

der Erlaß einer „anti-dumping clause“ durch den Senat und eine Revision der Zölle auf Farbstoffe. Ein Ausschuß, den die New York Section zur Untersuchung der Frage gebildet hatte, hat einstimmig den Besluß gefaßt:

„Es hat sich in den vergangenen 30 Jahren entschieden erwiesen, daß der gegenwärtige Satz von 30% für Farbstoffe nicht genügt, die chemische Farbstoffindustrie zu einer der Nachfrage entsprechenden Ausdehnung zu veranlassen. Es sollten daher alle Anilin-, Alizarin-, Anthracen- und Indigofarbstoffe, insoffern sie ganz oder zum Teil Steinkohlen-teeerabkömmlinge sind, gleichmäßig mit 30% vom Wert und außerdem  $7\frac{1}{2}$  Cts. pro Pfund verzollt werden; alle anderen Teerprodukte, die keine Farbstoffe und Arzneimittel sind, mit 15% vom Wert und mit  $3\frac{3}{4}$  Cts. pro Pfund. Wenn dies geschieht, dann werden die Kapitalisten nicht mehr so zurückhaltend bleiben, und die Farbstoffindustrie Amerikas wird dann in angemessenem Umfang zu dem Konsum stehen.“

Die Bestrebungen, die Entwicklung einer Farbstoffindustrie durch Zollmaßregeln zu unterstützen, treten aber auch noch von anderer Seite auf. Man vergleiche z. B. den Bericht des Handelssekretärs Redfield (Angew. Chem. 28, III, 637 [1915]), sowie den Vortrag von Stone (Angew. Chem. 28, III, 645 1915]) in der Sitzung der American Chemical Society<sup>13)</sup>.

Interesse verdient an dieser Stelle noch eine von der „Frankfurter Zeitung“ wiedergegebene Äußerung aus dem leitenden Fachblatt der amerikanischen Seidenindustrie. Es heißt dort: Eine geistige Höchstleistung, wie die chemische Farbstoffindustrie Deutschlands, das Werk zweier Generationen wissenschaftlich herangebildeter Fachleute, können wir nicht einfach abklatschen, selbst nicht unter dem Druck der Not durch Geldmittel, guten Willen oder alle erdenkliche schätzbare Neigung hierfür. Wissenschaftliche Forschungsarbeit im Verein mit technischer Leistungsfähigkeit der höchsten Art hat Deutschlands Überlegenheit auf diesem Gebiete geschaffen, und es wird ein neues und fachmännisch ausgebildetes Geschlecht in unserem Lande sowie weitere 30 Jahre kosten, um Ergebnisse zu erzielen, die einen Wettbewerb einigermaßen ermöglichen. Die Zeitschrift bezeichnet es daher als unmöglich, daß man abwarten könne, bis die chemischen Werke in der Lage seien, das Bedürfnis des amerikanischen Marktes zu decken, und daß ohne ausreichende baldige Versorgung fürchterliches Unheil eintreten muß, das Hunderttausende von Arbeitern brotlos mache. Eine Besserung könnte nur dann eintreten, wenn die Regierung in Washington schleunigst eingreife und Schritte unternehme, um die Rechte Amerikas durch Verschiffung von Nichtbannware nach Deutschland und durch Einfuhr der für Amerika erforderlichen Waren aus Deutschland zu sichern, um die Räder in den Fabriken der amerikanischen Fabrikanten weiterlaufen zu lassen und die Wohlfahrt von Hunderttausenden amerikanischer Bürger zu sichern.

Diese zutreffende Äußerung sowie einige weitere Mitteilungen in den Tagesblättern lassen ersehen, daß man in amerikanischen Kreisen doch skeptisch gegen die Möglichkeit ist, selbst unter dem Schutz erhöhter Zölle die amerikanische Farbstoffindustrie auf die Höhe derjenigen Deutschlands zu bringen. Man wird aber nicht aus dem Auge verlieren dürfen, daß die Bestrebungen zur Erhöhung der Zölle bei der Regierung in Amerika auf Entgegenkommen rechnen können, und daß voraussichtlich die Einfuhr von deutschen Farbstoffen nach Amerika durch Zollmaßregeln zugunsten der dortigen Industrie eine Erschwerung erfahren wird. Eine andere Frage ist die, ob die chemischen Fabriken in ihrer Leistungsfähigkeit mit der deutschen Farbstoffindustrie in erfolgreichen Wettbewerb treten können, und ob Amerika selbst in der Lage ist, die Chemiker zu stellen, welche geeignet sind, der Industrie zur Blüte zu verhelfen. Die Gefahr, daß deutsche Chemiker sich bereit finden lassen werden, ihr Glück in der amerikanischen Industrie und im besonderen in der Farbstoffindustrie zu suchen, erscheint nach dem was vorstehend über die Lage des Chemikerstandes in der amerikanischen Industrie mitgeteilt wurde,

an und für sich nicht allzu groß. Wenn auch Deutschland mit Amerika keinen Krieg führt wie mit England, so ist doch das Verhalten Amerikas in dem Weltkrieg alles andere als deutschfreundlich gewesen und wird auf die künftigen Beziehungen beider Länder nicht ohne Einfluß bleiben. Ein deutscher Chemiker wird sich daher selbst bei verlockenden Versprechungen aus Amerika künftighin sehr überlegen, ob er ihnen folgt. Die deutschen Chemiker sollten überhaupt nicht nötig haben, im Auslande Stellungen zu suchen, und was Deutschlands Industrie dazu beitragen kann, um einer solchen Abwanderung vorzubeugen, darauf ist bereits in früheren Aufsätzen des Verfassers hingewiesen worden. Was im besonderen Amerika betrifft, so haben die deutschen Chemiker nicht den allermindesten Grund, im Dienst der amerikanischen Industrie dieser zu der „preparedness“ zu verhelfen, nach der Hersey so sehr verlangt. Wir können stolz darauf sein, daß wir sie, wie der Krieg schlagend bewiesen hat, auf chemischem Gebiet bereits besitzen. Die Stimmen aus dem Auslande sollten nun aber eine Mahnung für den Chemiker und die chemische Industrie sein, dieses Vorbereitetsein im eigenen Lande mit allen Kräften weiter auszubauen zum Wohl der Volkswirtschaft und zum Schutze unseres Vaterlandes.

