

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 225–228

Aufsatzteil

25. September 1917

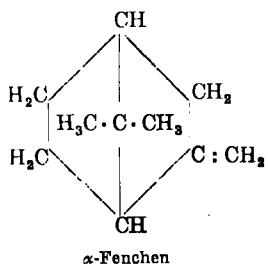
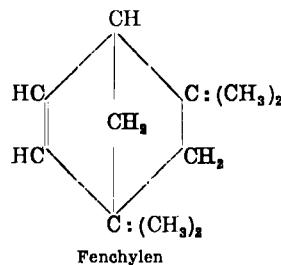
Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der ätherischen Öle und Riechstoffe.

(August 1916 bis August 1917.)

Von A. RECLAIRE.

(Fortsetzung und Schluß von S. 224.)

Kohlenwasserstoffe. Durch eine Totalsynthese des α -Fenchens haben Komppa und Roschier⁶⁵⁾ die Richtigkeit der von Wallach vor längerer Zeit aufgestellten Fenchensformel bestätigen können. Sie erhielten bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf rac.- α -Fenchocamphor einen Alkohol, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser abspaltete unter Bildung von rac.- α -Fenchens, das zuerst infolge der Identität der Eigenschaften für Isopinen gehalten wurde. Die Einwirkung von Ozon auf das synthetische Terpen erbrachte den Konstitutionsbeweis, da hierbei rac.- α -Fenchocamphor neben einer einbasischen Säure, der rac.- α -Fenchylansäure erhalten wird. Es geht aus dem Referat nicht hervor, ob die Bezeichnung Isopinen für den von Aschan beschriebenen Kohlenwasserstoff aus der Literatur zu streichen ist. Da die beiden Kohlenwasserstoffe dieselben Eigenschaften besitzen und dieselben Derivate liefern, müßten sie auch identisch sein. Das von Zelinsky aus Pinen durch Behandlung mit Palladiumschwarz und Wasserstoff erhaltenen Isopinen ist ein ganz anderer Körper. — Zwei neue Kohlenwasserstoffe sind durch Anwendung von Tschugaeff's Xanthogenatmethode dargestellt worden. Einerseits haben Nametkin und Rushençeva⁶⁶⁾

 α -Fenchene

Fenchylene

durch Erhitzen von Methylisofenchylxanthogenat auf 230° das neue Terpen Fenchylene erhalten, eine bei 139–140° siedende Flüssigkeit. Es ist charakterisiert durch ein festes Nitrosochlorid, addiert energisch Brom und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung cis-Fenchocamphersäure. Andererseits hat Qvist⁶⁷⁾ durch Anwendung der Xanthogenatmethode auf Isofenchylalkohol einen neuen Kohlenwasserstoff dargestellt, den er Isofenchylene nennt. Über die Eigenschaften und Derivate dieses Körpers sind noch keine Angaben veröffentlicht worden. Dasselbe Verf. diente auch zur Darstellung von d, l-Fenchens. — Nach Angaben in der Literatur soll das sog. Pinenchlorhydrat, das aus Rechts-Terpentinöl dargestellt wird, inaktiv sein, während das aus Links-Terpentinöl erhaltene Monochlorhydrat linksdrehend ist. Dieses trifft nach Tsalakatos und Papacostantinou⁶⁸⁾ nicht zu; sie haben gefunden, daß aus d- α -Pinen aus griechischem Terpentinöl ein stark rechtsdrehendes Pinenchlorhydrat gewonnen werden kann, das $(\alpha)_D + 33,19^\circ$ zeigt. Auch das Bromhydrat ist rechtsdrehend. Durch Umsetzung von d-Pinenchlorhydrat mit Natriumphenolat bildet sich das bisher noch nicht in reinem Zustand bekannte d-Camphen: $(\alpha)_D + 84,05^\circ$. — Durch Kochen von Pinen in Eisessig mit Phosphorsäure hat Prins⁶⁹⁾ in guter Ausbeute Limonen erhalten. Leider hat er keine Derivate dieses Kohlenwasserstoffes dargestellt und nur dessen Siedepunkt und Drehung angegeben, womit aber kein exakter Beweis dafür gebracht ist, daß bei der interessanten Reaktion tatsächlich Limonen

⁶⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1917, I, 751.⁶⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. 36, 304 [1917].⁶⁷⁾ Chem.-Ztg. 41, 347 [1917].⁶⁸⁾ J. Pharm. Chim. VII, 14, 97 [1916].⁶⁹⁾ Chem. Weekbl. 13, 1264 [1916].

entstanden ist. — In Übereinstimmung mit einer 1914 von Meerwein ausgesprochenen Vermutung haben Komppa und Hintikka⁷⁰⁾ gefunden, daß das von ihnen schon früher aus Camphenylchlorid dargestellte Camphenilen kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist, von denen das Hauptprodukt mit dem natürlichen Santen identisch ist; ein niedriger siedender Anteil wird von ihnen Camphenilen genannt. Das Isocamphenil ist identisch mit Santenol und das Isocamphenil mit Santenon. Auch der aus Camphenil durch Erhitzen mit Natriumbisulfat dargestellte Kohlenwasserstoff ist gleichfalls ein Gemisch und enthält Santen.

