

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 353—360

Aufsatzteil

26. September 1916

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

(Juli 1915 bis August 1916.)

Von A. RECLAIRE.

(Eingeg. 21/8. 1916.)

Zollpolitisches. Wie im vorigen Berichtsjahr beziehen sich auch in diesem die zollpolitischen Bekanntmachungen hauptsächlich auf Ausfuhrverbote. Es sind ferner noch folgende Maßnahmen bekannt gegeben:

Deutschland. Eine als Bornylacetat bezeichnete, rotbraune, dicke, ölige, wenig riechende und schmeckende Flüssigkeit bestand in Wirklichkeit aus Bornylsalicylat und ist nach T.-Nr. 317 zollfrei zu lassen¹⁾.

Argentinische Republik. Künstliche Zimtesenz, 95% Zimtaldehyd enthaltend, ist wie nicht besonders genannter Aldehyd mit 25% vom Werte zu verzollen²⁾.

Columbien. Durch Gesetz vom 14./9. 1915 sind die heimischen Parfümerieerzeugnisse der Verordnung Nr. 101 von 1915³⁾ mit der Maßgabe von der Verbrauchsabgabe befreit worden, daß die Abgabe zu einem Drittel 60 Tage nach Genehmigung des Gesetzes, zu zwei Dritteln nach 120 Tagen und voll nach 180 Tagen außer Geltung tritt. Ausgenommen wird die Abgabe von mit wohlriechenden Stoffen versetztem, einheimischem Weingeist, die von der Genehmigung des Gesetzes ab aufgehoben ist⁴⁾. Nach einer Verfügung (Nr. 51 vom 20./11. 1915) des Finanzministers müssen gemäß Art. 21 des Gesetzes Nr. 117 vom 6./12. 1913 die inneren Umschließungen von Parfümeriewaren mit dem Namen des Einführers und einer Stempelmarke versehen sein. Es werden die verschiedenen Gattungen aufgezählt⁵⁾. — Anisessenz, geistig, T.-Nr. 220: 5 Pesos für 1 kg⁶⁾.

Dänemark. Salicylsaures Methyl, T.-Nr. 6: 1 kg 0,10 Kr.⁷⁾.

Japan. Sandelholzöl (bisher frei) 100 Yen für 100 Kin; Santalum album frei (bisher 3,85 Yen für 100 Kin)⁸⁾.

Niederlande. Amylacetat, Amylvalerianat und Saffrol sind mit 5% vom Wert zu verzollen⁹⁾. Die durch Verordnungen vom 11./8. 1908 und 30./6. und 16./8. 1909 gewährten Zollfreiheiten für Amylacetat und für Butylchlorid (zur Herstellung von künstlichem Moschus) sind durch Verordnung vom 18./11. 1915 aufgehoben worden¹⁰⁾. — Myrtol, ein flüchtiges, nicht wohlriechendes, ausschließlich in der Heilkunde angewandtes Produkt, ist bei Einfuhr in großen Packungen als „Öl, nicht besonders genannt“, mit 0,55 Gld. für 1 kg zollpflichtig¹¹⁾.

Niederländisch Ostindien. Essigäther, 1 kg 1,50 Gld.¹²⁾.

Serbien (für das unter österreichisch-ungarischen Militärverwaltung stehende Gebiet). Für 100 kg sind in Kronen zu zahlen: Nr. 36, Riech- und Schönheitsmittel aller Art, 300¹³⁾.

Vereinigte Staaten. Getrocknete Lavendelblätter, die bei der Herstellung von Parfüm und Schönheitsmitteln verwandt werden, aber nicht als solche verkäuf-

lich sind, werden nach § 49 mit 20% vom Wert besteuert¹⁴⁾. — Sternanisamen genießt als rohe Droge nach § 477 Zollfreiheit¹⁵⁾. — Parfümiertes Talkumpulver ist nach § 48 mit 60% zu verzollen¹⁶⁾.

Produktions- und Marktverhältnisse einiger wichtiger Öle. Um die Absynthpflanze für den großen Verlust zu entschädigen, der ihnen infolge des Absynthverbots entstanden ist, hat die französische Regierung in manchen Orten die Wermuternte aufgekauft und vernichtet. So wurden im Städtchen Orly allein, das fast ausschließlich vom Absynthverkauf lebte, in wenigen Tagen Wermutkulturen im Werte von 100 000 Frs. verbrannt, auch in anderen Gegenden sollen gleiche Vernichtungen vorgenommen sein¹⁷⁾. — In Satsuma Heights (Florida) hat eine Gesellschaft von Fabrikanten von Nitrocelluloseerzeugnissen ungefähr 500 Acres Campherbäume unter Kultur und bereits 10 000 Pfd. Rohcampher gewonnen. Die erzielten Ausbeuten entsprechen den gehegten Hoffnungen nicht. Es befassen sich auch noch drei andere Gesellschaften mit der Campherkultur¹⁸⁾. — Die diesjährige Orangenblüte in Südfrankreich hat zwar die Erwartung übertroffen, der Extrakt ist aber infolge ungünstiger Wetterverhältnisse, Arbeitermangel und Betriebsstörung in der Wasserversorgung nicht befriedigend gewesen¹⁹⁾. — Der Staat Florida hat ein neues Gesetz zur Regelung des Handels mit Terpentinerhalten: das am 10./6. 1915 in Kraft getreten ist²⁰⁾.

Heilmittel und Präparate. Im Gegensatz zu Campher und Borneol lösen sich die Norcampher in jedem Verhältnis in Lösungen der Salze der Oxybenzoesäure, wobei man zu Injektionen geeignete Lösungen erhält²¹⁾. — Nach dem D. R. P. 291 935 (Weitz)²²⁾ erhält man durch Einwirkung von Alkalisalzen der Borameisensäure auf Thymol wasserlösliche Derivate dieses Phenols, die sich in kristallisierter Form ausscheiden. Die Desinfektionskraft des Thymols soll durch die Alkaliborformate noch verstärkt sein. — Die Verwendung der Acetylsalicylsäurealkylester als Lösungsmittel und Fixierungsmittel für Geruchs- und Geschmacksstoffe ist durch das D. R. P. 288 952 (Sachse)²³⁾ geschützt. — Ein Verfahren zur Umwandlung von Pseudojonon in Jonon durch Erhitzen von Pseudojonon mit Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Phenolen oder Phenolcarbonsäuren wird im D. R. P. 288 688 (Schultz und Göttemann) beschrieben²⁴⁾. — Durch Erhitzen von Terpenen mit aromatischen Aminen oder ihren Substitutionsprodukten bei Gegenwart eines sauren oder Säure leicht abspaltenden Mittels oder in Gegenwart von Metallsalzen erhält man Kondensationsprodukte, die sich weder durch Erhitzen für sich, noch durch Erhitzen mit Säuren in Terpene und das Salz der aromatischen Base spalten lassen²⁵⁾. — Zur Gewinnung trocknender Öle aus den hochsiedenden Anteilen von Terpenölrückständen leitet man nach dem D. R. P. 289 655 (Flörshiem) unter Erwärmen Luft oder andere oxydierende Gase oder Gasgemische durch sie

¹⁾ Angew. Chem. **28**, III, 518 [1915].

²⁾ Angew. Chem. **29**, III, 198 [1916].

³⁾ Angew. Chem. **28**, III, 325 [1915].

⁴⁾ Angew. Chem. **29**, III, 18 [1916].

⁵⁾ Nachr. f. Hand., Ind. u. Landw. **1916**, Nr. 41, S. 9.

⁶⁾ Angew. Chem. **28**, III, 677 [1915].

⁷⁾ Chem.-Ztg. **39**, 687 [1915].

⁸⁾ Chem.-Ztg. **40**, 123 [1916].

⁹⁾ Angew. Chem. **29**, III, 71 [1916].

¹⁰⁾ Angew. Chem. **29**, III, 18 [1916].

¹¹⁾ Angew. Chem. **29**, III, 362 [1916].

¹²⁾ Nachr. f. Hand., Ind. u. Landwirtsch. **1915**, Nr. 70, S. 10.

¹³⁾ Angew. Chem. **29**, III, [1916].

¹⁴⁾ Angew. Chem. **28**, III, 611 [1915].

