

Über Eigenschaften von Sulfofirnissen.

Von H. SALVATERRA und H. SUIDA,

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 24. März 1930.)

Gelegentlich von Arbeiten über das Verhalten von Sulfofirnissen in Rostschutzanstrichen interessierten uns die chemischen Daten der kalt geschwefelten Leinöle bzw. die der Festigkeitseigenschaften der damit hergestellten Farbfilme. Da sie in der Literatur nicht oder nur spärlich zu finden waren, wurden sie ermittelt¹⁾.

Aus Leinöl wurden in bekannter Weise²⁾ durch Behandeln mit 5 bzw. 10% Chlorschwefel Sulfofirnisse hergestellt. Die ermittelten Kennzahlen, sowohl des Ausgangsmaterials wie auch der Fertigprodukte, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bindemittel	Spez. Gew. 20° C	Viscosität bei 18° C $\eta =$	S. Z.	V. Z.	Jodzahl (Wijs)	Schwefelgehalt %	Chlorgehalt %
Leinöl	0,9249	0,5168	2,23	194	175	—	—
Leinöl, mit 5% Chlorschwefel behandelt	0,9608	1,542	2,35	202	164	2,29	2,54
Leinöl, mit 10% Chlorschwefel behandelt	0,9741	2,659	2,25	206	122	3,92	4,32

Die Viscosität wurde mit dem Capillarviscosimeter von Ostwald bestimmt.

Sowohl aus dem unbehandelten wie aus dem mit Chlorschwefel behandelten Leinöl wurden kalt bereitete Firnisse (sikkativierte Leinöle) hergestellt. Als Sikkativ wurde ein selbsthergestelltes Kobaltresinat, erhalten durch Fällung einer neutralen Harzseifenlösung mit der berechneten Menge Kobaltacetat, verwendet. Es wurde im Verhältnis 1:1,5 in Lackbenzin gelöst, und von dieser Lösung wurden 3 g auf 100 g Öl zugesetzt. Nach achttägigem Lagern wurden die so hergestellten Firnisse mit I.-G.-Eisenrot B 20 (das Produkt wurde uns in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt) im Verhältnis 1:1 angerieben. Die Farbfilme wurden durch zweimaligen Aufstrich auf gummiertes Papier in bekannter Weise hergestellt. Die Reißfestigkeit und Dehnung wurde sowohl an 7 Tage alten wie auch an 28 Tage alten Farbfilmen in einem Schopperschen Apparat bestimmt. Die Einspannlänge der Prüfstreifen betrug 5 cm, die

¹⁾ Die Versuche wurden von W. Schirmbeck, cand. chem., durchgeführt.

²⁾ Siehe E. Stern, Korrosionstagung Wien, Sonderheft Korrosion u. Metallschutz 1929.

Breite 1½ cm. Die Reißfestigkeit ist in Gramm pro Quadratmillimeter Querschnitt angegeben. Die angegebenen Werte sind das Mittel aus je zehn Einzelbestimmungen, die im übrigen sehr gut übereinstimmten. Zum Vergleich wurde auch noch eine Anstrichfarbe aus Leinöl-Holzöl-Standöl (2:1) hergestellt, wobei gleichfalls das Verhältnis Pigment zu Öl 1:1 war.

Tabelle 2 (7 Tage alte Farbfilme).

Bindemittel	Dehnung %	Filmdicke mm	Bruchbelastung g	Reißfestigkeit g/mm ²
Leinölfirnis	14,3	0,086	104	80,3
Sulfofirnis 5%	15,8	0,084	185,3	147,6
Sulfofirnis 10%	16,2	0,088	221,5	167,8
Leinöl-Holzöl-Standöl	16,8	0,09	121	89,4

Tabelle 3 (28 Tage alte Filme).

Bindemittel	Dehnung %	Filmdicke mm	Bruchbelastung g	Reißfestigkeit g/mm ²
Leinölfirnis	16,2	0,082	120	90,7
Sulfofirnis 5%	17,2	0,089	270	202
Sulfofirnis 10%	18,2	0,089	300	224,7
Leinöl-Holzöl-Standöl	21,4	0,088	130	98,5

Aus den Versuchen ergab sich, daß die Dehnung der Farbfilme mit geschwefelten Ölen als Bindemittel eine größere ist als bei Verwendung von Leinölfirnis, aber geringer als bei Farbfilmen mit Leinöl-Holzöl-Standöl, doch sind die Unterschiede keine bedeutenden. Dagegen übertrifft die Reißfestigkeit der Sulfofirnisfarbfilme bei weitem die der mit anderen Bindemitteln hergestellten.

Wir geben diese Resultate ohne weiteres Kommentar, da die Versuchsdauer noch zu kurz ist, um irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

Vermerkt sei nur die Tatsache, daß die mit Leinölfirnis, Leinöl-Holzöl-Standöl und Sulfofirnis 5% hergestellten Anstriche auch nach 28 Tagen noch jene gewisse Klebrigkeit beim Anfühlen zeigten, über welche der eine von uns schon an anderer Stelle³⁾ berichtete. Der aus Sulfofirnis 10% hergestellte Anstrich fühlte sich gleich nach dem Trockenwerden klebfrei an und blieb auch weiterhin klebfrei.

[A. 43.]

³⁾ H. Salvaterra, „Über den Trocknungsverlauf von Eisenrotanstrichen“, Korrosion u. Metallschutz 6, 271/74 [1929].

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und der Terpene in den Jahren 1926, 1927 und 1928.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 19. Oktober 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 18, S. 363.)

Kohlenwasserstoffe. Cymol. J. W. Schindelmeyer³⁹⁾ hat ein Verfahren beschrieben, nach dem man auf billige Weise p-Cymol gewinnen kann. Man erwärmt die zwischen 170 und 180° siedende Fraktion von finnischem Kienöl, die aus m- und p-Cymol, Dipenten und etwas Terpinen besteht, mit 35%iger Schwefelsäure auf dem Dampfbade. Dann wird das Reaktionsprodukt nach Ruzicka mit

³⁹⁾ The industrial Chemist, November 1926, 497.

Schwefel behandelt und hierauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält auf diese Weise 70% rohes p-Cymol.