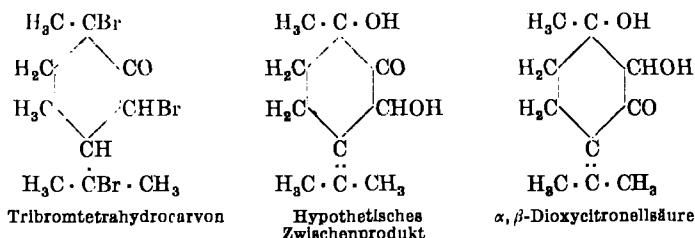
Alkohole und Phenoläther. Fischer und Bergmann⁷¹⁾ ist es gelungen, das α -Glucosid des 1-Menthols auf einfache Weise darzustellen. Bisher waren von Terpenalkoholen nur β -Glucoside bekannt. Es entstehen bei der Einwirkung von Acetobromglucose auf Menthol bei Gegenwart von Chinolin neben den Tetracetylverbindungen auch die Triacetylverbindungen und vielleicht auch Di- und Monoacetylverbindungen. Dadurch wird die Ausbeute sehr verringert; durch Reacetylierung aber mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid wird der Schaden wieder ausgeglichen. Die vereinfachte Darstellung des α -Mentholglucosids beruht auf seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, die Zwischenprodukte werden nicht isoliert; die Beschreibung der Methode würde zu weit führen. α - und β -Mentholglucosid zeigen das charakteristische Verhalten der beiden Klassen gegen α - und β -Glucosidase. Auch in der Hydrolysebarkeit gegen verdünnte Salzsäure besteht ein Unterschied im selben Sinne wie beim α - und β -Mentholglucosid, nur ist er quantitativ viel geringer. — Polini und Rebora⁷²⁾ haben versucht, Sabinol in seine optischen Isomeren zu trennen; sie stellten das bisher noch unbekannte saure Phthalat dar und regenerierten aus diesem das Sabinol. Die Untersuchung zeigte, daß in Sabinol keine anderen isomeren Sabinole vorhanden sind, obgleich von diesem Alkohol mit seinen drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen acht verschiedene optisch-aktive Isomere vorauszusehen sind. — Die Polymerisation des Anethols haben Puxeddu und Seaffidi⁷³⁾ studiert. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, von Jod in Aceton und von Eisenchlorid in Äther haben sie in allen Fällen eine amorphe, zuweilen krystallinische Masse vom F. 205–210°, das Anisoin erhalten. Bei der Einwirkung von sublimiertem Eisenchlorid auf eine Lösung von Anethol in Äther entsteht neben Anisoin ein neues polymeres Anethol. Isosafrol bildet bei der Einwirkung von Eisenchlorid das schon früher beschriebene polymere Isosafrol, ein Dimeres von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_4$.

Aldehyde. Durch Kochen von p-Aminoacetaldehyd, Alkohol, Brenztraubensäure und Anisaldehyd entsteht die 2,4'-Methoxyphenyl-6-acetylaminochinolin-4-carbonsäure, die bei der Verseifung 2,4-Methoxyphenyl-6-aminochinolin-4-carbonsäure liefert, eine als Chinolinderivat therapeutisch wichtige Säure⁷⁴⁾. — Ein Verf. zur Darstellung von Protocatechualdehyd ist gleichfalls durch Patent geschützt. Das aus Piperonal erhältliche Piperonal-derivat wird der Einwirkung von Chlor unterworfen und das entstandene Dichlorpiperonal diacetat durch Wasser zersetzt. Bei dieser Arbeitsweise bewirkt das Chlor ausschließlich den Ersatz der beiden Methylenwasserstoffatome, ohne daß eine Kernchlorierung oder Bildung von Chloressigsäurederivaten stattfindet⁷⁵⁾.

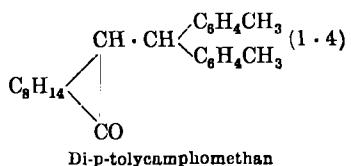
Ketone. Seine früheren Untersuchungen über die Umwandlung des Dibromtetrahydrocarbons in Bucocampher hat Cusmano⁷⁶⁾ fortgesetzt. Seinerzeit war dabei die Existenz von zwei ungesättigten Zwischenverbindungen angenommen worden, die

⁷⁰⁾ Bll. Soc. Chim. [4] 21, 13 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 191 [1917].⁷¹⁾ Ber. 50, 711 [1917].⁷²⁾ Chem. Zentralbl. 1917, I, 752.⁷³⁾ Chem. Zentralbl. 1916, II, 1146.⁷⁴⁾ D. R. P. 294 159; Angew. Chem. 29, II, 450 [1916].⁷⁵⁾ D. R. P. 295 337; Zus. zu 278 778; Angew. Chem. 27, II, 668 [1914]; 29, II, 539 [1916].⁷⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1916, I, 1147.