¹⁵⁾ Angew. Chem. **28**, III, 653 [1915].

¹⁶⁾ Angew. Chem. **29**, III, 5 [1916].

¹⁷⁾ Chemie Nr. 2006—2010 vom 15./11. 1915.

¹⁸⁾ Angew. Chem. **28**, III, 478 [1915].

¹⁹⁾ Parfum. moderne **9**, 50 [1916].

²⁰⁾ Angew. Chem. **28**, III, 469 [1916].

²¹⁾ Angew. Chem. **29**, II, 133 [1916].

²²⁾ Angew. Chem. **29**, II, 301 [1916].

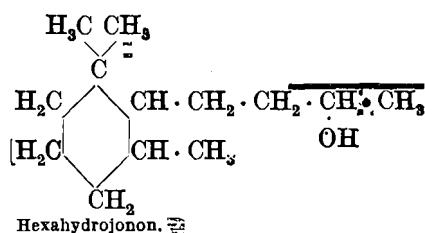
²³⁾ Angew. Chem. **29**, II, 48 [1916].

²⁴⁾ Angew. Chem. **28**, II, 633 [1915].

²⁵⁾ D. R. P. 290 938 (Schering); Angew. Chem. **29**, II, 192 [1916].

hindurch. Auf diese Weise entstehen Erzeugnisse, welche die Zähflüssigkeit des venetianischen Terpentins aufweisen, und deren Trockenfähigkeit durch Zusatz von Trockenstoffen oder katalytisch wirkenden Körpern nachträglich erhöht werden kann²⁶⁾.

Wissenschaftliche Mitteilungen über Terpenkörper und ätherische Öle. Allgemeines. In Skita's²⁷⁾ neueren Veröffentlichungen über die Reduktion mit Platinmetallen und Wasserstoff findet man die Beschreibung einiger Reaktionen, deren Kenntnis für das Studium der ätherischen Öle von Bedeutung ist. Er erhielt beim Schütteln von Zimtaldehyd mit kolloidalem Platin Hydrozimtaldehyd, Hydrozimtalkohol oder Hexahydrophenylpropylalkohol, je nach der Platinkonzentration. Aus Phenylacetaldehyd entstand bei der Reduktion mit kolloidalem Platin und Wasserstoff Phenyläthylalkohol neben wenig Äthylbenzol, und aus α - oder β -Jonon ein neuer Alkohol, das Hexahydrojonon, 1,1,3-Tri-



methyl-2-(oxy-3'-butyl)-hexahydrobenzol, ein nach Cedernholz riechender Körper. Die Hydrogenisation des Pulegons mit Platin und Wasserstoff führte zu Menthol. Phenyläthylacetat wurde in Hexahydrophenyläthylalkohol verwandelt. Die Reduktion des Phenylacetaldehyds zu Phenyläthylalkohol war schon früher von Skita ausgeführt worden, und zwar mit Hilfe von Palladium und Wasserstoff bei einem Überdruck von 5 Atm. Auch hatte er seinerzeit α - und β -Jonon mit Wasserstoff reduziert, wobei er nur zu Dihydrojononpräparaten und Tetrahydrojonon gelangt war. Die Reduktion des Pulegons mit Palladium und Wasserstoff hatte ihm seinerzeit Menthon neben wenig Menthol geliefert²⁸⁾. — Beringer²⁹⁾ hat die Verwendung von ätherischen Ölen und Riechstoffen zum Aromatisieren von Lebertranemulsionen untersucht und gefunden, daß Coriander-, Geranium-, Anis- und Cardamomenöl, die drei ersteren im Verhältnis von 4, das letztere im Verhältnis von 2:1000 den Geruch und Geschmack der Emulsion vollkommen verdecken. — Als Resultat ihrer botanischen Untersuchung der auf der Insel Tahiti angebaute Vanillesorten teilen Constantin und Bois³⁰⁾ mit, daß dort eine seit einiger Zeit angebaute Sorte, die „Vanille Tiarei“ von einer bisher noch nicht beschriebenen Art stammt, die sie Vanille Tiarei nennen. Sie ist erst vor etwa 6 Jahren auf der Insel erschienen, ihre Herkunft ist unbekannt. Die Früchte erreichen eine ansehnliche Größe, Geruch und Geschmack sind angenehm und mild. Die am meisten auf der Insel angebaute Sorte, die „Vanille Tahiti“ stammt von einer Varietät von Vanilla planifolia, sie wird von den Autoren V. p. var. angusta genannt. Die dritte auf Tahiti kultivierte Sorte ist die „Vanille mexique“, von Vanilla planifolia.

Analyse und Verfälschungen. Wichtige Neuerungen auf analytischem Gebiet sind in diesem Berichtsjahr nicht veröffentlicht worden. Eine ganz wesentliche Verkürzung der Verseifungsdauer erreicht man nach Slack³¹⁾, wenn man statt äthylalkoholischer Kalilauge benzylalkoholische Kalilauge verwendet. Bei Lavendelöl ist die Verseifung dann schon nach 5 Minuten langem Kochen beendet. Die Temperatur ist bei dieser Verseifung viel höher als bei der üblichen mit äthylalkoholischer Kalilauge, weshalb über freier Flamme gekocht werden muß. — Schimmel & Co.³²⁾

beschreiben eine Abänderung der Resorcinmethode zur Bestimmung des Cineols in Cajeputöl. Da die Resorcinmethode bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Bestandteilen (hauptsächlich Alkoholen) zu hohe Resultate gibt (wie z. B. beim Cajeputöl), bestimmen sie den Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen und bringen ihn von dem in Resorcin gelösten und auf Prozente umgerechneten Ölanteil in Abzug. Die Abänderung ist an Gemischen von Cineol, Limonen und Terpeneol ausprobiert worden. — Bekanntlich soll bei der Verseifung von ätherischen Ölen die Anwesenheit von Aldehyden störend wirken. Deshalb empfehlen Albright und Young³³⁾, die Aldehyde als Semicarbazone auszufällen, die bei der Verseifung nicht angegriffen werden, während die freien Aldehyde durch Verharzung Alkali verbrauchen und dadurch das Analysenresultat in ungünstiger Weise beeinflussen. — Kleine Mengen ätherischer Öle, die in Essenzen und Likören enthalten sind, ermitteln Woodman, Gookin und Heath³⁴⁾ auf nephelometrischem Weg, indem sie die Trübung, welche die zu untersuchende Lösung auf Zusatz von Wasser zeigt, mit der Trübung vergleichen, die in einer Vergleichslösung des dazu in Frage kommenden Öls auf Wasserzusatz entsteht. Sie verwenden ein Nephelometer von Duboscq, an dem sie einige Änderungen angebracht haben. — Von Fellenberg³⁵⁾ hat ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Zimtaldehyd in Zimt ausgearbeitet, das auf der Farbenreaktion beruht, die Zimtaldehyd mit konzentrierter Schwefelsäure und Isobutylalkohol, der durch die Einwirkung der Schwefelsäure in Isobutylen übergeht, gibt. Eine ähnliche Bestimmungsmethode beschreibt er für Vanillin in Vanille³⁶⁾. — Ein Verfälschungsprodukt für Bergamottöl, das nicht weniger als 70% Triacetin enthält, erwähnt Coen³⁷⁾. — Schimmel & Co.³⁸⁾ haben ein als amerikanisches Wurmamenöl eingeschicktes Muster in Händen gehabt, das anscheinend aus einem Gemisch von Eucalyptusöl und Anisöl bestand.

