen, Borneol, Linalool (?), Bornylacetat, Salicylsäure, veresterte Essigsäure und Ameisensäure. — Das Öl der früher in Japan officinellen Labiate *Elsholtzia cristata* Willd. bildet nach Asahina und Murayama<sup>77)</sup> eine leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruchsträger ein Keton  $C_{10}H_{14}O_2$  ist, das Verfasser Elsholtziaketon nennen. Es hat alle Eigenschaften eines Furanderivats. Es ist wohl gekennzeichnet durch Semicarbazon, Oxim, durch den Abbau zu Isovaleriansäure und durch Überführung in Elsholtziasäure,  $C_6H_8O_3$ , die bei der Einwirkung von Amylnitrit und Natrium entsteht. — Das Öl von *Eupatorium serotinum*, einer im östlichen Nordamerika vorkommenden Composite, ist von Miller<sup>78)</sup> beschrieben worden. Es scheint hauptsächlich aus Sesquiterpenen zu bestehen. — Zahlreiche neue Fichtennadelöle hat Schorger<sup>79)</sup> dargestellt. Es sind dies die Öle aus den Nadeln von *Pinus heterophylla* Ell., *P. palustris* Mill., *P. ponderosa* Laws., *P. Lambertiana* Dougl., *P. Sabiniana* Dougl., *P. contorta* Loud., *Abies concolor* Parry und *A. magnifica* Murr. Auch aus den Rinden einiger dieser Nadelbäume hat Schorger das Öl destilliert. Die Bestandteile sind im allgemeinen dieselben wie die der europäischen Fichtennadelöle; einige sind sehr reich an  $\beta$ -Pinen. Interessant ist die Tatsache, daß im Nadelöl von *Pinus Sabiniana* nur 3% Heptan vorkommt, während das Terpentinöl dieses Nadelbaumes fast nur aus Heptan besteht. Die Nadelöle von *Pinus heterophylla*, *P. palustris* und *P. ponderosa* sind auch von Schimmel & Co.<sup>80)</sup> untersucht worden. In den zwei erstgenannten Ölen fanden sie einen nach Laurinaldehyd riechenden Körper. — Als Hauptbestandteil scheint nach Francesconi und Sernagiotto<sup>81)</sup> das Öl von *Helichrysum saxatile* einen sauerstoffhaltigen Sesquiterpenkörper zu enthalten. — Aus den Knollen von *Kaempferia Ethelae* J. M. Wood, einer in Transvaal wildwachsenden Zingiberacee, haben Gouling und Roberts<sup>82)</sup> ein Öl destilliert, das aus 93% leichtem und 7% schwerem Öl besteht. Berechnet auf das Gesamtöl sind die Bestandteile: 21,8% Terpene, unter denen Dipenten und vermutlich auch Pinen, 17% Cineol, 11,2% Alkohole, unter denen Linalool, 1,3% Ester, unter denen Methylantranilsäuremethylester, 35% hochsiedende Anteile, vermutlich hauptsächlich Sesquiterpene und 13% eines neuen Ketons  $C_{24}H_{38}O_4$  vom F.  $102^\circ$  und  $[\alpha]_D +198^\circ 20'$  in Chloroform. Von dem Keton wurden ein Hydroxylaminoxim, ein Oxim und eine Benzoylverbindung dargestellt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bildet es ein amorphes Pulver vom F.  $200^\circ$ . — Im Öl von *Ocimum pilosum* Roxb. hat Bhaduri<sup>83)</sup> als Bestandteile erkannt: 41% Citral, 34% Citronellal, ferner Cineol, Limonen, Thymol und hochsiedende Anteile vom Kp.  $205$  bis  $230^\circ$ . Die frischen, nicht aber die getrockneten Samen sollen ölhaltig sein. Das Öl riecht wie Lemongrasöl. — Eine Eigentümlichkeit des von Schorger<sup>84)</sup> beschriebenen Holzöles der *Port Orford Ceder* (*Chamaecyparis Law-*