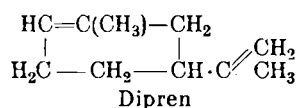
Santen. Durch Behandlung mit Äther und Schwefelsäure stellte R. Schwichten⁴⁰⁾ aus Santen Santenol (π -Norborneol $C_{10}H_{16}O$, Schmp. 97°) dar. Es

⁴⁰⁾ Zur Kenntnis des Santens und des Isocaryophyllenalkohols und einiger Derivate. Inaugural-Dissertation, Leipzig 1927 (mit Unterstützung von E. Deussen).

verhielt sich gegen Chromtrioxyd indifferent, womit die Semmlersche Annahme, daß Santenol ein sekundärer Alkohol ist, gestützt wurde.

Apoisofenchon. G. Komppa und T. Hasselström⁴¹⁾ gewannen durch Reduktion von dl- β -Fenchocamphoron mit Natrium und Äthylalkohol dl- β -Fenchocamphorol und hieraus durch Erhitzen des Chlorids mit Kaliumamylat reines Apoisofenchon ($C_{15}H_{14}$, Sdp. 134,5–135,5° [762 mm]; Nitrosochlorid, Schmp. 141 bis 145°). Die Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat ergab trans-Apofenchocamphersäure ($C_{15}H_{14}O_4$; Schmp. 143,5–144,5°).

Dipren. Die Dihydrochloride und Dihydrobromide des Diprens, eines synthetischen aus Isopren gewonnenen Terpens, sind nach O. Aschan und I. Krohn⁴²⁾ identisch mit denen des Carvestrens. Nicht identisch sind die Kohlenwasserstoffe selbst. Dipren, dem Aschan die untenstehende Konstitution zuerteilt, gibt im Gegensatz zu Carvestren die Wallachsche blaue Farbreaktion nicht.



Terpinolen. A. Audrain⁴³⁾ zeigte, daß Terpinolenmonochlorhydrat, durch Behandlung von Terpinolen mit Chlorwasserstoff in der Kälte erhalten, mit Limonenmonochlorhydrat identisch ist.

γ -Terpinen. F. Richter und W. Wolff⁴⁴⁾ wiesen die Anwesenheit von γ -Terpinen im Seefenchelöl nach.

Δ^3 - und Δ^4 -Caren. Die bereits von Simonsen angegebene Konstitution des Δ^3 -Carens wurde bestätigt durch eine Untersuchung von F. W. Semmler und H. v. Schiller⁴⁵⁾, die dabei sowohl Δ^3 - als auch Δ^4 -Caren im deutschen Kiefernwurzelöl nachwiesen. — Schimmel & Co.⁴⁶⁾ teilen mit, daß sie bei einer bereits 1918 vorgenommenen Untersuchung von deutschem Kiefernstubböl 40–50% Δ^3 -Caren fanden. O. Aschan⁴⁷⁾ gewann aus finnischem Sulfatterpentinöl Δ^3 - und Δ^4 -Caren (vom Verfasser Isodipren und Pinonen genannt). Auch im finnischen Kienöl wies er Δ^3 -Caren nach. — M. Lagache⁴⁸⁾ hat eine Vorschrift zur Gewinnung des bis dahin noch unbekannten Nitrosochlorids vom Δ^3 -Caren (Schmp. 101–102°) gegeben. Aus dem Nitrosochlorid gewann er u. a. Nitrosocaren (Schmp. 89 bis 90°).

α -Pinen. Nach F. Richter und W. Wolff⁴⁹⁾ erhält man bei der katalytischen Isomerisation von α -Pinen nach Zelinsky mit Wasserstoff in Gegenwart von Äther und Platinschwarz Pinan gemischt mit α -Pinen, nicht aber Isopinen, wie Zelinsky angibt. Schüttelte man d- α -Pinen mit Palladium und Wasserstoff, so wurde reines Pinan erhalten, während dieselbe Behandlung beim β -Pinen in kurzer Zeit dieses in α -Pinen umlagerte. Die Umwandlung von β -Pinen in α -Pinen beobachteten auch M. Delépine und A. Adida⁵⁰⁾ bei der Einwirkung von Pikrinsäure.

⁴¹⁾ Ann. Acad. Sci. Fennicae A. 26, Nr. 1, 2, 3 [1927]. Chem. Abstracts 21, 2679 [1927].

⁴²⁾ LIEBIGS Ann. 461, 9 [1928]. Svensk Kem. Tidskr. 39, 165 [1927]. Chem. Ztrbl. 1927, II, 2056.

⁴³⁾ Bull. de l'Inst. du Pin 1927, 187.

⁴⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 477 [1927].

⁴⁵⁾ Ebenda 60, 1591 [1927].

⁴⁶⁾ Ebenda 1928, 100. ⁴⁷⁾ LIEBIGS Ann. 461, 1 [1928].

⁴⁸⁾ Bull. de l'Inst. du Pin 1928, 233.

⁴⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1733 [1926].

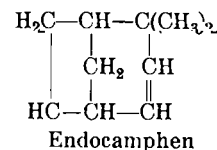
⁵⁰⁾ Bull. Soc. chim. IV, 39, 1745 [1926].

Daneben erhielten sie bei derselben Behandlung von d- α -Pinen und l- β -Pinen neben d- und l-Bornylpikrat, Fenchylpikrat, Limonen, Dipenten und Camphen.

β -Pinen. Eine Hydratation von β -Pinen findet unter Einwirkung von anorganischen oder organischen Säuren statt. Je nach den Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion verschieden (vgl. G. Austerweil, Bull. Soc. chim. IV, 39, 690, 1732, 1643 [1926]). — Durch Ozonisation von β -Pinen erhielten G. Brus und G. Peyresblauques⁵¹⁾ β -Pinenozonid und hieraus Formaldehyd und Nopinon. — H. Schmidt⁵²⁾ gewann bei der Ozonisation von β -Pinen als Spaltungsprodukte Nopinon und geringe Mengen von Pinonsäure. — I. Gasopoulos⁵³⁾ hat ein Verfahren beschrieben zur Unterscheidung des β -Pinens von α -Pinen mit Hilfe von alkoholischer Merkuriacetatlösung.