Physiologisches. Das Anisöl wird von Parutz³⁹⁾ in Form einer Salbe gegen Krätze empfohlen; durch Einreibungen mit dieser Salbe hat er sehr gute Erfolge erzielt. — Über die physiologische Wirkung des Chenopodiumöls haben Salant und Livingston⁴⁰⁾ gearbeitet. Die Ursache der Atmungshemmung und der Apnoe glauben sie in der Freimachung von Sauerstoff im Körper durch das Ascaridol gefunden zu haben. In Gemeinschaft mit Mitchell hat ferner Salant⁴¹⁾ Studien über den Einfluß des Chenopodiumöls auf die Darmkontraktibilität veröffentlicht. — Göppert⁴²⁾ berichtet über erfolgreiche Behandlung von Bronchorrhöe und Blennorrhöe durch Einatmung von Eucalyptusöl. — Unter genauer Beschreibung der Erscheinungen erwähnen Kläsi und Roth⁴³⁾ einen Vergiftungsfall durch Saffrol. — Das Terpentinsöl scheint in der Wundbehandlung gute Dienste zu leisten. So berichtet Grey Turner⁴⁴⁾ über die erfolgreiche Anwendung dieses Öls als blutstillendes Mittel, während Lematte⁴⁵⁾ das Terpentinsöl mit gutem Resultat als „Serum“ und als Tinktur in der Wundbehandlung verwertet hat. — Thymol wird von Althoff⁴⁶⁾ zur Bekämpfung der Gürtelrose empfohlen; es lindert Schmerz und Juckreiz und kürzt die Krankheitsdauer ab. Géronne und Lenz⁴⁷⁾ wollen in der Behandlung von Typhusbacillenträgern mit

³³⁾ J. Am. Chem. Soc. **37**, 2382 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 116 [1916].

³⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. **8**, 128 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 282 [1916].

³⁵⁾ Chem. Zentralbl. **1916**, I, 390.

³⁶⁾ Chem. Zentralbl. **1916**, I, 391.

³⁷⁾ J. Pharm. et Chim. VII, **12**, 395 [1915].

³⁸⁾ Ber. Schimmel Oktober **1915**, 45; Angew. Chem. **49**, II, 48 [1916].

³⁹⁾ Viertelj. prakt. Chem. **12**, 352 [1915].

⁴⁰⁾ Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1082.

⁴¹⁾ Chem. Zentralbl. **1916**, I, 803.

⁴²⁾ Therap. Monatsh. **29**, 514 [1915].

⁴³⁾ Therap. Monatsh. **29**, 687 [1915].

⁴⁴⁾ Pharmaceutical Journ. **95**, 333 [1915].

⁴⁵⁾ Pharmaceutical Journ. **94**, 801 [1915].

⁴⁶⁾ Mercks Jahresb. **28**, 457 [1914].

⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. Repert. **40**, 27 [1916].

²⁶⁾ Angew. Chem. **29**, II, 90 [1916].

²⁷⁾ Ber. **48**, 1486, 1685 [1915].

²⁸⁾ Vgl. Ber. **43**, 3393 [1910]; **45**, 3312 [1912].

²⁹⁾ Chem. Zentralbl. **1916**, I, 172.

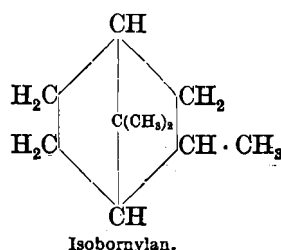
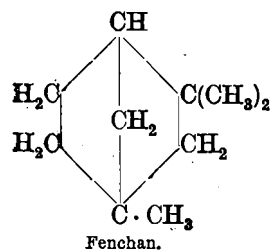
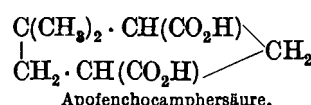
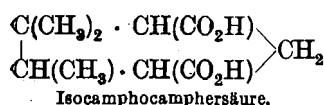
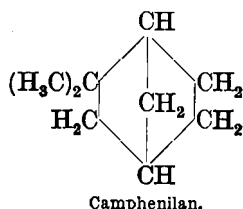
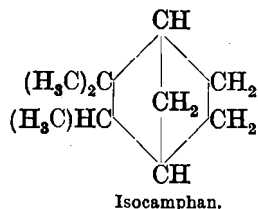
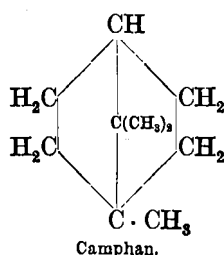
³⁰⁾ Compt. rend. **161**, 196 [1915].

³¹⁾ Chemist and Druggist **87**, 673 [1915].

³²⁾ Ber. Schimmel Oktober **1915**, 14; Angew. Chem. **29**, II, 48 [1916].

Thymol gute Resultate erhalten haben, von anderen aber ist das Thymol in diesem Fall als wirkungslos befunden worden.

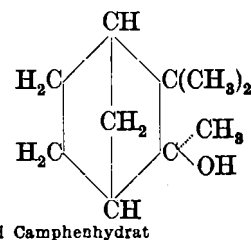
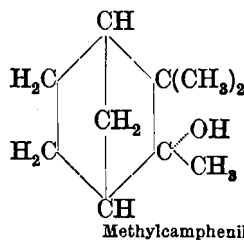
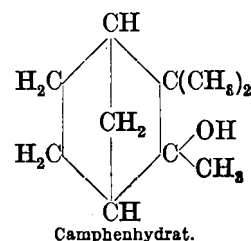
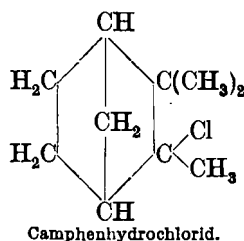
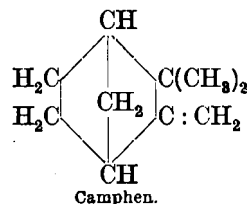
Kohlenwasserstoffe. N a m e t k i n⁴⁸⁾ und Mitarbeiter haben die Nitrierung des C a m p h a n s, Isocamphans und Camphenilans mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure unter Druck bei etwa 145° ausgeführt. Aus Camphan erhält man dabei α - und α' -Nitrocamphan, sowie i-Camphensäure; es war nun zu erwarten, daß aus Isocamphan neben den Nitroprodukten die Isocamphocamphersäure entstehen würde, was aber nicht der Fall ist, es bildet sich vielmehr neben ω -Nitrocamphan ein Gemisch von sekundären Nitroverbindungen, aus denen durch Oxydation mit Permanganat β - und β' -Isocamphon ($C_{10}H_{16}O$) entstehen, die durch weitere Oxydation die 4, 4, 5-Trimethylcyclopentan-1,2-dicarbonsäure (Isocamphocamphersäure) liefern. Das Camphenilan, C_9H_{16} , ein noch unbekannter Kohlenwasserstoff, wurde durch Erhitzen von Camphenilonhydrazon mit festem Kali gewonnen. Die Nitrierung führte zu β -Nitrocamphenilan, β -Isocamphenilon und 4,4-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure, die N a m e t k i n Apofenchocamphersäure nennt, und die in vorzüglicher Ausbeute bei der Oxydation des β -Isocamphenilons erhalten wird. — Das von K i s h n e r und das von W o l f f beschriebene F e n c h a n hält derselbe Forscher⁴⁹⁾ für identisch. Er und seine Mitarbeiter glauben, daß im Fenchon, Fenchon und Isofenchon dasselbe bicyclische System enthalten sei. Dem Fenchon Z e l i n s k i s dagegen schreiben sie eine andere Struktur zu, denn es liefert bei der Nitrierung eine tertiäre Nitroverbindung und Apocamphersäure. Aus dem Grunde erblicken sie in diesem Fenchon einen Kohlenwasserstoff von der unten wiedergegebenen Formel, den sie Isobornylan nennen.



