

Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Riechstoffe und ätherischen Öle i. J. 1900.

Von Dr. Ernst Erdmann.

Bei der zunehmenden Bedeutung der Industrie der Riechstoffe und ätherischen Öle wird ein Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete, welcher einerseits die in den wissenschaftlichen Zeitschriften zerstreuten Arbeiten zusammenfasst, auch die wichtigsten neuen Resultate der Terpenchemie — ohne sich zu weit in Einzelheiten zu verlieren — berücksichtigt und andererseits der Patentlitteratur, sowie neuen industriellen Erzeugnissen Rechnung trägt, nicht ohne Nutzen sein.

Ein solcher Bericht zerfällt naturgemäss in zwei Hauptabschnitte, von denen der erste die einheitlichen Riechstoffe, der zweite die zusammengesetzten, nämlich die natürlichen ätherischen Öle und ihre Imitationen, zu behandeln hat.

Als Einleitung sei eine Übersicht der in letzter Zeit in Buchform erschienenen Fachlitteratur gegeben. Während bis vor Kurzem noch die Litteratur arm war an Büchern, welche über ätherische Öle und synthetische Riechstoffe handelten, und es namentlich in deutscher Sprache kein einziges Werk gab, welches die Forschungen auf diesem Gebiet bis zur Neuzeit zusammenfasst und die führende Stellung der deutschen Chemie würdig repräsentirt hätte, ist diese Lücke im Laufe der beiden letzten Jahre ausgefüllt worden. Den Reigen eröffnete ein kleines, aber recht brauchbares und über den behandelten Stoff gute Übersicht gebendes Werkchen von J. M. Klimont in Wien „Die synthetischen und isolirten Aromatica“¹⁾. In demselben Jahre wurde herausgegeben „Die ätherischen Öle“ von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann²⁾, wohl die bedeutendste litterarische Erscheinung auf diesem Specialgebiet, ein Handbuch, welches in umfassender Weise die Geschichte, Herkunft, Gewinnung der ätherischen Öle, ihre wissenschaftliche Erforschung und ihre Prüfung behandelt. Freilich hat der Um-

stand, dass das Werk im Auftrage der Firma Schimmel & Co. bearbeitet ist, das objective Urtheil der Verfasser und die rein objective Behandlung des Stoffes bedauerlicher Weise zuweilen beeinträchtigt³⁾. — Ein ebenfalls vortreffliches, auf streng wissenschaftlicher Grundlage beruhendes Werk bietet die französische Litteratur dar durch Charabot, Dupont und Pillet, die Verfasser von „Les huiles essentielles“⁴⁾. Bemerkenswerth ist darin der Versuch einer Eintheilung ätherischer Öle nicht auf der sonst üblichen botanischen, sondern auf rein chemischer Grundlage. Unter Annahme eines „Hauptbestandtheils“ werden die natürlichen Öle in Gruppen gesondert. Von französischer Fachlitteratur sei ferner noch kurz erwähnt E. Charabot, „Les Parfums artificiels“⁵⁾ sowie H. Labbé, „Essais des huiles essentielles“⁶⁾. — Aus der englischen Litteratur hebe ich das fleissige und gründliche Buch von Ernest J. Parry, „The chemistry of essential oils and artificial perfumes“⁷⁾ rühmend hervor, als eine Arbeit, welche sich würdig zur Seite stellt der schon vor 8 Jahren erschienenen vortrefflichen „Odorographia“ von J. Ch. Sawer. Ich schliesse dies Verzeichnis, indem ich aus der russischen Litteratur das in 2. Auflage erschienene Werk von Basarow und Monteverde anführe: „Duftende Pflanzen und ätherische Öle“⁸⁾.

I. Einheitliche Riechstoffe.

Die Eintheilung der einheitlichen Riechstoffe soll dieselbe sein, wie in meiner Veröffentlichung „Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe“⁹⁾, indem folgende Gruppen zu Grunde gelegt werden: 1. Alde-

³⁾ Eine genauere Besprechung dieses Werkes durch den Berichterstatter findet sich in der Seifensiederzeitung und Revue über die Harz-, Fett- und Ölindustrie **28**, No. 5.