Camphen. Die wasserabspaltende Wirkung hochporöser Stoffe (Bleicherden, Kieselerden usw.) kann nach Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, und E. Freund⁵⁴⁾ zur Darstellung ungesättigter Verbindungen aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen verwendet werden. Erhitzt man z. B. Borneol mit 5% Frankonit zum Sieden, so geht ein Gemisch von Camphen und Wasser über, aus dem das Camphen durch Kristallisation oder Destillation gewonnen werden kann. — Nach G. H. Dupont und G. Brus⁵⁵⁾ gewinnt man Camphen aus Bornylchlorid, wenn man letzteres mit harzsauren Salzen in Gegenwart von überschüssigem Harz und einem wenig flüchtigen Lösungsmittel (Harzöl, Paraffin usw.) bei 180° behandelt. — Ein von H. Meerwein⁵⁶⁾ beschriebenes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol nebeneinander beruht darauf, daß das Isoborneol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Isobornylacetat übergeht, während das Camphenhydrat hierbei in Camphen und Wasser zerfällt. Camphen wird unter den gegebenen Bedingungen nicht angegriffen und kann in einer gesonderten Probe durch Titration mit Benzopersäure bestimmt werden. Die Methode liefert bis auf etwa 3–4% genaue Werte. —

Endocamphen. Endocamphen $C_{10}H_{16}$ stellten P. Lipp, A. Götzen und F. Reinartz⁵⁷⁾ aus ω -Bromcamphen über R-Homocamphenilol und R-Homocamphenilol dar. Die Verfasser bewiesen, daß Endocamphen grundverschieden vom Camphen ist, was bisher noch nicht mit Sicherheit feststand.



Sesquiterpene. Eine Einteilung der Sesquiterpene, deren Kohlenstoffgerüst aus drei Isoprenresten zusammengesetzt ist, hat L. Ruzicka⁵⁸⁾ gegeben. Dabei wird die Anordnung der Dreisoprenkette berücksichtigt, die nach dem Weglassen der etwa vorhandenen Ringbindungen übrigbleibt, und jede der vier Gruppen der Sesquiterpene (der aliphatischen, mono-, bi- und tricyclischen Reihe) in Verbindungen des Cadinen-, Eudesmol- und Santonintypus eingeteilt. Vorläufig sind noch nicht in jeder Gruppe Vertreter aller Typen be-

⁵¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 187, 984 [1928].

⁵²⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 126 [1929].

⁵³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2184 [1926].

⁵⁴⁾ D. R. P. 451 535.

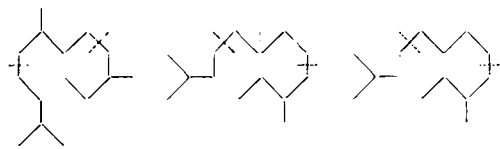
⁵⁵⁾ Engl. Pat. 248 404.

⁵⁶⁾ LIEBIGS Ann. 435, 16 [1927].

⁵⁷⁾ Ebenda 453, 1 [1927].

⁵⁸⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19, Heft 5 [1928].

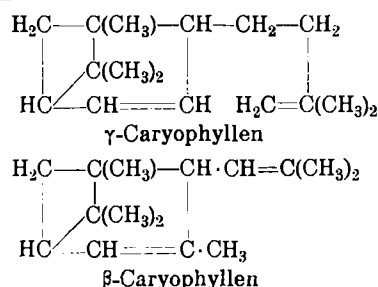
kannt. Beispielsweise rechnet Ruzicka Selinen, Eudesmen, α -Santalol und α -Santalol zum Eudesmoltypus und Cadinen, Copaen und Bisabolen zum Cadinentypus.



Cadinentypus Eudesmoltypus Santonintypus

Curcumen. Das in dem Öl von *Curcuma aromatica* in größerer Menge vorhandene l-Curcumen ist nach B. S. Rao und J. L. Simonsen⁵⁹⁾ ein Gemisch von zwei isomeren monocyclischen Sesquiterpenen l- α - und l- β -Curcumen. l- β -Curcumen bildet ein festes Trihydrochlorid (Schmp. 84–85°), l- α -Curcumen hingegen ein Nitrosat (Schmp. 100–101°). Entgegen dem α -Isomeren ist l- β -Curcumen sehr unbeständig und leicht isomerisierbar.

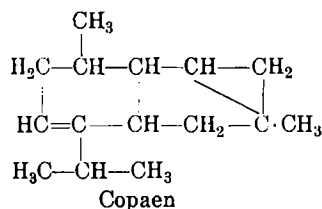
Caryophyllen. E. Deussen⁶⁰⁾ nimmt für β -Caryophyllen und γ -Caryophyllen folgende Konstitutionsformeln an:



Copaen. Nach G. G. Henderson, W. M'Nab und J. M. Robertson⁶¹⁾ kommt dem Copaen

$$(d_{40}^{15-20} 0,9074; [\alpha]_{5461}^{18} -15,98^{\circ}; n_D^{15-20} 1,4944),$$

das sie aus Supabalsamöl als Hauptbestandteil isolierten, unterstehende Konstitutionsformel zu. Copaen gab, in Eisessig gelöst, mit Salzsäure Cadinendihydrochlorid (Schmp. 118°) und bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin.



Thunbergilen. Ein neues, sehr fein riechendes Sesquiterpen „Thunbergilen“ (Sdp. 130° [10 mm]; $d_{25}^{20} 0,929$, $\alpha_D^{20} +42,67^{\circ}$; Hydrobromid, Schmp. 70°; Hydrochlorid, Schmp. 60°) isolierten G. Dupont und M. Barraud⁶²⁾ aus japanischem Terpentingöl von *Pinus Thunbergii* Parl.

Azulen. Untersuchungen von L. Ruzicka und E. A. Rudolph⁶³⁾ führten u. a. zu dem Ergebnis, daß im Azulen (z. B. aus Schafgarben- und Kamillenöl) kein aromatischer Ring vorhanden und daß die Kremersche Formel für das Azulen nicht richtig ist. Zu demselben Ergebnis kamen auch S. Ruhemann und K. Lewy⁶⁴⁾, die auch einen weiteren Beleg für die Identität des aus Braunkohlengeneratorsteer gewonnenen

blauen Kohlenwasserstoffs mit Azulen erbrachten, indem sie die beiden Verbindungen in reinem Zustande isolierten und miteinander verglichen.