Nach den Angaben des D. R. P. 260 934⁵⁰⁾ entsteht Isopren in viel besserer Ausbeute aus β -Pinen als aus α -Pinen. Als nun S c h o r g e r und S a y r e⁵¹⁾ das Terpentinöl von Pinus ponderosa, das in der Hauptsache aus β -Pinen besteht⁵²⁾ und gewöhnliches Terpentinöl (Hauptbestandteil α -Pinen) in der H a r r i e s s e n Isoprenlampe erhitzten,

erhielten sie in beiden Fällen ungefähr dieselbe Isoprenausbeute. Sie vermuten, daß bei der Bildung von Isopren aus Pinen Dipenten als Zwischenprodukt auftritt. Nach ihrer Ansicht wird eine technische Verwertung der Reaktion Pinen \rightarrow Dipenten \rightarrow Isopren nicht lohnend sein, es sei denn, daß es gelinge, eine glatt verlaufende Methode zur Umwandlung von Pinen in Dipenten auszuarbeiten. O s t r o m y s s l e n s k i und K o s c h e l e w⁵³⁾ haben durch vorsichtiges Erhitzen von Isopren im Bombenrohr einen Kohlenwasserstoff erhalten, den sie β -Myrcen nennen, und für den sie die Formel $CH_2 : CH : C(CH_3) : CH : CH_2 : C(CH_3) : CH_2$ annehmen. Beim Erhitzen mit Natrium und Benzoylperoxyd oder mit Bariumperoxyd und Natrium geht das β -Myrcen in n-Isoprenkautschuk über. Das β -Myrcen ist als ein Zwischenprodukt der Polymerisation von Isopren in Kautschuk aufzufassen. — Über die Darstellung eines sehr reinen α -Terpinens durch Kochen von 1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3-on-2 mit alkoholischer Kalilauge berichten v o n A u w e r s und H i n t e r s e b e r⁵⁴⁾. Die Oxydation dieses Terpinens durch Ozonisierung führte zu α, α -Dimethylacetylaceton. Das Terpinen siedete sehr konstant: 65,4—66,0° bei 13,5 mm.

Alkohole. Interessante Abkömmlinge des B o r n e o l s hat P e l l i n i⁵⁵⁾ beschrieben. Bei der Einwirkung von 1-Borneol auf Siliciumtetrachlorid in Petroläther erhielt er ein Gemisch von Tetra-1-bornylsilicat, Tri-1-bornylmonochlorkieselsäureester, Di-1-bornyldichlorkieselsäureester und Mono-1-bornyltrichlorkieselsäureester. Die zwei erstgenannten Körper sind fest, die zwei letztgenannten flüssig. Die Trichlorverbindung liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd in trockenem Äther den normalen 1-Bornylester der Dimethyl-



kieselsäure. — A s c h a n⁵⁶⁾ hält die Alkohole M e t h y l c a m p h e n i l o l und C a m p h e n h y d r a t für geometrische Isomere, die zueinander im selben Verhältnis stehen, wie Borneol und Isoborneol. Sie unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und die Schmelzpunkte ihrer Phenylurethane. In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie manchmal große Übereinstimmung. Sie bilden z. B. leicht Isobornylacetat neben Camphen beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Das Methylcamphenilol bildet sich aus Camphenilon bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Die Struktur des Camphenilons ist bekannt, woraus sich auch die des Methylcamphenilols ergibt. Das Camphenhydrat erhält man

⁴⁸⁾ J. Chem. Soc. 108, I, 698—701 [1915].

⁴⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 380 [1916].

⁵⁰⁾ Angew. Chem. 26, II, 449 [1913].

⁵¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 924 [1915].

⁵²⁾ Angew. Chem. 26, II, 185 [1913].

⁵³⁾ Chem. Zentralbl. 1916, I, 1068, 1136.

⁵⁴⁾ Ber. 48, 1357 [1915]. Siehe auch R o t h und v o n A u w e r s, Liebigs Ann. 407, 157 [1915].

⁵⁵⁾ J. Chem. Ind. 34, 685 [1915].

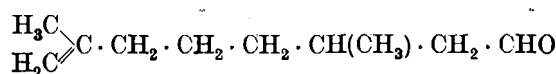
⁵⁶⁾ Liebigs Ann. 410, 222 [1915].

beim schwachen Erwärmen von Camphenhydrochlorid mit Kalkmilch. Aus Camphenhydrochlorid, Bornylchlorid und Isobornylchlorid gewinnt man dasselbe Camphenhydrat, woraus Aschan schließt, daß diese Chloride identisch sind.

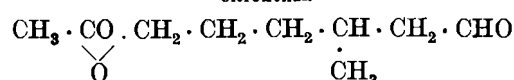
Durch Reduktion von Alkylmenthonen (nach Haller durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf das Reaktionsprodukt von Natriumamid auf Menthon dargestellt) hat Boedtker⁵⁷⁾ eine Reihe von Alkylmenthonen gewonnen und zwar: Methylmenthol, Äthylmenthol, n-Propylmenthol und Isoamylmenthol. Er hat auch die Acetate dieser Körper beschrieben. Es sind alle hochsiedende Körper, die sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren lassen. — Als ein Glykol des Bupleurols ist das 7-Methyl-3-oxy-methyloctan-1-ol (β -Isohexyltetramethylen-glykol) zu betrachten. Longinow⁵⁸⁾ hat es gewonnen durch Reduktion von 6-Methylheptan-1, 3, 3-tricarbonsäure-äthylester mit Hilfe von Natrium und Alkohol. Es bildet beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Oxyd, eine nach Limonen riechende Flüssigkeit. — Majima, Nakamura und Kurosawa⁵⁹⁾ haben in ihren Arbeiten über Japanlack einige Reaktionen beschrieben, deren Kenntnis für unser Spezialgebiet von Interesse ist. Durch Kondensation von Methylvanillin mit Methyl-dodecylketon bildet sich ein Keton, das sich mit Platinschwarz und Wasserstoff zu einem gesättigten Keton hydrieren läßt. Dieses Keton wird mit Zink und Salzsäure zu Isohydrourushiol dimethyläther reduziert, aus dem durch Entmethylierung das Isourushiol (3,4-Dioxy-1-n-pentadecylbenzol) entstand⁶⁰⁾. In ähnlicher Weise wurde aus Methylvanillin und Methylundecylketon 3,4-Dimethoxy-1-n-tetradecylbenzol dargestellt. 1-n-Propyl-2,3-dioxybenzol, eine ähnlich wie das Hydrourushiol gebaute einfache Substanz, wurde erhalten durch Reduktion von o-Eugenol und Entmethylierung des gebildeten Produkts. Beim Erwärmen von o-Eugenol mit Natriumäthylat und Dimethylsulfat bildete sich o-Eugenolmethyläther, der zu 1-n-Propyl-2,3-dimethoxybenzol reduziert wurde. Aus Eugenol erhielt man auf diese Weise 1-n-Propyl-3,4-dioxybenzol und 1-n-Propyl-3,4-dimethoxybenzol (Dihydromethyl-eugenol). — Vom Paeonol haben Asahina und Shirabe⁶¹⁾ das β -Glucosid auf synthetischem Weg gewonnen. Es wird durch Mineralsäuren und Emulsin gespalten und kann aus dem Grunde nicht identisch sein mit dem von Péron in der Wurzel von Paeonia Moutan gefundenen Paeonolglucosid, denn dieses wird von Emulsin nicht angegriffen.

Aldehyde. Über das Citronellal ist in diesem Berichtsjahr viel gearbeitet worden. Wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Struktur der beiden Citronellale hat Harries⁶²⁾ geliefert. Er hat bei der Ozonisierung des Citronellals Körper erhalten, die sich sowohl vom echten Citronellal wie auch vom Rhodinal ableiten. Als Derivate des eigentlichen Citronellals erhielt er ein Peroxyd des Methyloctanals, das durch Erhitzen mit Kalilauge in ein cyclisches Derivat, das Äthanoyl-4-methylcyclohexen-1 überging, das identisch war mit dem von Wallach seinerzeit beschriebenen Tetrahydro-p-acetotoluol. Von Derivaten des Rhodinals erhielt er die schon früher beobachtete p-Methyladipinsäure, ferner deren Halbaldehyd, Acetonperoxyd und eine neue Säure, die 5-Methylcyclopentencarbonsäure. Das Semicarbazon des Citronellals kann durch Umkrystallisieren nicht in einzelne Bestandteile zerlegt werden und erscheint durchaus einheitlich. Dagegen bilden sich bei der Spaltung des Citronellalsemicarbazonozonids zwei Semicarbazone, das Methyloctanonalmonosemicarbazon (vom Citronellal) und das Semicarbazon des Halbaldehyds der γ -Methyladipinsäure (vom Rhodinal). Es ist hiernach nicht ausgeschlossen, daß das Ozon eine umlagernde Wirkung

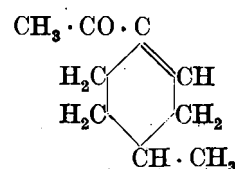
auf die Doppelbindung ausübt, oder aber das Citronellalsemicarbazon ist ein Gemisch. Eine neue Reaktion bei der Spaltung der Ozonide besteht in der Bildung von Acetol als Umsetzungsprodukt des Citronellalozoneids und des Citronellozoneids. — Bei der Autoxydation des Citronellals im Licht hat Sernagiotto⁶³⁾ einerseits Isomerisationsprodukte, wie Isopulegol und Oxydationsprodukte der Isomerisationsprodukte erhalten, wie Menthon, andererseits entstehen wahre Oxydationsprodukte, wie Dioxycitronellsäure, Aceton und β -Methyladipinsäure. Auch hatte sich



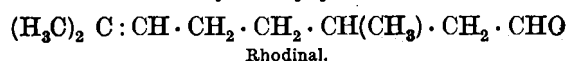
Citronellal.