⁴⁾ Paris 1899.

⁵⁾ Bändchen der Encyclopédie de chimie industrielle, Paris 1899.

⁶⁾ Bändchen der Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire (Paris, Gauthier-Villars und Masson & Cie.); ich habe das Werkchen besprochen in der Seifensiederzeitung **27** No. 50.

⁷⁾ London, Scott, Greenwood & Co., 1899, von mir besprochen in der Seifensiederzeitung **27**, No. 51.

⁸⁾ St. Petersburg 1899.

⁹⁾ Diese Zeitschr. 1900, 111.

¹⁾ Verl. von E. Baldamus, Leipzig 1899.

²⁾ Verl. von Jul. Springer, Berlin 1899.

hyde, 2. Alkohole und Ester, 3. Ketone, 4. Phenole, 5. Säuren, 6. stickstoffhaltige Riechstoffe, 7. Kohlenwasserstoffe. Zuvor ist noch zweier litterarischer Arbeiten allgemeineren Charakters zu gedenken.

Allgemeines. Osmophore Gruppen (von *ὄσμη*, der Geruch) nennen H. Rupe und K. von Majewski¹⁰⁾ solche Gruppen, welche erfahrungsgemäss sich in Riechstoffen häufig vorfinden und einen charakteristischen Geruch bedingen.

Besonders untersucht haben die Verfasser den Einfluss der Diazoimidogruppe $N \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$ auf den Geruch.

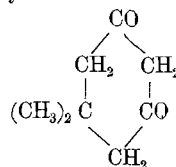
Die Aldehyd-, Nitro-, Nitril- und Diazoimidogruppe können sich in manchen Fällen vertreten, ohne den Charakter des Geruches sehr wesentlich zu ändern, z. B. im Bittermandelölytypus ($C_6H_5 \cdot CH \cdot O$, $C_6H_5 \cdot NO_2$, $C_6H_5 \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot N_3$) und im Vanillintypus (Vanillin, p-Cyanguajacol, p-Nitroguajacol). Die N_3 -Gruppe und die CN-Gruppe können den Aldehydrest ausser im Benzaldehyd auch im Piperonal bis zu einem gewissen Grade ersetzen. Künstlicher Moschus soll durch Austausch einer Nitrogruppe durch die CN-Gruppe oder die N_3 -Gruppe keine wahrnehmbare Änderung des Geruches erleiden. Sonst ist für die Diazoimidogruppe ein süsslicher Anisgeruch charakteristisch, wie er sich z. B. geltend macht, wenn dieser Rest in den Benzoësäuremethylester (am stärksten beim p-Triazo-Benzoësäuremethylester) oder in den Benzaldehyd (p-Triazobenzaldehyd) eingeführt wird. — Obwohl mit der Zuthellung eines neuen Namens als „osmophore“ Gruppen oder „aromatophore“ Gruppen, wie Klimont (a. a. O. S. 8) sie nennt, nichts erklärt ist, so ist doch die mit neuen Beispielen belegte Thatsache, dass chemisch sehr verschiedene Gruppen ähnliche Geruchswirkung hervorbringen, jedenfalls sehr bemerkenswerth. Wenn es gestattet ist, Vergleiche mit anderen physiologischen Wirkungen chemischer Substanzen zu ziehen, so lassen sich unschwer Analoga finden: Die gleiche Geschmacksempfindung des Süssens wird ausgelöst durch so verschieden constituirte Substanzen, wie Zucker, Saccharin, Dulcin, o-Nitrobenzoësäure. Ferner: So heterogene chemische Substanzen, wie es Chloroform, Amylen, Aldehyd und Äther sind, bewirken sämmtlich Narkose. Erklärt man die letztere Thatsache durch eine gemeinsame Affinität jener Substanzen zum Cholesterin der Blutkörperchen und dem Lecithin der Ganglienzellen des Gehirns¹¹⁾, so wird

man mit gleichem Rechte hinsichtlich der Geruchswirkung die Annahme machen können, dass jene osmophoren Gruppen die Riechstoffe befähigen, sich an das Protoplasma der Riechzellen in der Regio olfactoria anzulagern, so dass es chemische Reactionen sind, welche die Geruchsempfindung auslösen¹²⁾.