Alkohole. Nach W. Ponnendorf⁶⁵⁾ kann man durch Aluminium- oder Magnesiumäthylat primäre und sekundäre Alkohole und Ketone und Aldehyde zum Austausch der Oxydationsstufen veranlassen. Bei geeigneter Auswahl der Reaktionskomponenten lassen sich mit dieser Methode Reduktionen oder Oxydationen der funktionellen Gruppen hochempfindlicher Stoffe ausführen, die von keinen andern Methoden hinsichtlich der Ausbeute erreicht werden. Beispielsweise kann man aus Menthol, Zimtaldehyd und Isopropylaluminat, gelöst in Isopropylalkohol, 94,5% Menthon (berechnet auf Menthol) und 74,8% Zimtalkohol (berechnet auf Zimtaldehyd) erhalten⁶⁶⁾.

Zur Trennung von Alkoholen oder Phenolen aus Gemischen behandeln A. Deppe Söhne und F. O. Zeitschel⁶⁷⁾ die Gemische mit Borsäureanhydrid; man destilliert die nicht alkoholischen Bestandteile oder die entstandene Essigsäure unter vermindertem Druck ab und verseift die zurückbleibenden Borsäureester der Alkohole oder Phenole. Mit diesem Verfahren lassen sich z. B. Menthol aus Pfefferminzöl, Geraniol aus Ceylon-Citronellöl und Linalool aus Schiuöl gewinnen. — Eine für die Technik geeignete Arbeitsweise hat H. Schmidt⁶⁸⁾ veröffentlicht.

Citronellol. V. Grignard und J. Doeuvre⁶⁹⁾ stellten mit Hilfe ihrer Ozonisationsmethode⁷⁰⁾ fest, daß d- und dl-Citronellol (aus Java-Citronellöl oder aus Citronellal bzw. durch Behandlung von Dimethylheptenylmagnesiumbromid mit Trioxymethylen gewonnen) Gemische von etwa 72–80% β -Form (Terpinolen-Form) und von 28–20% α -Form (Limonenform) darstellen. Im Geraniumöl ist ursprünglich l-Citronellol (d. h. ein Gemisch von 80% β - und 20% α -Form) enthalten, nur wird dieses durch die chemische Behandlung bei der Isolierung, z. B. mit Benzoylchlorid, verändert und in das sogenannte l-Rhodinol übergeführt, das aus 55% β - und 45% α -Form besteht. Die verschiedenen Citronellole und Rhodinole, die alle ein bei etwa 105–106° schmelzendes Allophanat geben, unterscheiden sich also nur durch ihren verschiedenen Gehalt an Terpinolen- und Limonenform. — Die Schlußfolgerungen von Grignard und Doeuvre werden u. a. von Verley⁷¹⁾ angezweifelt, der vor allem die Zuverlässigkeit der quantitativen Ozonisationsmethode bestreitet; doch ist die Verleysche Anschauung bisher von keiner Seite bestätigt worden.

Menthol. Auf die zahlreichen Patentschriften, die in den letzten drei Jahren über die synthetische Gewinnung von Menthol, z. B. aus Cymol (Austerweil), Thymol, Menthon oder Isomenthon (Rheinische Kampferfabrik), Thymol, Piperiton und Menthon (Howards and Sons u. Blagden), Oxythymol (Schering-Kahlbaum), α -Terpineol (J. D. Riedel), veröffentlicht wurden, kann hier nur hingewiesen werden. Nach F. Flury und

⁵⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

⁶⁰⁾ Vgl. auch die Veröffentlichungen über denselben Gegenstand von Meerwein und Schmidt und D. R. P. 432 850 von Dr. Schmitz & Co. einerseits und von Verley andererseits (Liebigs Ann. 444, 221 [1925] und Bull. Soc. chim. IV, 37, 537 [1925].

⁶¹⁾ D. R. P. 444 640 und 448 419.

⁶²⁾ Chem.-Ztg. 52, 898 [1928].

⁶³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 187, 270 [1928]; 187, 330 [1928].

⁶⁴⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 536 [1927].

⁶⁵⁾ Bull. Soc. chim. IV, 43, 854 [1928].

⁵⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2496.

⁶⁰⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 114, 63 [1926]; 117, 273 [1927].

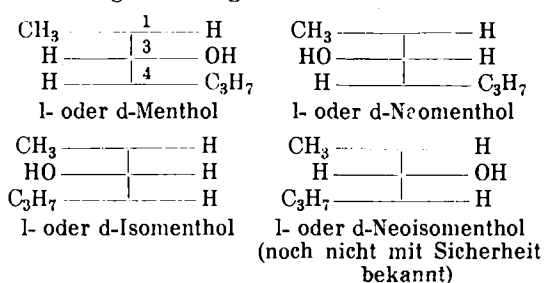
⁶¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3077.

⁶²⁾ Bull. de l'Institut du Pin 1926, 471.

⁶³⁾ Helv. chim. Acta 9, 118 [1926].

⁶⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2459 [1927].

H. Seel⁷²⁾ entspricht das synthetische inaktive Menthol (Schmp. 35–36°) in seinen pharmakologischen Wirkungen dem natürlichen Menthol. Ganz ähnlich verhält sich das von Schimmel & Co. in den Handel gebrachte synthetische aktive Menthol (Schmp. um 35°; $[\alpha]_D$ zwischen -13° und -20° [20%ige alkoholische Lösung]), das nach O. Gros⁷³⁾ ebenso wie das racemische Menthol weit weniger giftig ist als das natürliche Menthol. Bekanntlich entsprechen den 6 möglichen Konfigurationen des p-Menthanons-(3) theoretisch 12 sekundäre Alkohole (p-Menthanole-[3]), und zwar 2 racemische und 4 optisch aktive Menthole und die gleiche Anzahl Isomenthole. Bekannt sind alle 6 von den Menthonen abzuleitenden Menthole. Auf Grund der Untersuchungen über die Menthylamine stellte J. Read⁷⁴⁾ für die Menthole und Isomenthole folgende Schemata auf, die mit den von Zeitschel und Schmidt⁷⁵⁾ angegebenen übereinstimmen. — Über die Darstellung und Eigenschaften der drei diastereo-



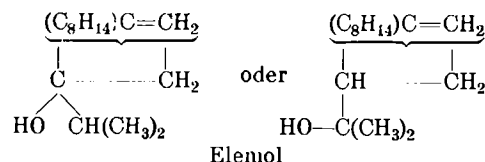
isomeren optisch inaktiven Menthylamine dl-Menthylamin, dl-Neomenthylamin und dl-Isomenthylamin berichteten J. Read, A. M. R. Cook und M. I. Shannon⁷⁶⁾. Ein d-Neoisomenthylamin (Hydrochlorid, Schmp. 250°) stellten J. Read und G. J. Robertson⁷⁷⁾ dar.