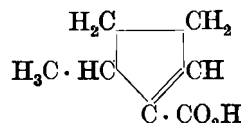
Methyloctanonalperoxyd.



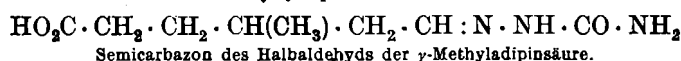
Äthanoyl-4-methylcyclohexen-1.



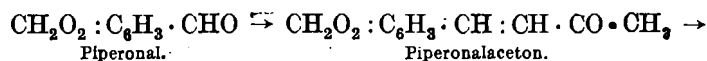
Rhodinal.



5-Methylcyclopentencarbonsäure.

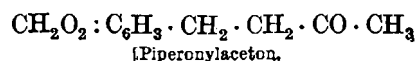
Semicarbazon des Halbaldehyds der γ -Methyladipinsäure.

β -Methylhexylsäure gebildet. — Interessant ist die Reduktion des d-Citronellals auf phytochemischem Weg durch Behandlung mit Unterhefe in Rohrzuckerlösung, die Mayer und Neuberger⁶⁴⁾ beschrieben haben. Das Citronellol entsteht dabei in einer Ausbeute von über 50%. Vielleicht spielen derartige Reaktionen auch bei der Bildung von ätherischen Ölen in der Pflanze eine Rolle. — Vor vielen Jahren (1890) hatte Dodge die sog. Citronellalphosphorsäure beschrieben. Schon 1906 hat Semmler die Vermutung ausgesprochen, daß dieser Körper kein Citronellalderivat ist. Dodge⁶⁵⁾ scheint jetzt derselben Ansicht zu sein; er nennt die Verbindung Isopulegolphosphinsäure. Daß hier wirklich ein Isopulegolderivat vorliegt, schließt er u. a. daraus, daß sie bei der vorsichtigen trocknen Destillation Isopulegol entwickelt. Man wird aber noch weitere Untersuchungen abwarten müssen, vorläufig ist die Struktur noch nicht sicher begründet. Vielleicht kann die Verbindung zum Nachweis des Citronellals dienen; es gelang Dodge aber nicht, mit ihrer Hilfe den Aldehyd im Citronenöl nachzuweisen, woraus er schließt, daß der Citronellalgehalt dieses Öls jedenfalls sehr unbedeutend ist. — Das bisher unbekannte Piperonylacetone haben Kaufmann und Radosevič⁶⁶⁾ durch Reduktion von Piperonal-



Piperonal.

Piperonalacetone.



Piperonylacetone.

acetone mit Palladium und Wasserstoff dargestellt. Es besitzt einen charakteristischen, angenehmen Blumengeruch. — Seinerzeit haben Semmler und Bartelt⁶⁷⁾ durch Oxydation des Saffrols mit Ozon einen festen Aldehyd erhalten, den sie als Homopiperonal ansprachen. Aus den

⁵⁷⁾ Bll. Soc. Chim. IV, 18, 360 [1915]; Angew. Chem. 29, 192 [1916].

⁵⁸⁾ J. Chem. Soc. 108, I, 936 [1915].

⁵⁹⁾ Ber. 48, 1597 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 91 [1916].

⁶⁰⁾ Das Urushiol ist der Hauptbestandteil des Japanlacks, sein Bau ist noch nicht völlig aufgeklärt. Das Hydrourushiol ist ein 1-n-Pentadecyl-2,3-dioxybenzol.

⁶¹⁾ J. Chem. Soc. 110, I, 412 [1916].

⁶²⁾ Liebigs Ann. 410, 1 [1915].

⁶³⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 468.

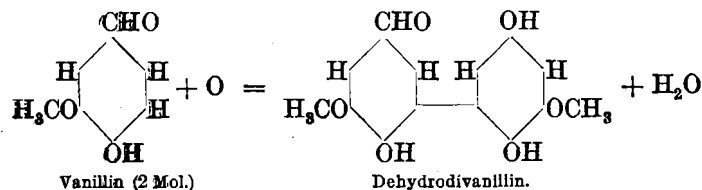
⁶⁴⁾ Biochem. Z. 71, 174 [1915].

⁶⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 37, 2756 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 192 [1916].

⁶⁶⁾ Ber. 49, 675 [1916].

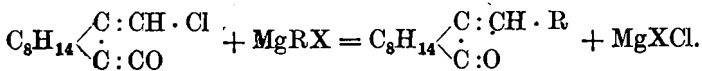
⁶⁷⁾ Angew. Chem. 21, 2333 [1908].

Resultaten der von Harries und Adams⁶⁸⁾ angestellten Versuche geht ohne Zweifel hervor, daß in dem von Semmler und Bartelt beschriebenen Körper nicht Homopiperonal vorliegt, sondern vermutlich ein Polymeres. Sie erhielten bei der Reduktion des Saffrolonids das wahre Homopiperonal als Flüssigkeit von ganz anderen Eigenschaften. — Elbs und Lerch⁶⁹⁾ haben das Vanillin mit Persulfaten behandelt und dabei statt der erwarteten Hydroxylierung des Benzolkerns eine Oxydation zu Dehydrodivanillin beobachtet. Für das Dehydrodivanillin, das zuerst 1855 von Tiemann durch Oxydation von Vanillin mit Ferrichlorid erhalten war, haben sie den Beweis erbracht, daß sich die Diphenylbindung in Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindet. Merkwürdigerweise ist die Ausbeute an Dehydrodivanillin in hohem Maße von der Natur des angewandten Persulfats abhängig. Während das Natriumsalz eine fast quantitative Ausbeute an Vanillin liefert, erhält man mit dem Kaliumsalz 60–70 und mit dem Ammoniumsalz nur 50% der berechneten Menge. Anisaldehyd bildet bei der Oxydation mit Persulfat Anissäure. —

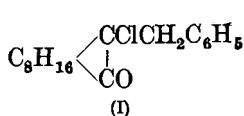


Über Derivate des o-Vanillins berichten Rupp und Linck⁷⁰⁾ sowie Mosimann und Tambor⁷¹⁾.

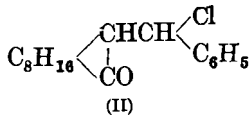
Ketone. Zur Untersuchung des Einflusses der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen haben Rupe und Iselin⁷²⁾ durch Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumbromiden auf Methylenampherchlorid zahlreiche Homologe des Methylenamphers dargestellt.



gestellt. Die Konstitution einiger dieser Körper wurde durch Abbau mit Hilfe von Ozon ermittelt. Andere wurden reduziert, wobei sich eine bedeutende Erniedrigung des optischen Drehungsvermögens bemerkbar machte. In diesem Fall ist es aber nicht statthaft, den Rückgang des Drehungsvermögens durch das Verschwinden der Äthylenbindung zu erklären, denn es muß noch berücksichtigt werden, daß bei dieser Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Einige dieser Derivate hatte schon früher Haller dargestellt. — Aus d- und l-Menthon hat Zajcev⁷³⁾ durch Umsetzung mit Zink und Allyljodid den Alkohol 3-Allylmenthanol gewonnen. Durch Überführung in das Chlorid und Behandlung des Chlorids mit Silber- oder Nickelcarbonat erhielt er 3-Allyl- Δ^3 -menthen. Er erblickt in den Resultaten seiner Untersuchungen eine Bestätigung der Ansicht Beckmanns, nach der d- und l-Menthon keine optischen Antipoden wären. — Boedtker⁷⁴⁾ hat das von Wallach aus Menthon durch Kondensation mit Benzalchlorid erhaltene und von Martine als Benzalchlormenthon betrachtete Produkt näher untersucht und als Menthophenylchlormethan erkannt. Er beschreibt ferner noch ein



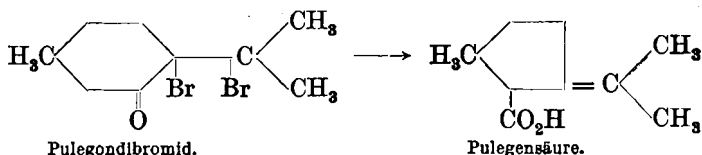
Benzalchlormenthon nach Martine.