[A. 155.]

## Stimmen des Auslandes

### über die eigene und die deutsche Industrie.

#### Die Fabrikation der synthetischen Riechstoffe in der französischen Industrie.

Von JUSTIN DUPONT.

(Schluß von S. 28.)

Kann man dasselbe auch in technischer Beziehung sagen? Ich komme jetzt zum Höhepunkt meiner Ausführungen, und es scheint wohl der richtige Augenblick gekommen zu sein, um einen kurzen Überblick über die hauptsächlichsten synthetischen Riechstoffe und ihre Darstellungsmethoden zu geben. In der folgenden Tabelle habe ich die Riechstoffe nach der Natur ihrer Ausgangsmaterialien zusammengestellt. Sie zerfallen in zwei große Abteilungen. Die eine leitet sich von den Kohlenwasserstoffen und Phenolen des Steinkohlenteers ab, die anderen werden aus den ätherischen Ölen gewonnen. Außer den Ausgangsmaterialien enthält die Tabelle soweit wie möglich die angewandten Reaktionen sowie die Zwischenprodukte. Die synthetischen Riechstoffe selbst sind **fett** gedruckt.

#### I. Derivate des Benzols.

Acetylchlorid } Acetophenon  
Aluminiumchlorid }

o-Anisidin → Guajacol — Vanillin

Brom  
Magnesium  
Chlorhydrin des Glykols } → Phenyläthylalkohol

Sulfonierung } Phenol } Phenyläther  
Alkalischmelze } Salicylsäure } Salicylsäuremethylester,  
Anisol → Acetylanisol } isobutyl-, amyl- u.  
benzylester.

#### II. Derivate des Toluols.

+ Chlor = Benzylchlorid	Benzylalkohol	Benzylester der Amelsensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Zimtsäure u. Sallicysäure.
	Benzaldehyd	Zimtaldehyd } Zimtsäuremethylester. Zimtsäure } Benzylidenacetone Benzoesäure } Ester der Phenylacetalddehyd } Benzoesäure Phenylessigsäure } Ester der Phenylacetalddehyd Diphenylmethan } Phenyläthylalkohol

Acetylchlorid } Methylacetophenon.  
Aluminiumchlorid }

## III. Derivate des Xylols.

Isobutylalkohol	Trinitrobutyl-m-Xylo [Xylo-Moschus]
Aluminiumchlorid	
Salpetersäure	Dinitrobutylkresylketon [Keton-Moschus].
Isobutylalkohol	
Aluminiumchlorid	Acetylchlorid
Salpetersäure	

## IV. Naphthalinderivate.

Sulfonierung	$\beta$ -Naphthol { Methyl- und Äthyläther}
Alkalischmelze	
Phthalsäure → Anthranilsäure — Anthranilsäuremethylester.	

## Indol.

## V. Kresolderivate.

o-Kresol → Cumarin	Dinitrobutyl-m-kresol [Ambrettol-Moschus]
m-Kresol	
p-Kresol { Methyl-p-kresol { Anisaldehyd	{ Alkyl-p-kresol { Anissäureester.

## VI. Derivate der ätherischen Öle.

Terpentinöl	→ Künstlicher Campher, Terpineol und seine Ester
Lemongrasöl	→ Citral → Jonon → Methyljonon
Citronellöl	→ Geraniol und seine Ester, Citronellal
Geraniumöl	→ Rhodinol
Palmarosaöl	→ Geraniol und seine Ester
Campheröl	→ Safrol → Isosafrol → Heliotropin
Sternanisöl	→ Anethol
Nelkenöl	→ Eugenol → Isoeugenol → Vanillin
Rosenholzöl	→ Linalool, Linalylester
Linaloeöl	
Storax	→ Zimtalkohol

Diese Zusammenstellung ist unvollständig. Die Tabellen enthalten nur die synthetischen Riechstoffe von bestimmter Konstitution, die bekannt und beschrieben sind, den Gegenstand von Patenten bilden oder immer öffentlich im Gebrauch gewesen sind. Es gibt aber noch viele andere und gerade die interessantesten, die niemals beschrieben wurden. Bei Prüfung der Liste der Patente der letzten 20 Jahre findet man sehr wenige, welche Riechstoffe betreffen. Und doch war die Forschertätigkeit niemals so lebhaft, wie gerade in dieser Periode. Neue Körper von höchstem Interesse wurden entdeckt. Im allgemeinen aber haben die Erfinder es riskiert, die Frucht ihrer Bemühungen als Fabrikgeheimnis zu bewahren, anstatt sie dem etwas eingebildeten Schutz der Patentierung anzuvertrauen. In diesem Sonderzweig, bei dem es sich um Fabrikationen in kleinem Maßstab handelt, um Produkte, die leicht im Geheimen dargestellt und vertrieben werden können, ist eine Patentumgehung ungeheuer schwer nachzuweisen. Der Umgeher kann, falls er gefasst würde, nicht leicht verurteilt werden, und selbst in diesem Falle steht die Strafe in keinem Verhältnis zum verursachten Schaden.