*soniana* Parl.) ist die, daß die Dämpfe eine starke Reizwirkung auf die Nieren ausüben, so daß das Holz nie längere Zeit hintereinander in den Sägemühlen verarbeitet werden kann. Das Öl enthält ca. 60—61%  $d$ - $\alpha$ -Pinen, ferner ca. 7% Dipenten, 11% freies  $l$ -Borneol, 11,5% Bornylacetat, 7% Cadinen und freie Ameisen-, Essig- und Caprinsäure. Das frisch dargestellte Öl hinterläßt bei der Destillation einen roten Rückstand; ein Öl, das 4 Jahre alt war, hinterließ, nachdem es mit Soda behandelt und über Soda mit Wasserdampf destilliert war, keinen roten Rückstand und reizte auch die Nieren nicht mehr. — Im Terpentinöl der in Florida einheimischen *Pinus clausa* Sarg. hat Schorger<sup>85)</sup> 10%  $l$ - $\alpha$ -Pinen, 10%  $l$ -Camphen und 75%  $l$ - $\beta$ -Pinen nachgewiesen. Aus diesem Öl kann das  $\beta$ -Pinen leicht in reinem Zustande gewonnen werden. — Als Neuheiten erwähnen Schimmel & Co.<sup>86)</sup> Copalilloöl, Öl aus Dozkrant, Öle von *Hernandia peltata*, Himalaya-Cedernöl, Öl von *Libocedrus decurrens*, Öl von *Melaleuca hypericifolia*, Öle von *Melaleuca leucadendron* var., Mutternelkenöl und Yama-nikkeirindenöl. Das *Hernandia*öl war schon früher unter dem Namen falsches Campherholzöl beschrieben worden. Es hat sich herausgestellt, daß *Hernandia peltata* Meissn. die Stammpflanze ist. Das Himalaya-Cedernöl enthält vielleicht dasselbe Keton wie das Atlas-Cedernöl. Im Öl von *Libocedrus decurrens* waren  $l$ - $\alpha$ -Pinen und vielleicht auch  $\beta$ -Pinen vorhanden. Im Mutternelkenöl kommt neben Eugenol ein festes Phenol vom F.  $44$ — $44,5^\circ$  vor. Das Yama-nikkeirindenöl war campherhaltig. [A. 98.]

## Die Eigenschaften des technischen Porzellans der Berliner königlichen Porzellan-Manufaktur.

(Mitteilung der chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der königlichen Porzellan-Manufaktur in Charlottenburg.)

Von Dr. REINHOLD RIEKE.

(Eingeg. 7./S. 1915.)

Das früher vorwiegend zu Kunst- und Gebrauchsgegenständen verarbeitete Hartporzellan ist mit der Zeit immer mehr ein unentbehrliches Material der Technik geworden. Nicht nur in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien finden Schalen, Tiegel, Kasserollen, Röhren u. dgl. aus Porzellan häufige Verwendung, sondern auch die Elektrotechnik bedarf immer größer werdender Mengen von Porzellangegegenständen in den verschiedensten Formen und in oft nicht unbeträchtlichen Abmessungen als Isolationsmaterial. Die chemische Industrie stellt ferner stets wachsende Anforderungen an Größe und Haltbarkeit der von ihr benötigten Schalen, Kessel, Rohre usw.

In vielen Fällen, namentlich wenn es sich um die Verwendung von Porzellangeräten zur Ausführung wissenschaftlicher Versuche handelt, ist eine nähere Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Porzellans erforderlich. Die verschiedentlich ausgeführten Messungen derselben finden sich in der Literatur zerstreut, so daß es oft schwierig ist, sich die gewünschten Daten zu beschaffen. Vielfach sind auch die Beobachtungen an den Fabrikaten verschiedener Fabriken angestellt. Es ist jedoch nicht statthaft, an irgendeinem Porzellan gemessene Konstanten ohne weiteres auf andere Porzellane zu übertragen, da die stets vorhandenen Unterschiede in der Zusammensetzung und der Brenntemperatur immerhin die Eigenschaften mehr oder weniger beeinflussen. Selbst die Art der Formgebung (Formen, Gießen, Pressen) kann unter Umständen von Einfluß auf die Eigenschaften sein, doch soll hier von diesen meist untergeordneten Verschiedenheiten abgesehen werden.

Für viele Zwecke hat sich gerade das technische Porzellan der Berliner königlichen Porzellan-Manufaktur sehr gut bewährt, und es mögen daher die bisher näher untersuchten Eigenschaften desselben nach den neueren, zum Teil in unserem Institut ausgeführten Messungen hier kurz zusammengestellt werden.

<sup>76)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **7**, 321 [1915].

<sup>77)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 53; Angew. Chem. **28**, II, 381 [1915].

<sup>78)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 2182 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 85 [1914].

<sup>79)</sup> Ar. d. Pharmacie **252**, 435 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 658 [1914].

<sup>80)</sup> Bull. Univ. Wisconsin. Nr. 693 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 426 [1915].

<sup>81)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **6**, 723, 809, 893 [1914]; **7**, 24 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 147, 242, 426 [1915].

<sup>82)</sup> Ber. Schimmel April 1915, 27; Angew. Chem. **28**, II, 381 [1915].

<sup>83)</sup> Chem. Zentralbl. 1915, I, 835.

<sup>84)</sup> J. Chem. Soc. **107**, 314 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 426 [1915].

<sup>85)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 1772 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 658 [1914].

<sup>86)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **6**, 631 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 84 [1915].