Menthophenylchlormethan.

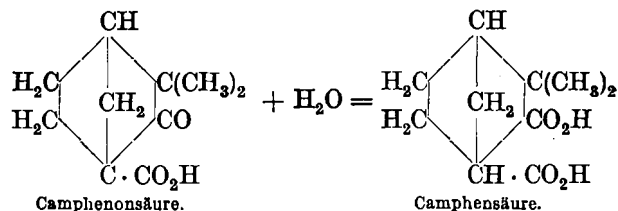
isomeres Benzalmenthon, das α -Benzalmenthon, das er aus einem chlorhaltigen Öl gewonnen hat, das bei der Kondensation von Menthon mit Benzaldehyd in Gegenwart von

Salzsäure als Nebenprodukt entstanden war. Auch hat er eine größere Arbeit über die verschiedenen Benzalmenthone veröffentlicht⁷⁵⁾. — Nach Nemetkin und Chochrjakova⁷⁶⁾ ist das Oxyfenchon, das Konowalow seinerzeit durch Reduktion von Nitrofenchon gewonnen hat, in Wirklichkeit ein Diketon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, für das sie zwei, offenbar noch nicht sicher begründete Formeln aufgestellt haben. — Den von ihm vor vielen Jahren beobachteten interessanten Übergang Pulegon dibromid \rightarrow Pulegensäure, wobei aus einem Sechsringderivat ein solches mit einem Fünfring entsteht, hat Wallach⁷⁷⁾ auch auf Cyclohexanderivate angewandt. Er hat im Verlauf seiner ausgedehnten systematischen Untersuchung gefunden, daß die Reaktion zwischen zweifach gebromten Cyclohexanonen und Alkali ganz wesentlich durch die Stellung der Bromatome im Molekül beeinflusst wird; wenn man nur von Dibromketonen mit geeigneter Stellung der Bromatome ausgeht, kann man ziemlich beliebige Sechsringketone in Fünfringverbindungen abwandeln. Beispielsweise geht Cyclohexanon über das Dibromid und eine Oxyacbonsäure in Cyclopentanon über.

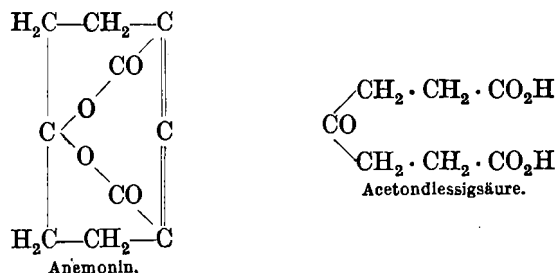


Aus Menthon entsteht Dihydrocampherphoron, aus Tetrahydrocarvon (Carvomenthon) Dihydrocampherphoron usw. Die Abwandlung von Cyclohexanon in Cyclopentanon verläuft so leicht, daß man sie ganz gut zu einem Vorlesungsversuch ausgestalten kann! — Sernagiotto⁷⁸⁾ teilt mit, daß die Autoxydation des Pulegons unter der Einwirkung des Lichts genau so verläuft, wie die Oxydation mit Kaliumpermanganat, nämlich unter Bildung von Aceton und β -Methylglutarsäure. Außerdem entsteht dabei noch ein ungesättigtes Ketolaceton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, das mit Chromsäuremischung Aceton und β -Methylglutarsäure liefert.

Säuren, Lactone und Basen. Bei der trocknen Destillation der Camphensäure hat Aschan⁷⁹⁾ ein Gemenge von zwei Säuren erhalten, einer flüssigen einbasischen Säure $\text{C}_9\text{H}_{13} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die er Camphenlaunolsäure, und einer festen Säure $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die er Camphenonsäure nennt.



Diese Säure entsteht aus der Camphenonsäure durch Wasserabspaltung; sie ist außerordentlich beständig gegenüber Oxydationsmittel und siedet unzersetzt bei 310–312° unter gewöhnlichem Druck. Auch die aktiven Formen dieser Säuren sind von Aschan beschrieben worden. — Für



das Anemonin, den flüchtigen Bestandteil mancher Anemonenarten, nimmt Asahina⁸⁰⁾ die Formel eines

⁶⁸⁾ Ber. 49, 1029 [1916].

⁶⁹⁾ J. prakt. Chem. II, 93, 1 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 283 [1916].

⁷⁰⁾ Ar. d. Pharmacie 253, 33 [1915].

⁷¹⁾ Ber. 49, 1261 [1916].

⁷²⁾ Ber. 49, 25 [1916].

⁷³⁾ J. Chem. Soc. 110, I, 267 [1916].

⁷⁴⁾ Bll. Soc. Chim. [4], 17, 374 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 192 [1916].

⁷⁵⁾ J. Pharm. Chim. VII, 17, 374 [1915].

⁷⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 380 [1916].

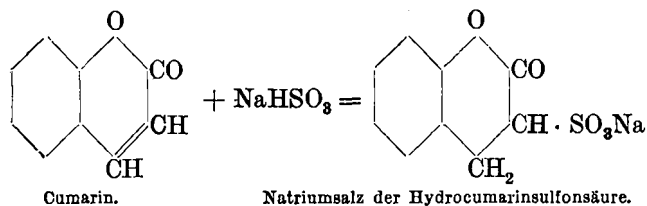
⁷⁷⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Sitzung v. 17./7. 1915.

⁷⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1916, I, 1147.

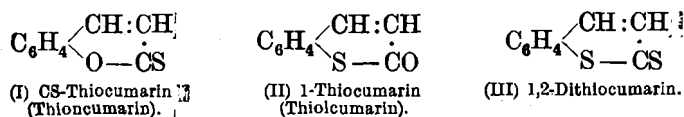
⁷⁹⁾ Liebigs Ann. 410, 240 [1915].

⁸⁰⁾ J. Pharm. Chim. VII, 12, 293 [1915]; Ar. d. Pharmacie 253, 590 [1915].

Dilactons einer Cyclooctanondiencarbonsäure an. Als Oxydationsprodukt des Kalisalzes der Anemonsäure hat er Acetondiessigsäure gefunden. — Vom pflanzenchemischen Standpunkt von Interesse ist das von Brandt⁸¹⁾ nachgewiesene Vorkommen des Bergapten in den Früchten der Gartenraute. Ferner hat er das verwandte Xanthotoxin in den Früchten von *Ruta chalepensis* gefunden. Bergapten war als Bestandteil des Bergamottöls und der Fruchtschalen von *Fagara xanthoxyloides* bekannt; letztere enthalten auch Xanthotoxin. Vermutlich kommen Bergapten und Xanthotoxin auch noch in anderen Rutaceen vor. — Dodge⁸²⁾



hat beobachtet, daß sich Cumarin mit Natriumbisulfidlösung zu einem Derivat der Hydrocumarinsulfonsäure verbindet, aus dem es sich durch Behandlung mit Alkalien oder durch vorsichtiges Erhitzen wiedergewinnen läßt. Auch das Limettin (Citropten), ein Dimethoxycumarin, verbindet sich mit Natriumbisulfid. — Das Dithiocumarin, das Simonis und Elias⁸³⁾ aus 1-Thiocumarin durch vorsichtiges Erhitzen mit Phosphorpentasulfid dargestellt haben, bildet eine weinrote Krystallmasse von unangenehmem Geruch. Mit Quecksilber- und Goldchlorid liefert es wohldefinierte Doppelsalze, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon. Die zwei anderen geschwefelten Homologen des Cumarins waren



schon bekannt. — Vor vielen Jahren hat Goldschmidt Carvylamin in schlechter Ausbeute erhalten; es war bis jetzt noch wenig untersucht worden, sogar die Konstanten waren noch nicht bekannt. Harries und Morrell⁸⁴⁾ haben jetzt die Base in guter Ausbeute durch Reduktion von Carvonoxim mit Zinkstaub in Eisessig-Alkohol gewonnen und ihre Konstanten, sowie das Chlorhydrat und Benzoylderivat beschrieben. Auch das Dihydrocarvylamin ist von Harries, und zwar in Gemeinschaft mit Smith untersucht worden.