Bei diesem Vorgehen läuft der Erfinder eine doppelte Gefahr. Er kann das Opfer eines Verrats seines Personals werden, er kann sein Geheimnis durch eine Analyse enthüllt sehen. Gegen diesen letzteren Fall schützt er sich durch Zusatz von Naturprodukten, die sich mit dem charakteristischen Riechstoff verbinden, oder von anderen selbst geruchlosen Verbindungen, die, wenn möglich, eine analoge chemische Funktion haben, wodurch die Arbeit des Analytikers stark erschwert wird. Unter dieser komplizierten Form erscheinen die meisten neuen Produkte in neuester Zeit im Handel.

Kommen wir auf die bekannten Produkte und insbesondere auf diejenigen, die bis zum gewissen Grade Produkte der Großindustrie genannt werden können, zurück. Dieses sind unter den Produkten aus Steinkohlenteer: das Vanillin, das Cumarin, künstlicher Moschus, Benzaldehyd, Benzylacetat, Anisaldehyd, unter den Produkten aus natürlichen ätherischen Ölen das Vanillin, das Heliotropin, das Jonon, das Terpineol.

Besonders zu betrachten sind: Benzaldehyd und Benzylacetat. Das sind die einzigen, die gegenwärtig in Frankreich nicht her-

gestellt werden können(!). Benzaldehyd ist ein Ausgangsmaterial der Farbstofffabrikation. Seine Herstellung ist natürlich durch die mächtigen deutschen Fabriken monopolisiert. In letzter Zeit ist das gleiche für Benzylacetat der Fall. Beide Produkte leiten sich von Benzylchlorid, d. h. von Toluol und Chlor ab. Benzylacetat wird aus Alkaliacetaten und Benzylchlorid gewonnen. Bei dem Chlormangel in Frankreich müssen wir schon das Benzylchlorid bei unseren deutschen Konkurrenten kaufen. Das ist für uns ein erster Nachteil. Deutschland erhält ferner den essigsauren Kalk infolge seines enormen Verbrauchs aus Amerika zu weit besseren Bedingungen als wir. Unter diesen Verhältnissen kann man leicht verstehen, warum wir auf die Fabrikation von Benzylacetat verzichten mußten, als die Fabriken in Deutschland diese Fabrikation aufnahmen. Man darf auf uns keinen Stein deswegen werfen. Wir sind nur der Gewalt gewichen. Das ist nur ein Beispiel. Von allen Estern des Benzylalkohols ist das gleiche zu sagen. Glücklicherweise sind das Einzelfälle. Alle anderen Riechstoffe der Tabelle wurden und werden gegenwärtig in Frankreich hergestellt. Obgleich wir für fast alle chemischen Produkte benachteiligt sind, können wir dennoch der Konkurrenz begegnen, dank des Nutzens, der trotz der scharfen Konkurrenz noch ziemlich beträchtlich ist.

Unsere Stellung wird noch stärker werden, wenn, was wir alle hoffen, die allgemeinen Bedingungen für die chemische Industrie bei uns sich bessern werden. Die Industrie der organischen Chemie stellt einen Block dar. Das von der Industrie Deutschlands im Bereich der Farbstoffe erlangte Übergewicht hat ihr ganz besondere Erleichterungen zur Entwicklung der Industrie der pharmazeutischen Produkte, der Riechstoffe und auch der Sprengstoffe gebracht. Dieser Krieg mußte kommen, um allen die ungeheure Gefahr der Abhängigkeit von den Deutschen vor Augen zu führen. Ich habe hier nicht von Sprengstoffen zu sprechen, aber ohne das Gebiet der Riechstoffe zu verlassen, kann ich es aussprechen, daß mehrere unserer Fabrikationen gegenwärtig durch den Mangel an Ausgangsmaterialien, besonders Benzylchlorid, Kresolen, Kali, Magnesium, lahmgelegt sind. Wegen dieser Abhängigkeit und auch des durch die Mobilisation bewirkten Personalmangels sind wir trotz der Anstrengungen aller Instanzen nicht imstande, der starken Nachfrage nach synthetischen Riechstoffen zu entsprechen, zu einer Zeit, in der die deutsche Konkurrenz in England und Rußland vollständig ausgeschaltet und in den neutralen Ländern stark behindert ist. Eine Schöpfung des Handelsministeriums, das Amt für chemische und pharmazeutische Produkte, bemüht sich nach Möglichkeit, die Wirkung dieses Mangels an Rohmaterialien zu heben. Es ist angebracht, ihm hier den Dank der französischen Industriellen auszusprechen.

Wünschen wir, daß die grausame Lehre uns nützlich sein möge, und ziehen wir daraus unsere Nutzanwendung! Wir müssen unsere Industrie von dieser Abhängigkeit befreien. Wir müssen unsere Reichtümer selber ausbeuten. Wir stellen reichlich genug Steinkohlenteer dar, um daraus die für uns notwendigen Kohlenwasserstoffe und Phenole zu gewinnen. Wir haben genügend Wasserfälle zur Elektrolyse des Kochsalzes, zur Darstellung von Chlor und Natronlauge daraus, für die Fabrikation von Natrium und Magnesium. Kenntnisse und Geld fehlen uns auch nicht. Es wird genügen, uns anzustrengen und auszuholen. Ebenso werden wir uns auch nicht nur denjenigen Fabrikaten widmen dürfen, die großen Verdienst bringen, und die bescheidenen verschmähen<sup>5)</sup>. Man kann es nicht genug wiederholen: in der chemischen Industrie stützt sich alles gegenseitig, kein Ring der Kette darf vernachlässigt werden.

<sup>5)</sup> Da liegt der Hase im Pfeffer. Die anderen Gründe der Abhängigkeit von den deutschen Fabrikanten der Rohmaterialien kommen wenigstens für die hier in Betracht gezogene Riechstoffherstellung nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße in Betracht. (Der Übersetzer.)