Borneol. Nach Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering⁷⁸⁾, erhält man Bornylester und Isobornylester, wenn man Camphen und eine Fettsäure zusammen auf 100° und dann allmählich auf 150° erhitzt. Man gewinnt die Ester in größerer Reinheit als gewöhnlich, wenn man mit einem Überschuß von konzentrierten Fettsäuren in Gegenwart von schwachen Säuren, wie Borsäure, Oxalsäure usw., oder in Gegenwart von starken Mineralsäuren bei Temperaturen unter 70 bzw. 20° arbeitet. — G. Austerweil⁷⁹⁾ zeigte, daß α -Pinen bei vorsichtiger Behandlung mit organischen Säuren (Salicylsäure, Benzoesäure) in der Wärme als hauptsächlichstes Hydratationsprodukt reines, fast isoborneolfreies Borneol ergibt. Aus β -Pinen erhält man Borneol, wenn man es mit Salicylsäure in Gegenwart von Borsäure- und Essigsäureanhydrid erwärmt⁸⁰⁾.

Durch Oxydation von Bornylchlorid mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure gewannen J. Bredt und P. Pinten⁸¹⁾ mit 10–30% Ausbeute p-Oxobornylchlorid (1,1,7-Trimethyl-2-chlor-bicyclo-[1,2,2]-heptanon-[5]) (Schmp. 158°, korr. 161°), das im Gegensatz zu Bornylchlorid geruchlos war. Durch Natrium in alkoholischer Lösung wurde p-Oxobornylchlorid zu Epiborneol (Schmp. 181–182°) reduziert. Letzteres ließ

sich mit Chromsäure und Eisessig zu Epicampher (Schmp. 174–175°, korr. 178–179°) oxydieren. Der Epicampher unterschied sich vom gewöhnlichen Campher auch dadurch, daß er stark zum Niesen reizte, was die Verfasser ebenfalls bei andern Epiketonen, wie p-Oxofenchon, p-Oxocampher und p-Oxocamphenilol feststellten.

Elemol. L. Ruzicka und M. Pfeiffer⁸²⁾ stellten fest, daß der im Manila-Elemi-Öl vorkommende feste Sesquiterpenalkohol Elemol ein monocyclischer tertiärer Alkohol ist (Schmp. 47°; Sdp. 141–142° [12 mm]). Er lieferte bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz Tetrahydroelemol $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ (Schmp. 58–59°). Die Verfasser stellen für Elemol die folgenden Formeln auf.



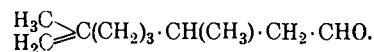
Kessylalkohol. Nach Y. Asahina und S. Nakanishi⁸³⁾ kommt dem Kessylalkohol nicht die alte Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$, sondern die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ zu.

Aldehyde. Die von Rosenmund und F. Zetzsche⁸⁴⁾ angegebene Methode zur oxydativen katalytischen Dehydrierung von Alkoholen und Aldehyden verbesserten Zetzsche und P. Zala⁸⁵⁾, indem sie den gasförmigen Sauerstoff durch gebundenen ersetzten.

H. Rupe⁸⁶⁾ berichtet über die Gewinnung von ungesättigten Aldehyden durch Behandeln von Acetylenalkoholen mit heißen Säuren oder Säurederivaten.

Citral. Nach A. Verley⁸⁷⁾ besteht das Citral des Citronenöls in der Hauptsache aus γ -Citral $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}(:\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

Citronellal. Die bisher geltende Anschauung, daß Citronellal als ein Gemisch zweier Aldehyde der Limonen- oder α -Form und der Terpinolen- oder β -Form anzusehen ist, wird von A. Verley⁸⁸⁾ bestritten. Die Brechungsindices, die Kurven der Dispersion und der Rotationsdispersion eines von ihm aus Citronellöl gewonnenen reinen Citronellals verhielten sich wie die eines einheitlichen Stoffes. Citronellal ist danach eine einheitliche Substanz



Die β -Form $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ kommt dem aus Hydroxycitronellal gewonnenen Rhodinol zu.

Jasminaldehyd. Jasminaldehyd = α -n-Amyl- β -phenylacrolein = α -Amylzimtaldehyd (Sdp. 174 bis 175° [20 mm]; Oxim, Schmp. 72,5–73°) gewannen B. N. Rutowski und A. I. Korolew⁸⁹⁾ durch Kondensation von Heptanal mit Benzaldehyd in wässrigem Alkohol mit 10%iger Natronlauge.

Vanillin. K. Kürschner⁹⁰⁾ gewann aus eingedickter Sulfitablauge, die er mit festem Alkali zum

⁷²⁾ Münch. med. Wchschr. 73, 2011 [1926].

⁷³⁾ Ber. Schimmel 1928, 120.

⁷⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 46, 871 [1927].

⁷⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2298 [1926].

⁷⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 129, 2223 [1926].

⁷⁷⁾ Ebenda 1927, 2168.

⁷⁸⁾ Engl. Pat. 250 551, 257 275; Franz. Pat. 608 281.

⁷⁹⁾ Bull. Soc. chim. IV, 41, 1507 [1927].

⁸⁰⁾ Austerweil, Engl. Pat. 222 141 und 258 901.

⁸¹⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 115, 45 [1927].