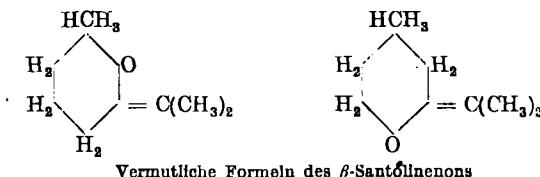
durch wechselseitige Reduktion und Oxydation zwischen Doppelbindung und sekundärem Carbinol in ein mit dem Buccocampher tautomeres Keton übergehen sollten. Cusmano hat jetzt versucht, von Tribromtetrahydrocarvon ausgehend, derartige ungesättigte Carbinole zu erhalten, was ihm aber nicht gelungen ist. Es entstand bei der Einwirkung von Alkali eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$, die α, β -Dioxycitronellsäure, die durch Oxydation mit Bleioxyd oder durch Erhitzen ihres Natriumsalzes im Methylheptenon übergeht. Durch Reduktion liefert sie α, β -Dioxyhydrocitronellsäure, deren



Natriumsalz beim Erhitzen Methylheptenon bildet. — Datin⁷⁷⁾ hat die Maximaltensionen der Dämpfe des Camphers bei mittleren Temperaturen bestimmt, sowohl nach der barometrischen Methode als auch nach der Verdampfungsmethode. Beide Verfahren lieferten in befriedigender Weise übereinstimmende Resultate. — Die Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf *p*-Toluidencampher haben Haller und Ramar⁷⁸⁾ studiert; wie zu erwarten war, bilden sich bei dieser Reaktion zwei isomere Di-*p*-tolylcamphomethane, ebenso wie bei der Einwirkung von Phenylmagnesium-



bromid auf Benzalcampher zwei Diphenylcamphomethane entstehen. — Derivate des isomeren Carvons, das Ciamician und Silberr⁷⁹⁾ vor einigen Jahren bei der Einwirkung des Lichtes auf Carvon erhalten haben, beschreibt Sernagiotto⁸⁰⁾. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entsteht eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ und eine einbasische Ketosäure $C_9H_{12}O_3$. Bei der Behandlung des Carvonisomeren in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure bildet sich ein flüssiger Isocarvoncampher $C_{10}H_{14}O$. Die Reduktion des Carvoncamphers führt zu dem entsprechenden Alkohol, dem Carvonboroneol. — Rimirini⁸¹⁾ hat feststellen können, daß beim Kochen von Nopinon mit verdünnter Schwefelsäure 1-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexenon-4 entsteht, während die Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure zu einem Gemisch von 1-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexenon-4 und 1-Isopropyliden-4-cyclohexanon führt. — Bei ihrem Studium des im Santolinaöl vorkommenden β -Santolinenons sind Francesconi und Granata⁸²⁾ zwar noch nicht zu einem abschließenden Urteil über dessen Bau gekommen, sie vermuten aber, daß diesem Keton eine der neben-



stehenden Formeln zukommt. Hiernach wäre das Santolinenon ein Derivat des *m*-Cymols und als solches das erste bekannte natürliche ungesättigte *m*-Keton. Es liefert ein flüssiges Oxim und eine feste Hydroxylaminverbindung, die durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Nitroso- β -santolinenon übergeht.

Säuren und stickstoffhaltige Körper. Während man die Halb-aldehyde der Phthalsäure, Bernsteinäure und anderen zwiebasischen Säuren schon längst kannte, war es bisher noch nicht möglich ge-

⁷⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1916, II, 1015.

⁷⁸⁾ Bll. Soc. Chim. [4] 19, 219 [1916].