Die Frage der Rohmaterialien ist nicht die einzige, die wir betrachten müssen. In den Fabriken braucht man Soldaten, Angestellte und einen Generalstab. Die Natur des sorgfältigen, intelligenten und schlauen französischen Arbeiters paßt sich ganz wunderbar den Bedürfnissen einer so empfindlichen Industrie, wie die der synthetischen Riechstoffe ist, an. Man ist über die Leichtigkeit erstaunt, mit der unsere Arbeiter die empfindlichsten Operationen der organischen Chemie ausüben. Es sind ausgezeichnete Soldaten. Wenn man durch Einrichtung von Lehrkursen in den Fabriken selbst, wie sie neulich mein Freund Ernest Fourneau empfahl, ihnen auch noch die nötigen theoretischen Kenntnisse beibringen würde, so würde man auch noch die lebhaft gewünschten höheren Angestellten heranbilden. Der Generalstab wird uns von der Ecole de Physique et de Chimie industrielle der Stadt Paris, den Instituten für angewandte Chemie in Paris und Nancy, den Schulen von Lille, Lyon, Rouen, Toulouse geliefert. In dieser Beziehung sind wir keineswegs im Nachteil. (? Übersetzer.)

Wir müssen ferner noch die Frage der Fabrik-einrich-tung betrachten, die von besonderer Bedeutung ist. Auf Grund der Entwicklung selbst, die seine chemische Industrie genommen hat, sah Deutschland auch gleichzeitig die Fabriken anwachsen, welche die für diese Industrie notwendigen Apparaturen bauen. Aus demselben Grunde hat auch die wunderbare Vermehrung der wissenschaftlichen und technischen Laboratorien die Herstellung der Laboratoriumsapparate gefördert. In dieser Beziehung sowie auch betreffs der Apparate aus Blei, Aluminium, Porzellan, Steingut, emailiertem Eisen, der Saugpumpen, Filterpressen, Vakuumpumpen haben wir noch ganz bedeutend bei uns zu arbeiten. Das Endresultat kann nur durch inniges Zusammenarbeiten der Apparatebauer mit den beteiligten Fabrikanten erreicht werden.

Rohmaterialien, Personal, Einrichtungen, das sind grundlegende primäre Elemente des Problems. Aber es gibt noch andere Fragen, auf die ich Ihre Aufmerksamkeit lenken möchte. Die Alkoholfrage, die Zollgesetzgebung und die Patentgesetzgebung.

Unter den Ursachen für den verhältnismäßig niedrigen Stand unserer chemischen Industrie werden auch manchmal die Nachteile angegeben, welche die bei uns beliebte fiskalische Gesetzgebung über die Anwendung von Alkohol bei gewissen Fabrikationen mit sich bringt. Das ist weit davon entfernt, vollständig richtig zu sein. Es sind zwei Fälle bei der Anwendung von Alkohol in der Industrie zu unterscheiden: Entweder wird Alkohol bei den Reaktionen verbraucht, oder er dient einfach als Lösungsmittel bei den Krystallisationen. Im ersten Falle kann man — abgesehen vom hohen Preise des Alkohols an sich — sagen, daß der französische Fabrikant seinen auswärtigen Konkurrenten gegenüber nicht benachteiligt ist. Das Comité consultatif des Arts et Métiers ist ebenso wie die Direktoren und technischen Räte der Finanzverwaltung stets bemüht gewesen, alle ihnen unterbreiteten Fragen in einem für die Fabrikanten günstigen Sinne zu lösen. So hat sie stets gestattet, den für die Darstellung von Riechstoffen oder Zwischenprodukten bestimmten Methyl- und Äthylalkohol zu denaturieren. Man kann wirklich mit dem gegenwärtig für den Alkohol als Reagens eingeschlagenen Verfahren zufrieden sein.

Nicht dasselbe ist der Fall, wenn der Alkohol zur Krystallisation benutzt wird. Der Alkohol ist das zur vollendeten Krystallisation von Heliotropin, Cumarin, künstlichem Moschus (um nur Produkte größerer Fabrikation anzuführen) allein geeignete Mittel. In Deutschland wie in der Schweiz betrachtet der Fiskus den zu diesen Krystallisationen verwandten Alkohol als denaturiert. Bei uns hat sich die Verwaltung stets geweigert, diesen Standpunkt einzunehmen, mindestens hat sie eine fortwährende Überwachung ausgeübt, die nur beträchtliche Kosten und Lasten für den Fabrikanten mit sich bringt. Diese Weigerung kann sich auf die Zölle berufen, die den zur Krystallisation benutzten Alkohol bei der Einfuhr des Produktes aus dem Auslande trifft. Diese vom Comité consultatif des Arts et Mé-

tiers festgesetzten Alkoholzölle sind für jedes Produkt verschieden. Sie entsprechen 10 l Alkohol pro Kilogramm beim Vanillin, 6 l beim Cumarin und 25 l beim künstlichen Moschus. Zu diesem Zoll, der 0,70 Frs. pro Liter (Minimaltarif) beträgt, kommt noch die Denaturierungsteaxe von 3,50 Frs. pro Hektoliter hinzu. Insgesamt übertreffen diese Beträge nicht den Zoll von 15% ad valorem (Minimaltarif) auf die synthetischen Riechstoffe. Die Zollbehörde wendet die höchsten Sätze an. So wird in normalen Zeiten durch die Anwendung der Alkoholzölle das Vanillin mit einem Zoll von 8 Frs. pro Kilogramm, Cumarin mit 5 Frs., künstlicher Moschus mit ca. 18 Frs. belegt. Bei Heliotropin gilt ein ganz besonderes Verfahren. Der Alkoholzoll entspricht 2 l pro Kilogramm. Da hier der Alkoholzoll geringer wäre als der Zoll von 15% ad valorem, so wird der letztere angewandt. Das Produkt wird ferner mit den inneren Verbrauchsöllen für 2 l Alkohol belegt. Daher wurde vor dem Kriege das Heliotropin, das im Ausland ca. 12 Frs. pro Kilogramm kostete, bei der Einfuhr mit ca. 6,5 Frs. Zoll belegt.