Bekannte Öle. Die hochsiedenden Bestandteile des japanischen Calmusöls haben Asahina und Imai⁸⁵⁾ mit Grignardchem Reagens behandelt und hierdurch das in dem Öl vorhandene Methyleugenol in Eugenol übergeführt, das sich leicht entfernen läßt. Auf diese Weise, nach Entfernung des störenden Methyleugenols, wurde aus dem Öl ein tricyclisches Sesquiterpen isoliert. Das Verfahren verdient Nachprüfung bei der Untersuchung von Ölen, die Methyleugenol enthalten, es bleibt aber zu berücksichtigen, daß das Reagens Umlagerungen verursachen kann. — Im Cassiaöl haben Dodge und Sherndal⁸⁶⁾ einige meist neue Bestandteile gefunden, denen sie Bedeutung für den Geruch des Öls zuschreiben. Es sind dies Salicylaldehyd, Cumarin, Zimtsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und eine noch nicht identifizierte, vermutlich einbasische Säure. Die Menge dieser Bestandteile beträgt im ganzen 0,5% des Öls. — Das Öl von *Cymbopogon sennae-rensensis* hat Roberts⁸⁷⁾ untersucht. Es enthält Ter-

pene (d-Limonen und vermutlich auch Pinen), Ketone (hauptsächlich Δ^1 -Menthenon), einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, einen rosenartig riechenden Alkohol, Phenole, verschiedene Fettsäuren und Sesquiterpene. Roberts beschreibt als Oxydationsprodukte des Menthens eine Säure vom F. 126–127° und Diosphenol. — Semmler und Futung Liao⁸⁸⁾ haben sich mit einem festen Bestandteil aus dem Manilla-Elementöl beschäftigt; sie nennen ihn Elemol und haben in ihm einen monocyclischen, doppelt ungesättigten Sesquiterpenalkohol erkannt. Derartige Alkohole waren bis jetzt noch nicht als Naturprodukt bekannt. Durch Wasserabspaltung liefert Elemol das Sesquiterpen Element, das durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in Hexahydroelement übergeht. — Ein noch unbekanntes Phenol aus den Ölen von *Eucalyptus linearis* und *Risdonia* nennt Smith⁸⁹⁾ Tasmanol. Im Öl von *Eucalyptus Perriniana* fand er n-Butylbutyrat. — Brooks⁹⁰⁾ beschreibt einen neuen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ aus dem Ingweröl, der den milden charakteristischen Geruch des Öls besitzt. Bei der Behandlung mit Kaliumbisulfat spaltet er Wasser ab unter Bildung von Zingiberen oder Isozingiberen, mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Eisessig liefert er Isozingiberendihydrochlorid oder -dihydrobromid. — Im Lavandöl hat Elze⁹¹⁾ vor einigen Jahren Thymol nachgewiesen. Schimmel & Co.⁹²⁾ haben seine Beobachtung nicht bestätigen können; sie untersuchten ein von ihnen aus in Miltitz gewachsenem Lavendel destilliertes Öl und fanden dieses thymolfrei. Sie vermuten, daß Elze ein Öl in Händen gehabt hat, das aus verunreinigtem Kraut destilliert war. — Das Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Libocedrus decurrens* enthält nach Schorger⁹³⁾ Furfural, 1- α -Pinen, d-Sylvestren, d-Limonen, Dipenten, Bornylacetat, Borneol und ein unbekanntes Sesquiterpen, das er Libocedren nennt. Das Rindenöl hat eine andere Zusammensetzung und besteht aus 1- α -Pinen (Hauptbestandteil), Dipenten, Borneol und Bornylacetat. — Guyot⁹⁴⁾ hat festgestellt, daß die häufig beobachtete Grünfärbung des Orangenblütenwassers und anderer destillierter Wasser und Lösungen auf der Wirkung einer aeroben Mikrobe beruht; Oxydationsmittel und Sauerstoff begünstigen die Entwicklung der grünen Färbung, während Reduktionsmittel sie abschwächen oder zum Verschwinden bringen. Zink wirkt als Reduktionsmittel, daher tritt in Zinkgefäßen die Grünfärbung des Orangenblütenwassers nicht auf. Eine Abnahme des Geruchs hat die Grünfärbung nicht im Gefolge, vielmehr ist beim Orangenblütenwasser die gegenteilige Wirkung zu beobachten. Kirschlorbeerwasser zeigt die Grünfärbung niemals. — Im japanischen Pfefferöl (von *Xanthoxylum piperitum*) hat Duruttis⁹⁵⁾ 90% Terpene (Dipenten und d-Limonen), freie Palmitinsäure, gebundene Essigsäure, Cuminaldehyd und verestertes Geraniol nachgewiesen. — Uchida⁹⁶⁾ beschreibt dieses Öl als eine nach Citronellal riechende Flüssigkeit. — Das flüchtige Öl aus Dalmatiner Pyrethrum-Blüten (Insektenpulver) ist von Siedler⁹⁷⁾ untersucht worden. Es enthält ein Paraffin vom F. 54–56°, Palmitinsäure (?) und ein Phenol; auf Insekten wirkt das Öl nicht tödend ein. — Für das Alkaloid des Schwarzkümmelöls beschreiben Kaufmann und Rothlin⁹⁸⁾ eine neue Synthese. Sie gehen vom Methoxychinolin aus, das mit Dimethylsulfat ein Additionsprodukt gibt, das, mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung kalt oxydiert,

⁸⁸⁾ Ber. 49, 794 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

⁸⁹⁾ J. Chem. Soc. 107, I, 978 [1915].

⁹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 38, 430 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

⁹¹⁾ Angew. Chem. 23, 2347 [1910].

⁹²⁾ Ber. Schimmel Oktober 1915, 27; Angew. Chem. 29, II, 43 [1916].

⁹³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 8, 24 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

⁹⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1916, II, 74.

⁹⁵⁾ Arb. pharm. Inst. Univ. Berlin 11, 90 [1914].

⁹⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 274 [1916].

⁹⁷⁾ Ber. d. pharm. Ges. 25, 297 [1916].

⁹⁸⁾ Ber. 49, 578 [1916].

⁸¹⁾ Arb. pharm. Inst. Univ. Berlin 11, 91 [1914].

⁸²⁾ J. Am. Chem. Soc. 38, 446 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 283 [1916].

⁸³⁾ Ber. 49, 763 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

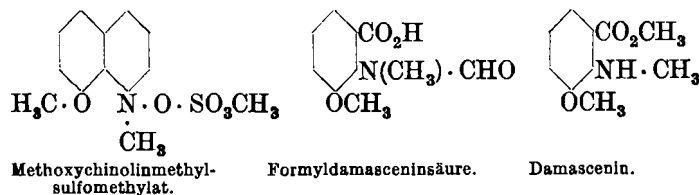
⁸⁴⁾ Liebigs Ann. 410, 77 [1915].

⁸⁵⁾ J. Pharm. Chim. VII, 11, 299 [1915].

⁸⁶⁾ J. Ind. Eng. Chem. 7, 1055 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 192 [1916].