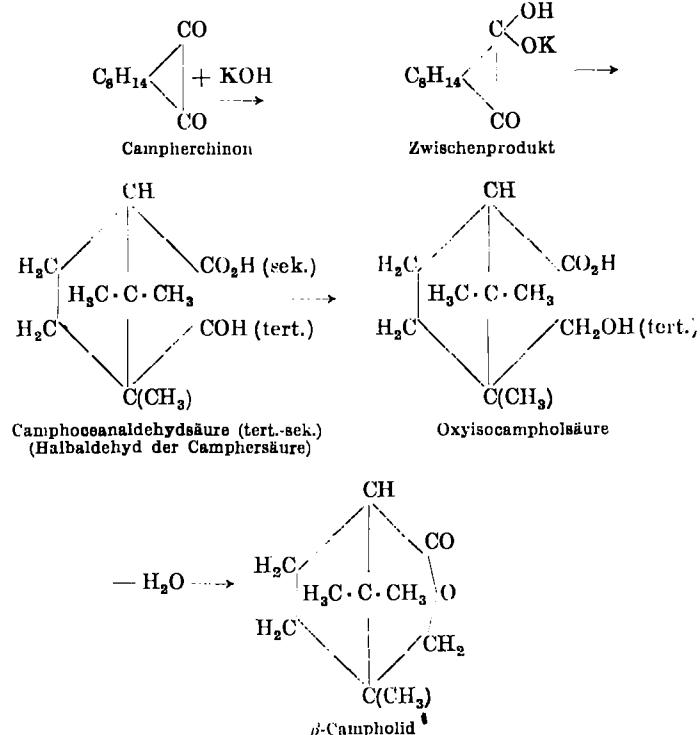
⁷⁹⁾ Ber. 41, 1071, 1928 [1908]; Angew. Chem. 21, 1809 [1908].

⁸⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 36, 614 [1917].

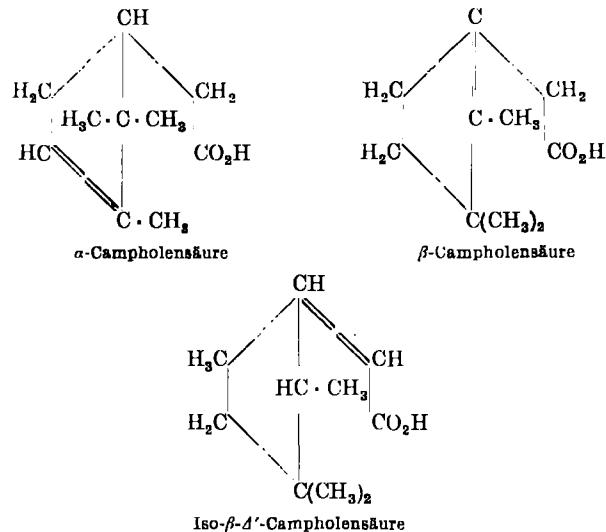
⁸¹⁾ J. Chem. Soc. 110, I, 655 [1916].

⁸²⁾ Chem. Zentralbl. 1917, I, 13.

wesen, ein entsprechendes Reduktionsprodukt der Campher-säure zu erhalten. Bredt⁸³⁾ ist es nunmehr gelungen, diese Reduktion durchzuführen und die Verbindung in guter Ausbeute durch Verschmelzen von Campherchinon mit wässrigeren Kalihydrat darzustellen. Die glatte Bildung der Aldehydsäure unter diesen Reaktionsbedingungen war um so weniger zu erwarten, als Claisen und Manasse gezeigt haben, daß die Aufspaltung des Campherchinons mit alkalischem Kali ausschließlich zu Camfersäure führt. Es wurde auch die Frage gelöst, welche von den beiden nach der Theorie der Bredtschen Camfersäureformel möglichen Aldehydsäuren vorlag. Die elektrolytische Reduktion führte zu einer tert.-sek.-Alkoholcarbonsäure, der Oxyisocampholsäure, die durch Wasserverlust zum β -Campholid führte entsprechend den Formeln:



van Kregten⁸⁴⁾ hat α - und β -Campholensäure nach dem Verf. von Sabatier und Senderens zu α -Dihydrocampholensäure (α -Campholansäure) und β -Dihydrocampholensäure (rac. α -Campholansäure) reduziert. Er hat für die Dihydrocampholensäure und ihre Derivate andere Eigenschaften festgestellt als seinerzeit



Mahla und Tiemann. Die β -Dihydrocampholensäure hat er in Iso- β -d-Campholensäure umgewandelt. Durch Oxydation der β -d-Campholensäure erhielt er das schon bekannte 1,1,2-Trimethylcyclopentanon-3. — Durch Einwirkung von Methylencampher-