Terpinhydrat, Terpineol und Terpinylacetat tragen gleichfalls einen Alkoholzoll, der 2 l pro Kilogramm entspricht, d. h. 1,5 Frs. Die Frage, ob Alkohol wirklich für die Fabrikation dieser Produkte notwendig ist, ist stark bestritten worden. Das Comité consultatif des Arts et des Métiers hat aber zu wiederholten Malen und noch neuerdings seine Anordnung aufrecht erhalten<sup>6)</sup>. Wir wollen nun einmal die Rückwirkung dieser Zölle betrachten, indem wir uns in den Gedanken des Fabrikanten und des Verbrauchers versetzen.

Die Verwaltung sagt zum Fabrikanten: „Ihr könnt die sehr hohen inneren Zölle auf den von Euch verbrauchten Alkohol tragen, da der auf die fremden Produkte gelegte Alkoholzoll Euch schützt und Euch einen weitgehenden Ausgleich gewährt.“ Das würde richtig sein, wenn wir einzig und allein für den französischen Verbrauch fabrizierten. Wir haben aber gesehen, daß das nicht der Fall ist. Der größte Teil unserer Produktion wird exportiert, und da sind wir gegenüber unseren Konkurrenten benachteiligt, die ihrerseits diese Zölle nicht zu tragen haben. Um das Gleichgewicht herzustellen, müßte man Ausfuhrprämien einrichten, die die Abgabe der erwähnten Zölle ausgleichen würden. Das würde die Fabrikanten von synthetischen Riechstoffen befriedigen, aber dann müßte man dieses System auch auf die ausgeführten Parfümerien ausdehnen, und hier würden sich unübersteigbare Hindernisse ergeben.

Der Standpunkt des Parfümeurs, d. h. des Verbrauchers der synthetischen Riechstoffe, ist in der Tat ein ganz anderer: Die Existenz dieser Alkoholzölle hat zur Folge, daß er das Vanillin, Cumarin, Heliotropin und Terpineol zu höheren Preisen als seine ausländischen Konkurrenten bezahlen muß. Selbst wenn Konventionen unter den Fabrikanten zur Regelung der Produktion und der Preise beständen — das war vor dem Krieg der Fall für Cumarin und Vanillin —, so haben die Vertragsschließenden große Schwierigkeiten durch diese Alkoholzölle gehabt. Während in Frankreich Vanillin 42 Frs. und Cumarin 34 Frs. kostete, waren in Deutschland die Preise 37 und 29 Frs. dafür. Der für die Ausfuhr arbeitende französische Parfümeur war also gegenüber seinen ausländischen Konkurrenten stark im Nachteil. Wegen der Mannigfaltigkeit der Produkte, die er exportiert, der Kompliziertheit seiner Mischungen, die er zu seinen Parfüms benutzt, ist das System der Ausführungsprämien hier kaum anwendbar.

Man kann daher den Wunsch sehr begreiflich finden, daß die Verwaltung und die Industriellen in gemeinsamer Übereinkunft einen praktischen Weg finden möchten, um den zur Krystallisation benutzten Alkohol

<sup>6)</sup> Eine wirklich prachtvolle Art, Zollgesetze zu machen, über die nicht nur die Deutschen, sondern auch französische Fabrikanten sich schon früher beklagt haben. Bekanntlich verdanken viele derartige Zölle ihr Entstehen der in Frankreich so beliebt gewordenen Gelegenheitsgesetzmacherei, die in vielen Fällen, so z. B. auch bei dem von den französischen Fabrikanten selbst stark kritisierten Zoll auf Orangenblütenöl, viel mehr Nachteile für diesen Industriezweig brachte, als auch nur annähernd dem wirklichen Nutzen entsprach. (Der Übersetzer.)

von den Verbrauchszzöllen zu entlasten. Dann würde die Fabrikation sich bezüglich der Ausfuhr mit ihren ausländischen Konkurrenten auf der gleichen Stufe befinden. Diese Maßnahme müßte die Aufhebung der Alkoholzölle auf die eingeführten Produkte zur logischen Folge haben<sup>7)</sup>. Der Verlust für die Staatskasse wäre ein sehr geringer. Er wäre nichts im Vergleich zu den Erleichterungen für die Industrie. Alles dies erscheint ein wenig revolutionär (wie bescheiden sind die modernen Revolutionäre, wenn das schon revolutionär genannt wird. Der Übersetzer.), aber die Unterdrückung der Fabrikation und des Genusses von Absynth war eine ganz andere Revolution.

Wir wollen noch ein Wort über die vom Auslande eingeführten Ausgangsmaterialien sagen. Von den chemischen Produkten sind einige zollfrei. Darunter befinden sich die direkten Produkte aus Steinkohlenteer. Andere Produkte daraus, die eine weitergehende Reinigung erfahren haben, tragen einen Zoll von 15 Frs. für 100 kg, andere werden mit 5% ad valorem nach dem Minimaltarif belegt. Das ist eine geringe Belastung, zu der allerdings die Transportposten und Nebenkosten hinzukommen.

Aetherische Öle aus französischen Kolonien sind zollfrei: andere tragen 0,5—1,0 Frs., je nachdem sie aus Europa oder aus anderen Erdteilen kommen.

Der Fall des Terpentinöls, des Ausgangsmaterials für Terpineol, ist besonders zu behandeln. In den „Landes“ wird Terpentinöl in großen Mengen hergestellt und ausgeführt. Amerikanisches Terpentinöl trägt einen Zoll von 27 Frs. pro 100 kg. Unter diesem Zollschatz kann der französische Produzent z. B. in Hamburg sein Öl billiger verkaufen, als dem französischen Konsumenten. Der französische Fabrikant für Terpineol ist dadurch gegenüber seinen deutschen Konkurrenten im Nachteil (? der Übersetzer).