H. Erdmann¹³⁾ hat gefunden, dass verschiedene Geruchsstoffe, wie Citral, Rosenöl, Jonon, sich merklich in flüssiger Luft bei 190° lösen. Er spricht die Meinung aus, dass auch in der gasförmigen Luft die Riechstoffe gelöst seien, und dass für die Verdampfungsfähigkeit der Riechstoffe ihre spezifische Löslichkeit in der Luft maassgebend sei. Nach dieser Anschauung wäre das von Dalton aufgefundene Gesetz nicht allgemein gültig, dass nämlich die Sättigungscapazität eines Raumes für den Dampf irgend einer Flüssigkeit unabhängig ist von dem Vorhandensein und der Natur eines anderen in dem Raum befindlichen Gases. Dass jenes Gesetz Ausnahmen hat, scheint mit Rücksicht auf die grossen Mengen Naphtalindampfes, den benzolhaltiges oder alkoholhaltiges Leuchtgas mitzuführen vermag, nicht unwahrscheinlich; eine bestimmt begründete Anschauung wird sich indessen erst durch genau messende Versuche gewinnen lassen.

Aldehyde.

Ein sehr beachtenswerthes neues Reagens auf Aldehyde, welches namentlich für die bisher oft schwierige Identificirung von aliphatischen Aldehyden treffliche Dienste zu leisten vermag, ist von D. Vorländer¹⁴⁾ aufgefunden worden. Es reagiren nämlich die Hydroresorcine leicht mit Aldehyden ohne Condensationsmittel, indem zwei Mol. Hydroresorcin sich mit einem Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung vereinigen. Besonders geeignet zum Nachweis der Aldehyde ist das Dimethylhydroresorcin:



wegen der Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Condensationsproducte. Letztere haben den Charakter schwacher (ein- oder zweibasischer) Säuren und entsprechen der Formel I, worin

¹²⁾ Ich habe dieser Ansicht schon in dieser Zeitschr. 1899, S. 104 Ausdruck gegeben.

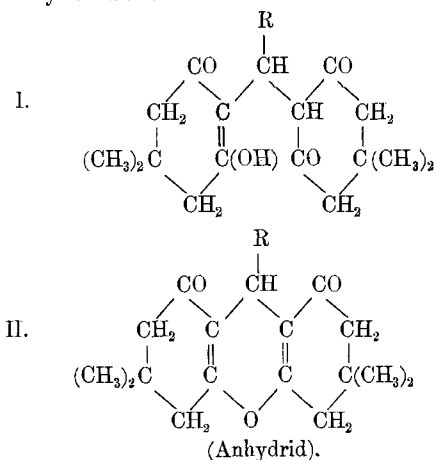
¹³⁾ J. pr. Chem. (2) **61**, 225.

¹⁴⁾ D. Vorländer, Ann. **309**, 348; Vorländer und Kalkow, Ber. **30**, 1801; O. Strauss, Inaug.-Diss. Halle a. S. 1899.

¹⁰⁾ Ber. **33**, 3401.

¹¹⁾ Kunkel, Handb. d. Toxikologie 1899, S. 389.

R das mit CHO verbundene Radical des Aldehydes bedeutet.