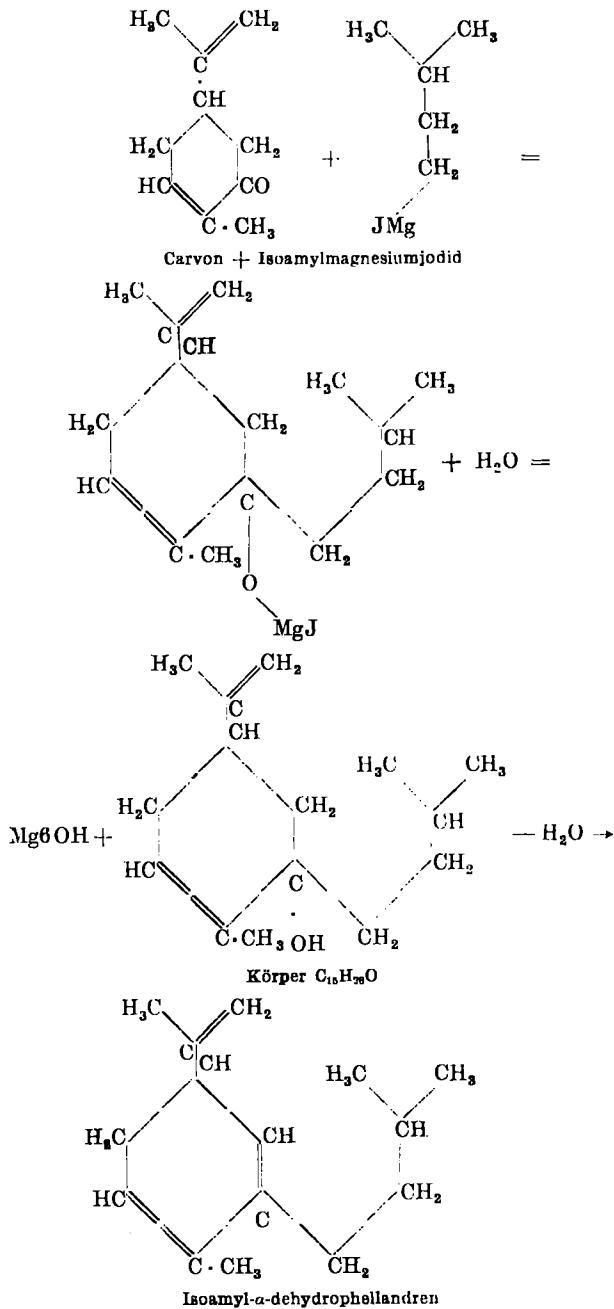
⁸³⁾ J. prakt. Chem. 95, 63 [1917].

⁸⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1916, II, 388.

chlorid auf Natriumacetessigester gedachten Rupé und Burckhardt⁸⁵⁾ ein ungesättigtes Keton zu gewinnen, indem sie den α -Camphorylid-3-methylacetessigester (Methylen campheracetessigester) darstellen und diesen dann mit Hilfe der Ketonspaltung in das gesuchte Keton, das Methyl- β -camphorylid-3-äthylketon verwandeln wollten. Das entstehende Acetessigesterderivat scheint aber sehr unbeständig zu sein; arbeitet man in alkoholischer Lösung, so wird infolge einer Alkoholyse Säurespaltung vollzogen, und der Acetylrest als Essigester abgetrennt; mit alkoholfreiem Natriumacetessigester verläuft die Reaktion kompliziert. Das leicht zugängliche Hauptprodukt der Synthese ist der Ester der β -Camphorylid-3-propionsäure oder Methylen campheressigsäure. Aus diesem Ester kann die freie Säure durch Verseifen mit Salzsäure gewonnen werden. — Bei der Abspaltung von Salzsäure aus Hydrochlorertersantalsäuremethylester haben Rupé und Tomi⁸⁶⁾ den Ester einer mit der Tersantalsäure isomeren Säure, der Isoteresantalsäure erhalten. Sie unterscheidet sich von der alten (n-Teresantalsäure) durch ein ganz bedeutend erhöhtes optisches Drehungsvermögen, durch Löslichkeit, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt der Salze usw. Die Isomerie beruht vielleicht auf einer Änderung der Lage der Carboxylgruppe im Raum beim Abspalten des Chlorwasserstoffs. — Die Rolle des 2,4,6-Trinitro-3-tert.-butyl-1-methylbenzols als künstlicher Moschus ließ es Herzog und Wenzel⁸⁷⁾ wünschenswert erscheinen, durch Reduktion und Hydrolyse dieses Stoffes das entsprechende Phloroglucin darzustellen. Das Chlorhydrat des Aminoderivats war leicht zugänglich, bei dessen Hydrolyse aber zeigte sich, daß die tert.-Butylgruppe vollkommen abgespalten wurde unter Bildung von gewöhnlichem Methylphloroglucin. Das Acetylprodukt des letzteren wurde in zwei Formen erhalten, einmal in einer Form vom F. 54—56° und für gewöhnlich in einer Form vom F. 76°. Bei der Acetylierung des Chlorhydrats des 2,4,6-Triamino-3-tert.-butyl-1-methylbenzols wird eine Aminogruppe gegen den Acetylrest ausgetauscht, ein Vorgang, der nicht ohne Analogie dasteht.