⁸²⁾ Helv. chim. Acta 9, 841 [1926].

⁸³⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 1 [1928].

⁸⁴⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2033 [1921].

⁸⁵⁾ Helv. chim. Acta 9, 288 [1926].

⁸⁶⁾ Ebenda 9, 672 [1926]. Engl. Pat. 267 954.

⁸⁷⁾ Amer. Perfumer essential Oil Rev. 21, 480 [1926]. Riechstoffind. 1927, 11.

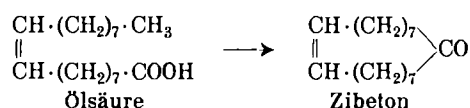
⁸⁸⁾ Bull. Soc. chim. IV, 43, 345 [1928].

⁸⁹⁾ Journ. prakt. Chem. II, 119, 272 [1928].

⁹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 118, 238 [1928].

Sieden erhitzte, durch Oxydation mit Luft Vanillin, und zwar mit einer Ausbeute von 20%, bezogen auf das vorhandene Lignin. Der Verfasser ist der Ansicht, daß der Hauptbestandteil des Fichtenlignins ein polymerisiertes Coniferin ist, und daß der Coniferylalkohol oder ein ihm sehr nahestehender Komplex eine Zwischenstufe beim Abbau der in der Sulfitablauge vorhandenen Ligninderivate zu Vanillin, Vanillinsäure usw. darstelle.

Ketone. Die Arbeiten L. Ruzickas und seiner Mitarbeiter über die hochgliedrigen Kohlenstoffringe führten zu theoretisch und praktisch wichtigen Ergebnissen. Aus Zibeton mit 2,5–3,5% Ausbeute isoliertes Zibeton $C_{17}H_{30}O$ (Schmp. 31° ; Semicarbazon, Schmp. 185 – 186°) und das leicht daraus gewinnbare Dihydrozibeton $C_{17}H_{32}O$ (Schmp. 63°) wurden eingehend untersucht⁹¹). Die Dihydroverbindung, die genau so roch wie Zibeton, und z. B. bei der Oxydation Pentadecan-1,15-dicarbonsäure ergab, erwies sich als Cycloheptadecanon, während für Zibeton die nachstehende Konstitutionsformel eines ungesättigten cyclischen Ketons mit 17 Ring-



gliedern ermittelt wurde. Diese Konstitution ließ vermuten, daß Zibeton in der Natur durch Umwandlung der Ölsäure gebildet wird, wenn auch im Reagensglase diese Umwandlung oder eine direkte Synthese des Zibetons bisher nicht durchgeführt worden ist. Die Konstitutionsermittlung des Zibetons war auch insofern bemerkenswert, als man bisher in der Natur cyclische Verbindungen mit nur 3–6 Ringgliedern gefunden hatte. Überhaupt waren cyclische Ketone mit mehr als 8 Ringgliedern nicht bekannt. Wislicenus und Mager⁹²) und später Derlon⁹³) hatten durch Zersetzung des Calciumsalzes der Azelainsäure Cyclooctanon in geringer Ausbeute erhalten.

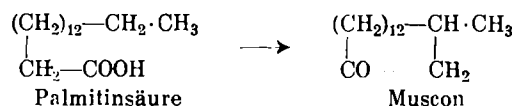
Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz⁹⁴) führten nun die Synthese der carbocyclischen Ketone mit 9 bis 21 Gliedern und des Cyclononakosans, $C_{20}H_{36}O$ (29 Glieder), durch Zersetzung der Thorium-, Cer- oder Yttriumsalze der entsprechenden Polymethylen-dicarbonsäuren (Nonan-1,9-dicarbonsäure bis zur Eikosan-1,20-dicarbonsäure und Octakosan-1,28-dicarbonsäure) im Vakuum durch. Beispielsweise wurde Cyclopentadecanon = Exalton, das stark nach Moschus riechende niedere Homologe des Muscons, aus Tetradecan-1,14-dicarbonsäure und Cycloheptadecanon (Schmp. 63°) aus Hexadecan-1,16-dicarbonsäure gewonnen.

Die für die Synthese notwendigen Polymethylen-dicarbonsäuren gewann man ausgehend von der Azelain- und Sebazinsäure. Man stellte aus deren Dimethylestern durch Reduktion nach Bouveault und Blanc mit Natrium in Gegenwart von Äthylalkohol Nonan-1,19-diol und Decan-1,10-diol und weiter über die Dibromide die entsprechenden höheren Säuren dar. Durch Reduktion der Ester dieser Säuren gelangte man zu den folgenden höheren Glykolen und von diesen wiederum zu den nächsthöheren Säuren und so fort⁹⁵).

Bemerkenswert sind die bei den cyclischen Ketonen auftretenden Gerüche. Bei den nichtsubstituierten cyc-

lischen Ketonen mit 5–12 Kohlenstoffatomen im Ring läßt sich ein allmählicher Übergang vom Bittermandel- und Pfefferminzgeruch (Cyclopentanon und Cyclohexanon) zum Camphergeruch (Cyclononanon bis Cyclododecanon) feststellen. Cyclotridecanon riecht wenig charakteristisch, etwas nach Cedernholz und wenig nach Moschus, Cyclotetradecanon etwas mehr und Cyclopentadecanon stark nach Moschus. Cyclohexadecanon hat einen gleichzeitig an Moschus und Zibeton erinnernden Geruch, während Cycloheptadecanon = Dihydrozibeton, nach Zibeton riecht. Bei den Ketonen mit mehr als 17 Gliedern wird der Geruch wieder schwächer, Cyclooctadecanon riecht schwach, Cyclononadecanon kaum noch nach Zibeton. Die monomethylierten Substitutionsprodukte dieser einfachen cyclischen Ketone haben ungefähr denselben Geruch wie die nichtsubstituierten Ketone. Am auffallendsten tritt dies hervor beim riechenden Bestandteil des Moschus, dem Muscon, das als 1-Methyl-cyclopentadecanon-(3) von Ruzicka⁹⁶) erkannt wurde.

Wie Zibeton von der Ölsäure, läßt sich Muscon theoretisch von der Palmitinsäure ableiten.