So lässt sich Formaldehyd auch aus sehr verdünnter neutraler oder schwach saurer Lösung mit einer wässrigen Lösung von Dimethylhydroresorcin als Methylenbisdimethylhydroresorcin¹⁵⁾ ausfällen und durch seinen Schmelzpunkt und die Analyse identificiren. Entsprechende Verbindungen liefern die höheren Aldehyde. Werden diese Condensationsproducte mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, z. B. mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, so gehen sie in ebenfalls krystallisirende Anhydride (Hydroxanthenderivate) über (Formel II). Dieselben Anhydride entstehen direct, wenn Dimethylhydroresorcin mit Aldehyd und Eisessig im Wasserbade erhitzt wird. Folgende Tabelle giebt die Schmelzpunkte der entsprechenden Verbindungen einiger Aldehyde:

Verbindung von Dimethylhydro- resorcin mit	F.	Anhydrid F.
Formaldehyd	187—188°	171°
Acetaldehyd	139—140° ¹⁶⁾	174°
Propionaldehyd	151° ¹⁶⁾	139°
Isovaleraldehyd	153—154° ¹⁶⁾	168°
Oenanthol	—	112°
Furfurol	158—160° ¹⁶⁾	
Benzaldehyd	193°	200°
Cuminaldehyd		172—173°
Zimmtaldehyd		125—126°
Vanillin		223°

Das Dimethylhydroresorcin ist als Reagens auf Aldehyde um so wichtiger, als die Ketone in wässriger Lösung nicht mit demselben reagieren.¹⁶⁾

Ein neuer Aldehyd der Fettreihe, der Nonylaldehyd, wurde von H. Walbaum und K. Stephan¹⁷⁾ im deutschen Rosenöl aufgefunden und aus den niedrig siedenden

Bestandtheilen desselben mit Hilfe der Natriumbisulfidverbindung rein dargestellt. Seine physikalischen Constanten sind Kp₁₃. 80 bis 82°, D¹⁵. 0,8277¹⁸⁾. Durch Oxydation mit Silberoxyd liefert er Pelargonsäure.

Den normalen Decylaldehyd C₁₀ H₂₀ O isolirte Karl Stephan¹⁹⁾ aus dem süßen Pommeranzenschalenöl und charakterisirte ihn als eine bei starker Verdünnung nach Pommeranzenschalen riechende Flüssigkeit vom Kp₇₅₅. 207 bis 209° und D¹⁵. 0,828, welche durch Oxydation in normale Caprinsäure übergeht und mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure nach Döbner's²⁰⁾ Reaction eine α-Nonyl-β-Naphtocinchoninsäure (F. 237°) liefert.

Das Interesse, welches dem Citral als dem Ausgangsmaterial für Darstellung des so erfolgreichen veilchenartigen Riechstoffes Jonon zukommt, hat neue wissenschaftliche Untersuchungen über jenen Aldehyd, den wesentlichen Bestandtheil des Citronenöles, Lemongrasöles, Verbenaöles und anderer Öle, hervorgerufen. Bekanntlich liefert Citral durch Condensation mit Aceton bei Gegenwart alkalischer Agentien Pseudojonon, welches durch Inversion mit Schwefelsäure in das isomere cyclische Jonon übergeht. Diese ursprünglichen Angaben des Patentes der Firma Haarmann & Reimer²¹⁾ haben eine Ergänzung dadurch erfahren, dass das so hergestellte Jonon kein einheitlicher Körper ist, dass es vielmehr aus zwei Isomeren besteht, von Tiemann α- und β-Jonon genannt. Bei Inversion des Pseudojonons mit verdünnter Schwefelsäure entsteht als Hauptproduct das niedriger siedende α-Jonon, charakterisirt durch ein bei 142° schmelzendes p-Bromphenylhydrazon, bei Inversion mit concentrirter Säure bildet sich hingegen hauptsächlich das höher siedende β-Jonon, charakterisirt durch ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 148°. Es hat sich nun weiter herausgestellt, dass auch zwei verschiedene Citrale unterschieden werden müssen. Schon Barbier und Bouveault²²⁾ haben diese Ansicht aufgestellt. Stiehl²³⁾ nahm sogar 3 isomere Aldehyde an, welche sich indessen als reine Verbindungen nicht erwiesen haben. Durch eine nachgelassene Arbeit Ferd. Tiemann's, mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kersch-

¹⁸⁾ Die Abkürzungen sind die üblichen, nämlich Kp₁₃. = Siedepunkt bei 13 mm Druck, D₀¹⁵ = Specifisches Gewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von 0°.