Öle, bekannte. Gelegentlich einer Untersuchung des Ammoniakgummioels hat Roenisch⁸⁸⁾ mehrere Sesquiterpenkörper synthetisch dargestellt. Durch Einwirkung von Magnesiumisoamyljodid auf Carvon erhielt er eine sauerstoffhaltige Verbindung, vermutlich einem tertiären Alkohol, der sofort Wasser abspaltete unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes, dem nach der Entstehungsweise die Struktur eines Isoamyl- α -dehydrophellandrens zukommt (vergl. rechte Spalte). Er kann zum gesättigten Tetrahydroisoamyl- α -phellandren reduziert werden. Nebenbei war (nach einer Untersuchung von Semmler und Oelsner) ein monocyclisches Sesquiterpenketon, das Isoamyldihydrocarvon entstanden, dessen Ausbeute durch Arbeiten in absolut ätherischer Lösung steigt; Roenisch hatte in benzolischer Lösung gearbeitet. Nebenbei hatten Semmler und Oelsner einen monocyclischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das Isoamyldihydrocarveol erhalten, in dem offenbar der tertiäre Alkohol vorlag, der durch Wasserabspaltung das Sesquiterpen lieferte. Ferner hat Roenisch Farnesol völlig zu Hexahydrofarnesol hydriert. Im Ammoniakgummioel wies er noch nach: Linalylacetat, Citronellyacetat (?), ein hydriertes monocyclisches Sesquiterpen, das Ferulen, ein aliphatisches Keton, $C_{15}H_{26}O_2$, das Doremon, Doremylacetat, sowie einen vermutlich mit Cetylalkohol identischen Paraffinalkohol. — Imada⁸⁹⁾ hat im Öl von Artemisia annua Cineol und einen Körper $C_{10}H_{16}O$ gefunden, der durch ein Semicarbazone vom F. 95—96° gekennzeichnet ist. Phellandren, Pinen, Limonen und Dipenten konnten in dem Öl nicht nachgewiesen werden. — Auf experimentellem Weg hat Bau⁹⁰⁾ gezeigt, daß das Amygdalin, die Muttersubstanz des Bittermandelöls, keine Maltose enthält, sondern einen anderen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, der aus 72-d-Glucosebestandteilen zusammengesetzt ist. — In hochsiedendem Campheröl hat Kafukui⁹¹⁾ nachgewiesen: Laurinsäure, einen Körper $C_{14}H_{26}O_2$ (vermutlich das Lacton einer aliphatischen Oxysäure), Piperonylsäure und einen tricyclischen Sesquiterpenalkohol. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Piperonylsäure während der Destillation durch

Oxydation des Safrols entstanden war. — Schimmel & Co.⁹²⁾ haben gefunden, daß es zur Entfernung des Bleis aus Cassiaöl genügt, das Öl mit Weinsäure durchzuschütteln. Auch wird dadurch die Farbe des Öls heller, und bildet sich bei der Aldehydbestimmung fast keine krystallinische Ausscheidung. — In dem Rindenöl von Cinnamomum Oliveri Bail. hat Hargraves⁹³⁾ etwa 27% Safrol und etwa 45% Methyleugenol und in dem Blätteröl ca. 25% α -Pinen und Phellandren (?), 60% d-Campher sowie 15% Phenole und andere Körper, unter denen ein Phenol $C_{10}H_{16}O_2$ nachgewiesen. Mit den älteren Angaben von Smith über das Rindenöl von Cinnamomum Oliveri, nach denen es Eugenol, Zimtaldehyd und Cineol, aber keine niedrig siedenden Terpene enthalten soll, stimmt das Resultat von Hargraves Untersuchung nicht über-



ein, was darauf zurückzuführen ist, daß Smith die Bestandteile nicht durch Analyse oder Darstellung von Derivaten, sondern durch den Geruch und Farbreaktionen gekennzeichnet hatte. — Roberts⁹⁴⁾ hat im Himalayacedernöl in Übereinstimmung mit den Befunden von Schimmel & Co. ein Keton $C_9H_{14}O$ gefunden, das nach seiner Ansicht vermutlich identisch mit Methyl- β -tetrahydroacetophenon ist. Ferner waren in dem Öl als Haupt-

⁸⁵⁾ Ber. 49, 2547 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 112 [1917].
⁸⁶⁾ Ber. 49, 2563 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 92 [1917].
⁸⁷⁾ Monatsh. f. Chem. 37, 567 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 119 [1917].

⁸⁸⁾ Inaug.-Dissert. Breslau 1916.

⁸⁹⁾ Chem. & Drugg. 89, 376 [1917].

⁹⁰⁾ Biochem. Z. 80, 159 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 189 [1917].

⁹¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 35, 1178 [1916].

⁹²⁾ Ber. Schimmel Oktober 1916, 12; Angew. Chem. 29, II, 518 [1916].

⁹³⁾ J. Chem. Soc. 109, 751 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 24 [1917].