Nelkenöl ist ein wichtiges Rohmaterial für unsere Industrie. Es ist zu bedauern, daß wir es bisher in Frankreich nicht herstellen konnten. Die Verwaltung hat allerdings in dieser Hinsicht jede Erleichterung verschafft. Nelken tragen als Gewürz einen Verbrauchszzoll von 208 Frs. pro 100 kg im Minimaltarif. Die Ausbeute an Nelkenöl ist ca. 15%, jedes Kilogramm Öl würde also bei Bezahlung dieses Zolles eine Belastung von 14 Frs. erfahren, d. h. mehr als der normale wirkliche Preis dieses ätherischen Öles ist. Auf Grund eines Gesetzes, das zur Erleichterung der Nelkendestillation geschaffen ist, ist der Destillateur von diesen Zölle befreit, falls er für 100 kg Nelken 15 kg Nelkenöl abliefer. Dieses Öl trägt dann einen Zoll von 0,50 Frs., falls es in den Verbrauch übergeht, anderenfalls wird es zollfrei wieder ausgeführt. Die von der Destillation verbleibenden Rückstände werden von der Verwaltung der indirekten Steuern zerstört.

<sup>7)</sup> Der Vortragende ist ein bekannter Fabrikant von synthetischen Riechstoffen, man sollte daher eigentlich voraussetzen, daß er die gerade zum Nutzen dieser Fabrikation erlassenen Einfuhralkoholzölle aufrecht erhalten wissen möchte. Aber er wird die Nachteile dieser von den deutschen Fabrikanten stets bekämpften, sehr gekünstelten Zollsätze wohl inzwischen selbst erfahren haben. Man muß dazu folgendes in Betracht ziehen: Der anfangs sehr hohe Preis dieser künstlichen Riechstoffe ist infolge ganz unsinniger Preisunterbietungen stark heruntergegangen und bringt jetzt nur noch dem Fabrikanten einen Nutzen, der seine Fabrikationsverfahren durch ständiges chemisches Studium dauernd verbessert hat. Dazu waren aber nur wenige französische Fabrikanten imstande, weil nur wenige über geeignete Forschungslaboratorien oder selbständig forschende Chemiker verfügen. Bei den anfänglichen hohen Preisen hatten jene gekünstelten Zölle keine besondere Wirkung. Als aber die Preise stark heruntergingen, waren jene Zölle nicht mehr imstande, den französischen Verbraucher vom Kauf beim ausländischen Hersteller abzuhalten. Denn dieser hatte infolge von sorgfältiger Verbesserung seines Verfahrens längst die durch den Alkoholzoll bewirkte Differenz ausgleichen können und war daher imstande, selbst in Frankreich billiger zu verkaufen. Die französischen Fabrikanten der genannten synthetischen Riechstoffe scheinen jetzt wohl einzusehen, daß der für sie speziell eingerichtete gekünstelte Zoll es nicht hat hindern können, daß ihre französischen Abnehmer im Auslande kaufen. Sonst ließe sich wohl die Stellungnahme Duponts zu den Alkoholzöllen kaum erklären. Daher soll nur der ihnen nichts mehr nutzende, ja fast schädende Zoll aufgehoben werden. Also sieht man auch hier wieder an klaren Beispielen die unheilvolle Wirkung von Gelegenheitszollgesetzgebungen. (Der Übersetzer.)

Trotz dieses Brauches blüht die Nelkendestillation in Deutschland, England und Holland, hat sich aber in Frankreich nicht eingebürgert. Wir sind von diesen Ländern weiter abhängig, trotz der großen Mengen Nelkenöl, die wir verbrauchen.

Das ist ein Geheimnis der gleichen Art, wie es uns neulich Ernest Fourneau bezüglich des Morphins und des Opiums dargelegt hat<sup>8)</sup>. Es muß uns bis jetzt irgend etwas entwischen sein, was den Markt des Rohmaterials anbetrifft. (Das stimmt allerdings. Der Übersetzer.)

Obwohl es nicht zum Gegenstand meines Vortrages gehört, möchte ich doch einige Worte über die Herstellung der ätherischen Öle in Frankreich sagen. Diese Industrie ist bekanntlich gegenwärtig in Grasse lokalisiert. Sie ist dort bezüglich der Behandlung der Blüten, welche der Boden dieser bevorzugten Gegend liefert, ohne Wettbewerb. Aber die Destillation fremder Produkte, z. B. diejenige exotischer Pflanzen, ist dort nicht so günstig gestellt wie in England und Deutschland.

Die Frage des Brennmaterials würde allein zur Erklärung dieser schlechten Lage genügen. In normalen Zeiten kostet die Tonne Kohlen nicht weniger als 35 Frs. in Grasse, während die Fabriken in Leipzig in geeigneten Kesseln einen zwar minderwertigeren Brennstoff verbrennen, der aber nicht mehr als 7 Frs. kostet. Außerdem ist der Transport von Marseille nach Grasse keine zu vernachlässigende Größe. Die Destillation ätherischer Öle kann nur im Hafen, wo die Rohmaterialien ausgeschiff werden, mit Aussicht auf Erfolg betrieben werden, vorausgesetzt, daß der Hafen sich in der Nähe von Kohlenminen befindet<sup>9)</sup>. Um in einfachster Weise die Frage der Zölle auf die Rohmaterialien zu lösen, müßte dieser Hafen ein Freihafen sein, dessen Schöpfung wir vielleicht endlich dank des Krieges erleben werden.