⁸⁷⁾ J. Chem. Soc. 107, 1465 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 192 [1916].

zu Formyldamasceninsäure führt. Beim Kochen mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht aus der Säure unter gleichzeitiger Abspaltung der Formylgruppe und Veresterung des Carboxyls das Damascenin. — Siwolobow⁹⁹) hat in dem flüchtigen Produkt, das er durch Destillation des Krauts des Stechapfels mit Wasserdampf erhalten hat, folgende Bestandteile aufgefunden: Methylalkohol, Äthylalkohol, Trimethylcarbinol(?), Acetaldehyd, Formaldehyd(?), Propionaldehyd(?), Isobutylaldehyd(?), Aceton, hochsiedende Aldehyde und Ketone, Formiate und Acetate. —



Bei der Untersuchung des Storaxbalsams hat Henze¹⁰⁰) die unerwartete Beobachtung gemacht, daß das Storaxharz zum größten Teil aus Pimar- und Abietinsäure besteht, Säuren, die bisher nur als Bestandteile von Nadelbäumen bekannt waren. Allerdings handelt es sich in beiden Fällen um pathologische Produkte, das Umwallungsharz der Coniferen, ein physiologisches Sekret, hat eine ganz andere Zusammensetzung als die Terpentine. — Adams¹⁰¹) hat die Holzterpentinöle, die durch vorsichtige Destillation aus dem Holz der amerikanischen Kiefern *Pinus ponderosa*, *P. jeffreyi* und *P. monophylla* entstehen, untersucht und gefunden, daß sie dieselben Bestandteile enthalten, wie die Terpentinöle dieser Kiefern¹⁰²), und aus diesem Grunde gewissermaßen als Ersatz für die Terpentinöle dienen können. — Aschan¹⁰³) berichtet über ein neues Terpen aus finnischem Terpentin. Es ist rechtsdrehend und scheint mit Pinen verwandt zu sein. Bei der Oxydation mit Permanganat bildet es keine Nopinsäure.

Neue Öle. Das *Boswellia*-Terpentinöl¹⁰⁴) (von *Boswellia serrata* Roxb.) besteht in der Hauptsache aus d-Pinen und enthält auch Limonen oder Dipenten. Es besitzt gut trocknende Eigenschaften und soll technisch verwertet werden können. — Das Elemiharz des auf Mauritius vorkommenden *Canarium Colophana* enthält 16,6% strohgelbes, citronenartig riechendes Öl¹⁰⁵). — Aus den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* hat Siedler¹⁰⁶) ein ätherisches Öl gewonnen. — Shenosaki¹⁰⁷) beschreibt das Öl des in Japan heimischen *Cinnamomum pedunculatum*. Von Bestandteilen wurden nachgewiesen: Cineol, Eugenol und Safrol (Hauptbestandteil). — Aus dem Öl der Früchte von *Evodia rutaecarpa* haben Asahina und Kashiwuki¹⁰⁸) ein neues Terpen isoliert, das sie Evoden¹⁰⁹) nennen, und das mit Myrcen verwandt zu sein scheint. Die Früchte dieser *Evodia* enthalten eine krystallinische Substanz, die beim Erhitzen u. a. Methylanthranilsäure liefert. — Das Öl aus Hinokiholz (von *Chamaecyparis obtusa*) besteht nach Uchida¹¹⁰) zum größten Teil aus d- α -Pinen; es enthält auch noch Cadinen.

⁹⁹) Chem. Zentralbl. 1916, II, 227.

¹⁰⁰) Ber. 49, 1622 [1916].

¹⁰¹) J. Ind. Eng. Chem. 7, 957 [1915]; Angew. Chem. 29, 192 [1916].

¹⁰²) Angew. Chem. 27, II, 182, 191 [1914].

¹⁰³) Chem.-Ztg. 40, 235 [1916].

¹⁰⁴) Bll. Imp. Inst. 13, 351 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 241 [1916].

¹⁰⁵) Bll. Imp. Inst. 13, 374 [1915].

¹⁰⁶) Ber. pharm. Ges. 25, 297 [1915].

¹⁰⁷) Perfum. Record 7, 64 [1916].

¹⁰⁸) Apotheker-Ztg. 31, 115 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 282 [1916].

¹⁰⁹) Diese Bezeichnung ist unzulässig, denn schon 1911 haben Semmler und Schoßberger ein Sesquiterpen, das sie aus dem Öl von *Evodia Aubertia* isoliert hatten, Evoden genannt. Vgl. Angew. Chem. 25, 234 [1912].

¹¹⁰) J. Am. Chem. Soc. 38, 699 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

Die argentinische Minze (*Bystropogon mollis*) liefert ein Öl, das Doering¹¹¹) als mentholfrei befunden hat, und das Furfurol enthält. — Die Blätter des Sugibaums liefern ein Öl, in dem Uchida¹¹²) folgende Bestandteile nachgewiesen hat: d- α -Pinen, Dipenten, einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Cadinen, ein doppelt ungesättigtes Sesquiterpen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, einen Sesquiterpenalkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, ein neues Diterpen $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (α -Cryptomeren), ein Lacton $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und Caprylsäure. Das α -Cryptomeren geht durch Behandlung mit Salzsäuregas in das isomere β -Cryptomeren über. — Shinosaki¹¹³) beschreibt das Öl aus den reifen, halb-reifen und unreifen Blättern der im südlichen Japan einheimischen Rutacee *Xanthoxylum ailanthoides*. Es enthält Methyl-n-nonylketon, Terpene und Phenole. Auch beschreibt er das Yamakoshoblätteröl, dessen botanische Herkunft unbekannt ist. Es enthält etwa 50% Cineol. [A. 130.]

Neue Apparatformen für die chemische Laboratoriumspraxis.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Schluß von S. 352.)

II. Mischapparat für MilCHFettbestimmungen und andere Zwecke. (Fig. 6.)

Der Apparat entstand mit dem Wunsche, denselben zur bequemen Lösung der Eiweißkörper der Milch in Schwefelsäure zu benutzen und dabei mit Sicherheit eine gute Untermengung des Fettlösungsmittels, z. B. Amylalkohol, zu bewirken. In der zweiteiligen Hülse *a* liegt der Glaskörper nach Gerber, der die Milch und die Reagenzien aufnehmen soll. Die Hülse ist so konstruiert, daß jederzeit die Beobachtung des Glaskörperinhalts geschehen kann. An der

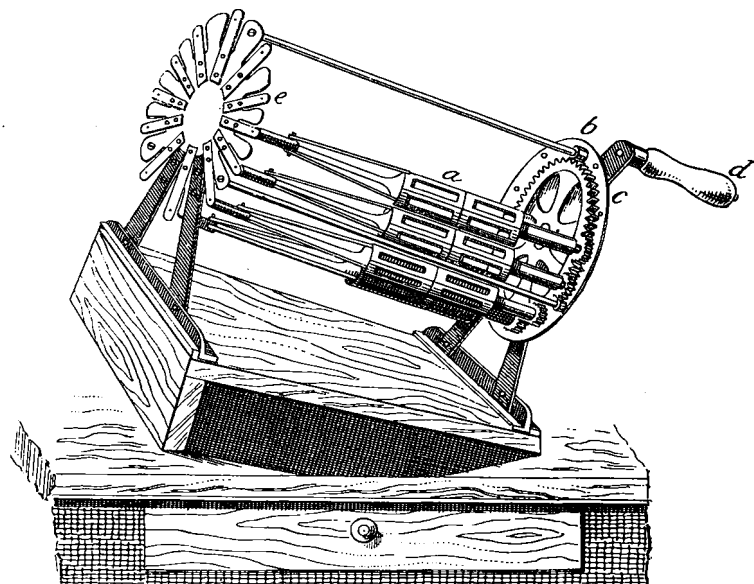


Fig. 6.

feststehenden Scheibe *b* befindet sich das Zahnrad *c*, das mittels Kurbel in Bewegung gesetzt wird. In das große Zahnrad greifen kleinere Zahnräder ein; diese letzteren umfassen die Hülse *a* an der einen Seite, während eine Federvorrichtung *e* die entgegengesetzte Seite dieser Hülse *a* mittels Stiften in der Weise berührt, daß die Hülse beweglich bleibt. Bei der Umdrehung des großen Zahnrades treten auch die kleinen Zahnräder in Bewegung, beide als Kammräder, und durch diese Bewegung wird auch die Hülse *a*, ebenfalls der Glaskörper mit Inhalt, in rotierende Bewegung gebracht.

¹¹¹) J. Chem. Soc. 106, I, 1172 [1914].

¹¹²) J. Am. Chem. Soc. 38, 687 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 325 [1916].

¹¹³) J. Soc. Chem. Ind. 34, 1270 [1915].