Eine Synthese des dl-Muscons gelang insofern, als Ruzicka, Schinz und Pfeiffer⁹⁷) aus dem Thoriumsalz der 2-Methyl-cyclopentadecan-1,14-dicarbonsäure durch Erhitzen ein stark musconartig riechendes Öl gewannen, das 1-Methyl-cyclopentadecan-3-on (= dl-Muscon) in geringen Mengen enthielt.

Ferner gewannen Ruzicka, W. Brugger, C. F. Seidel und H. Schinz⁹⁸) aus den hochsiedenden Produkten von der Zersetzung der Thoriumsalze der Azelain-, Sebacin- und der Tetradecan-1,14-dicarbonsäure Cyclohexadecan-1,9-dion, $C_{18}H_{32}O_2$, Cyclooctadecan-1,10-dion, $C_{18}H_{32}O_2$, und Cyclotriakontan-1,16-dion, $C_{30}H_{56}O_2$, Ruzicka, Stoll und Schinz⁹⁹) durch Zersetzung des Yttriumsalzes der Nonan-1,9-dicarbonsäure Cyclo-decanon, $C_{10}H_{18}O$, Cycloeicosan-1,11-dion, $C_{20}H_{36}O_2$, und Methyl-nonylketon. Aus dem Cycloeicosan-dion wurde durch partielle Reduktion nach Clemmensen das Cyclo-eicosanon, $C_{20}H_{36}O$, erhalten. Die Zersetzung des Yttriumsalzes der Octacosan-1,28-dicarbonsäure ergab Cyclononacosanon, $C_{28}H_{56}O$.

Über moschusartig riechende höhere Lactone siehe später.

Pulegon. V. Grignard und J. Savard¹⁰⁰) isolierten die beiden Formen des Pulegons (β -Form [Pulegon] und α -Form [Isopulegon]) aus dem Pulegon des Poleiöls und stellten u. a. auch die Enolformen dar. Die Untersuchung der Absorptionskurven im Ultraviolett führte zu dem Ergebnis, daß das natürliche Pulegon des Poleiöls in Übereinstimmung mit früheren Befunden 15% Isopulegon enthält. — Demgegenüber vertreten W. E. Hugh, G. A. R. Kon und R. P. Lindstead¹⁰¹) die Ansicht, daß die große Empfindlichkeit des Isopulegons sein Vorkommen in ätherischen Ölen sehr unwahrscheinlich macht.

Caron, K. N. Menon und J. L. Simonsen¹⁰²) gewannen aus d-Carylamin durch Behandeln des Sul-

⁹¹) Helv. chim. Acta 9, 1008 [1926].

⁹²) LIEBIGS Ann. 275, 363 [1893].

⁹³) Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1957 [1898].

⁹⁴) Helv. chim. Acta 9, 249 [1926]; 11, 1174 [1928].

⁹⁵) Chuit, Helv. chim. Acta 9, 264 [1926].

⁹⁶) Helv. chim. Acta 9, 715 [1926].

⁹⁷) Ebenda 11, 686 [1928].

⁹⁸) Ebenda 11, 496 [1928].

⁹⁹) Ebenda 11, 670 [1928]; 11, 1174 [1928].

¹⁰⁰) Compt rend. Acad. Sciences 182, 422 [1926]; 186, 1436 [1928]; Bull. Soc. chim. IV, 43, 542 [1928].

¹⁰¹) Journ. chem. Soc. London 1927, 2585.

¹⁰²) Journ. Indian Inst. Science 10 A, 1 [1927].

fats mit salpetriger Säure 1-3,7,7-Trimethyl-bicyclo-[0,1,4]-heptanol-(2) (l-Carol), ein angenehm, ähnlich wie Linalool riechendes Öl. Die Destillation von l-Carylxantogensäuremethylester lieferte einen Kohlenwasserstoff, dessen Konstanten ziemlich mit denen des Δ^4 -Carens übereinstimmen.

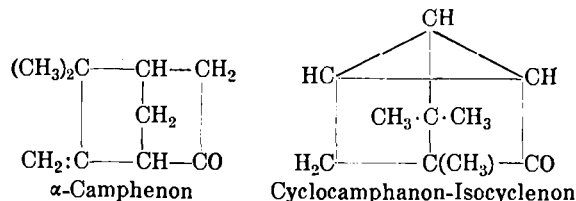
Campher. Die Darstellung von Campher aus Pinenhydrochlorid, Borneol und Isoborneol behandeln eine Anzahl von Patentschriften, die im Prinzip nicht viel Neues bringen. — Y. Asahina und M. Ishidate¹⁰³⁾ gewannen aus dem Harn von Hunden, die mit Campher gefüttert worden waren, mit Bleisig d-Camphogluconensäuren und aus diesen durch Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure sogenanntes Campherol, $C_{10}H_{16}O_2$, ein Gemisch einer Modifikation des 3-Oxycamphers und von 5-Oxycampher. —

Camphenon. Durch Reduktion von α -Nitrocamphen nach der Methode von Konowaloff mit frisch bereiteter Zinnchlorürlösung gewannen S. Namotkin und A. Zabrodin¹⁰⁴⁾ über das Semicarbazon das wahre α -Camphenon, $C_{10}H_{14}O$. Für das von Angeli fälschlich Camphenon genannte Keton $C_{10}H_{14}O$,

¹⁰³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 533 [1928].

¹⁰⁴⁾ Ebenda 59, 368 [1926].

das tatsächlich Cyclocamphanon war, schlagen die Verfasser die Bezeichnung Isocyclenon vor.



Oxycampher. J. Bredt und H. Ahrens¹⁰⁵⁾ zeigten, daß das durch Reduktion des Campherchinons mit Zink und Essigsäure von Manasse erhaltene und von diesem α -Oxycampher genannte Produkt ein Gemisch von zwei Isomeren darstellt, von denen das eine mit dem β -Oxycampher identisch ist. Das andere Isomere ist anscheinend ein unbeständiger Oxycampher, für den Bredt bis auf weiteres die Bezeichnung α -Oxycampher beibehalten will. Zur Trennung des Gemisches von ($\alpha + \beta$) Oxycampher und zur Gewinnung von α -Oxycampher geben die Verfasser zwei Verfahren an.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁰⁵⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 112, 273 [1926].