Betrachten wir schließlich noch die synthetischen Riechstoffe selbst bezüglich ihrer Zollbehandlung. Früher erfuhrn sie die gleiche Behandlung wie die nicht genannten chemischen Produkte. Der im Jahre 1910 revidierte Tarif hat sich aber unter einer Tarifnummer 112 b zusammengefaßt und sie mit 20% ad valorem im Generaltarif und mit 15% im Minimaltarif belegt. Ich habe oben die besondere Behandlung der mit Alkoholzöllen belegten Riechstoffe dargelegt. Diese Tarifierung hat wenigstens im Anfang große Schwierigkeiten bei der Handhabe bewirkt: für verschiedene Arten waren besondere Entscheidungen der Verwaltung nötig. Wie man die Sache auch betrachten möge, darin liegt ein Schutz für unsere Industrie und zwar ein bedeutender Schutz. Aber es ist ein zweischneidiges Schwert. Es schützt den französischen Fabrikanten synthetischer Riechstoffe, schädigt aber die Interessen der Parfümeure, die vor allem Exporteure sind, wenn sie einige ihrer Materialien im Ausland kaufen müssen. Wir müssen darin einen neuen Ansporn zum Eifer sehen, unsere Anstrengungen zu vermehren, damit wir in den Stand kommen, ihm alles zu liefern, was er nötig hat, und ihn nicht in die harte Notwendigkeit versetzen, daß er morgen, so wenig es auch sei, von unseren Feinden von heute abhängig ist.

Die Patentfrage will ich hier nur streifen. Sie ist außerordentlich kompliziert und schwer. Man müßte mehr Berechtigung und Zeit haben als ich, um sie gründlich zu behandeln. Ich habe bereits oben gesagt, daß die Erfinder auf dem Gebiete der synthetischen Riechstoffe im allgemeinen ihre Entdeckungen nicht durch Patente schützen

<sup>8)</sup> Vgl. Dokumente Nr. 6, S. 155.

<sup>9)</sup> Zweifellos sind diese Nachteile vorhanden. Der wesentliche Grund aber für die Rückständigkeit der französischen Fabriken, trotz der durch Klima, Blütenkulturen usw. bevorzugten Stellung liegt nicht in diesen Nachteilen, sondern darin, daß die Jahrhunderte alte Industrie heute noch fast in der primitiven Weise wie vor Jahrzehnten ausgeübt wird. Die großen Erfolge der chemischen Forschung im Gebiete der ätherischen Öle in den letzten Jahrzehnten haben bei den französischen Fabriken ätherischer Öle recht geringe Wirkungen ausgeübt. (Der Übersetzer.)

lassen. Möglicherweise wird, wenn die allgemeinen Verhältnisse der chemischen Industrie sich bei uns ändern werden, auch diese Anschauung sich ändern. Eine wichtige Frage, in der die Meinungen geteilt sind, hat sich ergeben: Die Frage der Patentierung des Produktes. Das französische Gesetz gewährt dem Erfinder eines neuen Körpers ein absolutes Eigentumsrecht für 15 Jahre. Während dieser Zeit ist der Erfinder allein Herr seines Produktes, er allein bestimmt den Preis. Neue Verfahren können entdeckt werden, die eine billigere Herstellung ermöglichen und den Verbrauch steigern würden: solche Verfahren könnten nicht ausgenutzt werden. Viele meinen — ich gehöre zu ihnen —, daß dieses System ein mißbräuchliches Vorrecht zugunsten eines einzelnen schafft und der Gesamtheit schadet. Es bewirkt einen Stillstand, da der Patentinhaber kein Interesse daran hat, besseres zu fabrizeien, und da niemand ein Interesse daran hat, bessere Fabrikationsmethoden zu ersinnen, die nicht angewandt werden können. Man sieht darin vielleicht nicht mit Unrecht einen der Gründe für die Rückständigkeit unserer chemischen Industrie.

Die Frage der Vorprüfung der Patente gehört auch zu denen, welche die Aufmerksamkeit der Spezialfabrikanten erweckt hat. Das ist das in Deutschland ausgeübte System. Es scheint der Entwicklung der Industrie nicht geschadet zu haben, im Gegenteil. Das ist auch eins der Probleme der Erneuerung unserer Anstrengungen auf diesem Gebiete.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich werde mit einer außerordentlich erhebenden Feststellung schließen. Einige 10 000 km von hier an den Ufern des Pacificischen Ozeans hat man soeben die Einweihung eines französischen Bauwerks, eine Nachahmung eines unserer Architekturkleinodien (des Palastes der Ehrenlegion) gefeiert. Die Tricolore flattert auf seiner Spitze: das ist das Haus Frankreichs auf der Ausstellung in São Franzisko.

Diese weit entfernte Ausstellung fand bei uns im Anfang wenig Gegenliebe. Der Krieg kam, und man hätte glauben sollen, daß die französische Beteiligung von Anfang an tot sein würde. Aber das hieße unser Land schlecht kennen. Beim Aufruf des französischen Ausstellungskomitees haben alle unsere Industriellen ihre Pflicht erkannt. Im vollen Kriege wurde der Palast Fraukreichs erbaut. Die Regierung gab in verschwenderischer Weise unsere nationalen Sammlungen her. Auf seinen Galerien sind alle unsere Industrien vertreten. Die herrliche Einweihung hat soeben stattgefunden. Sie hat den Amerikanern und den Vertretern fremder Nationen Gelegenheit zu einer einmütiigen Kundgebung warmer Sympathie und einer herzlichen Begeisterung geboten. Wir können auf dieses Resultat stolz sein. Es verkündet uns andere Siege.

[A. 148.]

## Über Glyceride der Linolsäure.

Von Ad. GRÜN und H. SCHÖNFELD.