⁹⁴⁾ J. Chem. Soc. 109, 791 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 119 [1917].

bestandteil ein rechtsdrehendes Sesquiterpen sowie Spuren eines Phenols und veresterte Hexyl-, Heptyl- und Palmitinsäure vorhanden. — Im formosanischen Lemongrasöl hat Kafuk⁹⁵⁾ Myrcen nachgewiesen; hierdurch ließe sich wohl die Schwerlöslichkeit des sog. westindischen Lemongrasöls, zu welcher Gruppe das formosanische Öl ohne Zweifel gehört, erklären; das Myrcen ist nicht nur an und für sich schwerlöslich, es neigt aber vor allem sehr zur Bildung von unlöslichen Polymerisationsprodukten. Die Anwesenheit eines olefinischen Terpens im westindischen Lemongrasöl war schon durch frühere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht; im leichtlöslichen ostindischen Öl scheint es zu fehlen. — Gu y o t⁹⁶⁾ hat seine Untersuchungen über die chromogenen Mikroben des Orangenblütenwassers fortgesetzt und ihre Morphologie und Pathologie studiert. Da sie auf künstlichen Nährböden fast keinen Farbstoff erzeugten, nimmt er an, daß sie sich im Orangenblütenwasser im Zustand von Unterernährung befinden und daher gezwungen sind, sich durch die Erzeugung eines grünen Farbstoffes vor der Einwirkung der violetten und ultravioletten stark oxydierend wirkenden Lichtstrahlen zu schützen. — Schwalbe⁹⁷⁾ ist bei dem Versuch, die Terpentinmenge in den Alkohol- und Ätherauszügen von Fichten- und Kiefernholz nachzuweisen, zu dem überraschenden Ergebnis gekommen, daß im mit Wasserdampf erhaltenen Destillat kein Terpentinöl vorhanden war. Wurde aber frisches Holz vorher mit Natronlauge unter Druck auf 170° erhitzt, so konnte das Öl in dem mit Wasserdampf erhaltenen Destillat leicht nachgewiesen werden. Auch wenn man das mit Äther ausgezogene Holz nochmals mit Natronlauge erhitzt, kann Terpentinöl abgeblasen werden. Man wird zu dem Schluß gedrängt, daß das Terpentinöl durch einen Spaltprozeß aus dem Holz entsteht, was mit den Erfahrungen der Zellstofftechnik im Einklang steht. — Halsé und Dediche⁹⁸⁾ haben das flüchtige Öl untersucht, das bei der Darstellung von Cellulose nach dem Sulfitprozeß abfällt. Es hat große Ähnlichkeit mit gewöhnlichem aus dem Balsam gewonnenen Terpentinöl und besteht in der Hauptsache aus d- α - und d- β -Pinen. Interessant ist die Erscheinung, daß in diesem Öl das β -Pinen in rechtsdrehender Form vorkommt, denn bisher hat man diesen Kohlenwasserstoff nur in linksdrehender Form kennen gelernt. Ob es schon im Holz in rechtsdrehender Form vorhanden ist, oder ob es sich erst bei den Vorgängen des Sulfat-Celluloseprozesses aus dem 1- β -Pinen durch Inversion bildet, vermögen die Vff. noch nicht zu entscheiden. Obgleich es zu den weniger beständigen Terpenen gehört, übersteht das α -Pinen das langwierige Erhitzen in den Kochern gut, während es bei dem Sulfat-Celluloseprozeß quantitativ in den beständigeren Kohlenwasserstoff p-Cymol umgeändert wird. — Kertesz⁹⁹⁾ hat Öl untersucht, das bei der Fabrikation von Zellstoff aus Fichtenholz nach dem Sulfitverfahren erhalten wird. Es enthält etwa 80% p-Cymol, ferner ein mit Atraktylen verwandtes Sesquiterpen, ein Diterpen, und vermutlich ein Polyterpen. Das Rohöl setzt beim Stehen eine schwefelhaltige Verbindung ab, die vermutlich die Zusammensetzung $C_{20}H_{46}O_2S$ besitzt und nach Vf. Ansicht wahrscheinlich durch Oxydation und Polymerisation einfacher aliphatischer Terpene entsteht; der Schwefel stammt aus der schwefeligen Säure. Auch das Cymol, das Diterpen und das Polyterpen sind keine ursprünglichen Bestandteile des Holzes, sondern vermutlich durch Einwirkung der schwefeligen Säure auf das Pinen des Holzes entstanden.

Neue Öle. Im Öl von *Artemisia tridentata* hat Adams¹⁰⁰⁾ α - und β -Pinen nachgewiesen; die Hauptmenge des Öls hat einen campherähnlichen Geruch. Das Öl zeigt eine besondere Wirkung als Flotationsagens. Es wird aus der im Westen Nordamerikas verbreiteten Pflanze in einer Ausbeute von 0,4—1,0% durch

⁹⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. **35**, 865 [1916].

⁹⁶⁾ Chem. Zentralbl. **1917**, I, 525.

⁹⁷⁾ Z. f. Forst- u. Jagdwesen **47**, 92 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 487 [1916].