VERSAMLUNGSBERICHTE

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Berlin, 27. März 1930.

Dr. R. Stappenbeck, Werder a. d. Havel: „Die Platin- und Chromitlagerstätten Südafrikas.“

Südafrika ist ein Erzland mit großen Vorkommen an platin-, chromit- und kupferführenden Zonen. In Nordrhodesien erstreckt sich die kupferführende Zone auf 160 bis 200 km, der Erzinhalt wird auf 500 t geschätzt, in Südrhodesien kommen dann noch die Chromit- und Platinlagerstätten hinzu. Im mittleren Transvaal ist ein großes Gebiet auf einer bis zu 6 km dicken Masse von Intrusivgestein aufgebaut. Dieses ist in merkwürdiger Folge abgelagert. Das Muttergestein sind magmatische Gebilde. Der sog. Bushveld Igneous Complex hat eine Mächtigkeit von 5 bis 6 km. Bis 300 m tief ist hier der Norit vorhanden, in dem sich die Chromit-, Platin- und Magnetitlagerstätten befinden. Man unterscheidet geologisch die vulkanische oder felsitische Phase, die basische Intrusiv- oder Noritphase, die saure Intrusiv- oder Granitphase und die alkalische oder Syenitphase. Eine ähnliche Differenzierung der Gesteine findet man in dem 480 km langen und 5 bis 6 km breiten Great Dyke in Südrhodesien, der als eine einzigartige geologische Erscheinung gelten muß. Bei Potgietersrust kommen Kontaktlagerstätten vor, im Waterbergbezirk findet sich Platin in Quarzmengen, die stellenweise sehr reich sind, aber wegen der Unregelmäßigkeit der Verteilung und des im Durchschnitt geringen Platingehalts nicht abbauwürdig sind. Häufig ist das Platin mit Chromit verwachsen, man findet es auch vergesellschaftet mit schwarzer Hornblende. Die Chromitlagerstätten treten fast in den gleichen Feldern auf wie die Platinlagerstätten. Im unteren Teil der differenzierten Noritmasse liegen die Chromeisensteinbänder, die ebenso wie das Merenskyreef meilenweit dahinstreichen und Gehalte an Chromoxyd von 42 bis 45% aufweisen. Im Great Dyke liegen die Chromitlagerstätten bandförmig innerhalb der gleichen Gesteine, die das Platin enthalten, stellenweise scheint eine sehr große Menge von Erz vorhanden zu sein. Die größte Chromitlagerstätte der Welt, Selukwe, liegt in ultrabasischen Gesteinen außerhalb des Great Dyke und deckt einen großen Teil des Weltbedarfs an Chromit. Bei der Gewinnung des Platins wird das Erz in Brechern und Mühlen zerkleinert, dann wird es konzentriert. Die Rückstände gehen über die Herde, das Grobe kommt wieder in die Brecher zurück, das Feine in die Flotationsanlagen. Durch die Herdaufbereitung gewinnt man 70%, mit der Flo-

tation 93% des Metalls. Im Durchschnitt gewinnt man bei den oxydischen Erzen 71%, bei den sulfidischen 88 bis 91% des Platins. Zu den größten Platinproduzenten Rußland, Columbien und Canada ist jetzt Transvaal gekommen, das hinsichtlich der Platinprodukte an dritter Stelle steht. Bei der Verhüttung von Gold werden Iridium und Osmium als Nebenprodukte gewonnen. Vor dem Krieg wurde die Hauptmenge des Platins in der chemischen Industrie verbraucht. Im Krieg hat man eine Reihe von Ersatzstoffen gefunden, so daß heute nur noch ein geringer Teil des Platins in der chemischen Industrie Verwendung findet. Die Hauptmenge dient für die Verarbeitung von Schmucksachen. Der Preis des Platins ist in den letzten Jahren stark gesunken. Von der Förderung liegt der größte Teil in Händen einer Gesellschaft, die jährlich 850 kg Platin liefert. 90% der Edelmetalle sind aus sulfidischen Erzen durch Flotation zu gewinnen, über 60% werden aus oxydischen Erzen durch Konzentrationsverfahren gewonnen, zuweilen findet man auch eine Kombination beider Verfahren. In Johannesburg ist eine große Chlorierungsanlage vorhanden. Die Kosten für die Gewinnung einer Unze Platin sind in den afrikanischen Gewinnungstätten geringer als im Ural, etwa die Hälfte. An Chromit liefert Südrhodesien über 60% der Weltproduktion. Groß scheinen auch die Vorkommen im Great Dyke noch zu sein. —

Prof. Dr.-Ing. V. Tafel, Breslau: „Das Metallhüttenwesen im vergangenen Jahre.“

Umwälzende Neuerungen in bezug auf die Gewinnungsmethoden der Nichtfermetalle sind im vergangenen Jahr nicht zu verzeichnen, wohl aber Verbesserungen der Verfahren und Apparate. Von Edelmetall interessiert insbesondere das Platin und dessen Lagerstätten in Südafrika. Es handelt sich hierbei um primäre Platinvorkommen, die neben gediegenem Platin Platinarsenid enthalten. Das Platin soll in den Erzen zum Teil auch im kolloidalen Zustand vorkommen. Die sulfidischen Erze geben aus 100 kg etwa 5 kg Konzentrat, dieses wird von Eisen, Nickel und Kupfer befreit, man erhält eine an Edelmetall angereicherte Schlacke, aus der dann das Edelmetall gewonnen wird. Nach einem anderen Verfahren von Graham wird bei den sulfidischen Erzen der Schwefel durch die Röstung in der Hauptmenge entfernt. Man unterwirft dann die Masse der Chlorierung mit Chlorgas und der Auslaugung mit verdünnter Säure. Das Ausbringen an Platin soll 85 bis 90% des Gehalts der Konzentrate, das entspricht 75 bis 80% des Erzgehalts, entsprechen. Auch das Amalgamationsverfahren scheint aussichtsreich, wenn das Platin gediegen vorliegt. Bisher glaube man, daß Platin nicht amalgamiert werden könne, jedoch gelang es durch Zusatz von bestimmten Aktivierungs-