Die vorliegende Untersuchung bezweckte die Darstellung von bisher unbekannten gemischten linolsäurehaltigen Glyceriden, um Vergleichsmaterial für die entsprechenden, aus natürlichen Fetten und Ölen isolierten bzw. noch zu isolierenden Verbindungen zu schaffen. Es kann nämlich keinem Zweifel unterliegen, daß in den trocknenden Ölen und in gewissen linolsäurehaltigen Fetten die Linolsäure nicht nur in Form von Trilinolein vorkommt; es könnte eher zweifelhaft sein, ob sich dieses einfachste Linolsäureglycerid in den Fetten und Ölen findet. Jedenfalls weisen die Eigenschaften mancher trocknender Öle, vor allem des Leinöls selbst, auf das Vorkommen gemischter Glyceride hin, in welchen die Linolsäure mit gesättigten Säuren — Stearin- und Palmitinsäure — vielleicht auch mit ungesättigten Säuren, Ölsäure und Linolensäure usw. gepaart ist. Eine Identifizierung der aus den Naturprodukten isolierten Glyceride ist wohl nur durch den Vergleich mit synthetischen Glyceriden von bestimmter Konstitution möglich.

Längere Zeit nach Beendigung der vorliegenden Arbeit<sup>1)</sup> erschien eine Abhandlung von G. I z a r: „Synthetische Antigene zur Meiotagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten“, in der u. a. die Darstellung einiger gemischter Glyceride der Linol-, Ricinol- und Myristinsäure nach den Methoden, die der eine von uns mit einigen Mitarbeitern angegeben hat, beschrieben wird<sup>2)</sup>. Durch die sehr interessanten Resultate I z a r s gewinnen die gemischten Glyceride der Linolsäure erhöhte Bedeutung<sup>3)</sup>, so daß wir uns veranlaßt sehen, die Ergebnisse unserer fast 5 Jahre zurückliegenden Untersuchung doch noch zu veröffentlichen, in der Meinung, daß das hier niedergelegte Material vielleicht nutzbar werden kann.

Die Darstellung der Linolsäureglyceride bot anfänglich unerwartete Schwierigkeiten. Die Linolsäure ist eben bedeutend reaktiver als die gesättigten und die einfach-ungesättigten Fettsäuren. So konnten wir z. B. das Chlorid der Linolsäure nicht in genügender Reinheit erhalten und mußten auf die Verwendung desselben zur Synthese verzichten. Auch die Reaktion zwischen den Glycerinhalogenhydrinen und den Linolaten konnte nur beschränkte Verwendung finden, weil die Salze der Linolsäure meistens schlecht oder gar nicht krystallisieren und sich sehr leicht verändern. Nur das Kaliumlinolat konnten wir in relativ hohem Reinheitsgrade krystallisiert erhalten. Durch die Umsetzung dieses Salzes mit Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlorhydrin gelangten wir zum  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dilinolein. Die analoge Umsetzung zwischen Kaliumlinolat und Glycerintribromhydrin zum Trilinolein verlief dagegen schlecht.

Die Mängel, welche diesen Reaktionen anhaften, veranlaßten uns die Darstellung von Linolsäureglyceriden auch noch auf einem anderen, indirekten Wege anzustreben.

Bekanntlich gelingt es leicht, die Tetrabromstearinsäure durch Abspaltung der 4 Bromatome in Linolsäure zu verwandeln. Wir versuchten nun, auf analoge Weise von dem Diglycerid der Tetrabromstearinsäure (Linolsäuretetra bromid) ausgehend, zum Dilinolein zu gelangen. Das symmetrische Diglycerid der Tetrabromstearinsäure, welches man als  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Di-Tetrabromstearin bezeichnen kann, erhielten wir durch Einwirkung des Kaliumsalzes der Tetrabromstearinsäure auf Glycerin- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlorhydrin relativ glatt. Hingegen bot die Eliminierung des Broms aus diesem Diglycerid wieder manche Schwierigkeiten, denn die Entbromung mußte unter Vermeidung einer Verseifung bewerkstelligt werden. Die Reaktion ließ sich, nach vielen Fehlschlägen, mit Hilfe von Jodkalium in Acetessigerlösung verwirklichen.

Es gelang auch die umgekehrte Reaktion durchzuführen, d. h. das  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dilinolein durch Behandlung mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung in das  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Di-Tetrabromstearin zurückzuverwandeln — allerdings in sehr geringer Ausbeute, da hierbei hauptsächlich ein isomeres flüssiges Diglycerid zu entstehen scheint.

Für die Synthese der gemischten Triglyceride stehen bekanntlich verschiedene Methoden zu Gebote. Eine sonst sehr brauchbare Methode, die Umsetzung zwischen Diacylochlorhydrinen und fettsauren Salzen, bewährte sich nicht. Bei der Einwirkung von Kaliumlinolat auf Distearochlorhydrin wurde ein sehr unreines Linoleodistearin erhalten, aus dem sich das beigemengte Ausgangsprodukt nicht restlos entfernen ließ. — Eine zweite längst bekannte Darstellungsart ist die Veresterung des freien Hydroxyls im Molekül des Diglycerids mittels Fettsäure. Der Versuch, die Distearine auf diese Weise in Linoleodistearine überzuführen, ergab jedoch ein ungünstiges Resultat. — Der eine von uns hat nun mit Schacht gezeigt, daß die Überführung der Diglyceride in gemischte Triglyceride viel glatter vor sich geht, wenn man statt der freien Säure deren Anhydrid verwendet<sup>4)</sup>. Wir stellten uns daher Linolsäureanhydrid her und ließen es auf die beiden Distearine und die Dipalmitine einwirken. Unter den unten angegebenen Bedingungen gelang es, die

<sup>1)</sup> Die Untersuchung wurde im Wintersemester 1910/11 und im Sommersemester 1911 im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Siehe H. Schönfeld: „Über Glyceride der Linolsäure“. Inauguraldissertation, Zürich 1912.

<sup>2)</sup> Biochem. Z. **60**, 320—329 [1914].

<sup>3)</sup> S. a. Blumenthal, Z. f. Immunitätsforschung u. experimentelle Therapie **24**, 42 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 855.

<sup>4)</sup> Ber. **40**, 1778 [1907].