⁹⁸⁾ Ber. **50**, 623 [1917].

⁹⁹⁾ Chem.-Ztg. **40**, 945 [1916].

¹⁰⁰⁾ Bll. Am. Min. Eng. **1916**, 1683; Angew. Chem. **30**, II, 129 [1917].

Destillation mit gespanntem Wasserdampf gewonnen. — Aus den Blättern des in Nordecalifornien und Südoregon wachsenden Strauches *Calycanthus (Butneria) occidentalis* hat Scalone¹⁰¹⁾ 0,15 und aus den Zweigen 0,37% Öl gewonnen, das folgende Bestandteile enthält: 8% d- und 1-Pinen, 60% Cineol, ferner Campher, Methylsalicylat und Sesquiterpenalkohole. — Nach Sake¹⁰²⁾ findet sich in den Wurzeln von *Cnidium officinale*, einer in Japan wachsenden Umbellifere, 0,82% ätherisches Öl, das eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{19}O_3$, einen Alkohol $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Lacton (?) $C_{12}H_{18}O_2$ enthält. Die Wurzel findet in Japan bei verschiedenen Nervenleiden und Frauenleiden Verwendung. — Russell¹⁰³⁾ hat in dem Öl der in den südlichen Vereinigten Staaten vorkommenden Composite *Euthamia caroliniana* als Hauptbestandteil Dipenten nachgewiesen. — Das Öl aus den Blättern und Zweigen von *Liquidambar formosana* besteht Kafuk¹⁰⁴⁾ zufolge hauptsächlich aus Terpenen. Es enthält Camphen, α -Pinen, Dipenten und vermutlich auch β -Pinen und Phellandren. — Das italienische Terpentinöl aus *Pinus picea L.* besteht nach Palazzo¹⁰⁵⁾ in der Hauptsache aus Limonen.

[A. 79.]

Zur Verwendung von Mineralölen als Speiseöl.

In Nr. 37 dieser Zeitschrift erwähnt Fahrion in seinem Jahresbericht anlässlich eines Referats meine Arbeit über die Verwendung von Mineralöl als Speiseöl. Wenn er den Gebrauch von Mineralöl für Genußzwecke auch nicht verwirft, so glaubt er doch, daß größere Mengen des Öles schädlich zu sein scheinen, und stützt sich dabei auf einen Aufsatz von Klostermann und Scholta, die bei Verwendung von Mineralöl als Bratfett Erkrankungen konstatiert hatten. Beim Vergleich der beiden Arbeiten wird man aber finden, daß es sich hier um zwei durchaus verschiedene Produkte handelt. Ich verwende ausschließlich das vollkommen weiße und geschmacklose hochraffinierte Öl, während man beim Nachlesen der Arbeit von Klostermann und Scholta finden wird, daß hier als Bratfett gewöhnliches Schmieröl gedient hat, das sich zu dem weißen Öl etwa verhält wie rohe Melasse zum raffinierten Zucker. Tatsächlich ist das Paraffinum liquidum, das zu meinen Versuchen diente, vollkommen unschädlich, auch in größeren Mengen genossen. Ich verwende das Öl nun schon seit 1½ Jahren ausschließlich als Speiseöl in meinem Haushalte und habe schätzungsweise in diesem Zeitraum 6—7 kg verbraucht. Das Öl ist nicht, wie ich ursprünglich vorschlug, nur als Salatöl verwendet worden, sondern manchmal auch zur Herstellung von Mayonnaisen, und die einzelnen Personen haben im letzteren Falle dabei auf einmal Mengen von 25—30 ccm des Öles genossen, ohne auch nur die geringste unangenehme Wirkung zu spüren. Auch die abführende Wirkung — die hochgereinigten Paraffinöle werden bekanntlich in Amerika und England im größten Maßstabe als milde Abführmittel benutzt — scheint erst bei größeren Dosen einzutreten. Ich behalte mir vor, an anderer Stelle über weitere Erfahrungen bei der Verwendung von Mineralöl als Speiseöl, die auch von anderer Seite und in anderen Ländern gemacht worden sind, zu berichten. Jedenfalls kann nach meinen Erfahrungen — auch eine große Anzahl Freunde und Fachgenossen hat das Öl benutzt — nicht von einer schädlichen Wirkung des hochgereinigten Paraffinöles (Paraffinum liquidum) gesprochen werden.

Dr. Ed. Graebe, Dresden. [Zu A. 28.]

¹⁰¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. **8**, 729 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 24 [1917].

¹⁰²⁾ Schweiz. Apoth.-Ztg. **55**, 226 [1917].

¹⁰³⁾ J. Am. Chem. Soc. **38**, 1398 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 518 [1916].

¹⁰⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. **35**, 906 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 118 [1917].

¹⁰⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1122 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 191 [1917].