¹⁹⁾ J. pr. Chem. 62, 523.

²⁰⁾ Ber. 27, 352, 2020.

²¹⁾ D. R. P. No. 73 089.

²²⁾ Compt. rend. 121, 1159; 122, 844.

²³⁾ J. pr. Chem. 58, 51; 59, 497.

¹⁵⁾ Vorländer und Kalkow, Ann. 309, 370.
¹⁶⁾ Freunliche Privatmittheilung von Professor Vorländer.

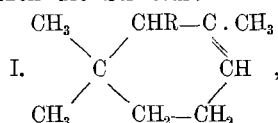
¹⁷⁾ Ber. 33, 2302.

baum²⁴⁾, werden die Verhältnisse folgendermaßen klargestellt: Jedes Citral, sei es natürlichen Ursprungs (aus Lemongrasöl, Citronenöl, Verbenaöl) oder durch Oxydation eines Terpenalkoholes gewonnen, besteht aus einem Gemisch zweier stereoisomerer Formen, welche dieselbe Structurformel $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$ besitzen. Diese als Citral *a* und Citral *b* zu unterscheidenden Formen lassen sich trennen durch Schütteln mit einer alkalischen Lösung von Cyanessigsäure. Citral *a* condensirt sich schnell zu Citraliden-Cyanessigsäure, Citral *b* nur langsam. Bei Behandlung mit chemischen Agentien (Regenerierung aus den Semicarbazonen oder den Sulfonsäuren) gehen beide Formen leicht in einander über. Die hauptsächlichsten Unterschiede von Citral *a* und Citral *b* ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

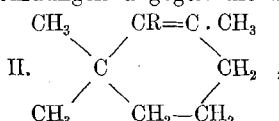
	Kp ₁₂	Semicarbazon F.	Citraliden- cyan- essigsäure F.	Oxim Kp ₁₁₋₁₂
Citral <i>a</i>	110—112°	164°	122°	143—145°
Citral <i>b</i>	102—104°	171°	95°	136—138°

Diese beiden raumisomeren Citrale liefern verschiedene stereoisomere Pseudojonone. Letztere verhalten sich aber bei Inversion mit Schwefelsäure gleich: mit verdünnter Säure entsteht aus beiden ein Gemenge aus viel α -Jonon, wenig β -Jonon, mit concentrirter Säure ein Gemenge aus viel β -Jonon neben wenig α -Jonon.

Wie nun die Verschiedenheit von α - und β -Jonon durch die chemische Formel auszudrücken ist, das sei hier gleich im Zusammenhange mitgetheilt. Es geht dies hervor aus weiteren Untersuchungen Tiemann's, welche von R. Schmidt²⁵⁾ veröffentlicht worden sind. Durch den Abbau der früher von Tiemann als „Spielarten“ bezeichneten beiden Jonone hat sich ergeben, dass ihre Verschiedenheit nicht auf Raumisomerie beruht, sondern dass sie verschiedene chemische Constitution besitzen. Die α -Verbindungen der Cyclocitralreihe besitzen die Structur:



die β -Verbindungen dagegen die Structur:



worin *R* für Jonon folgenden Rest bedeutet:
 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

²⁴⁾ Ber. **33**, 877, vgl. Ber. **31**, 3324.

²⁵⁾ Ber. **33**, 3703.

Schliesslich ist es auch geglückt, das Cyclocitral selbst, welches dem β -Jonon als Aldehyd zu Grunde liegt, darzustellen. Diese Darstellung rührt her von A. Strebel²⁶⁾, während die wissenschaftliche Bearbeitung von Tiemann und R. Schmidt²⁷⁾ ausgeführt ist. Das Cyclocitral lässt sich nicht direct aus Citral gewinnen, weil dieser Aldehyd bei dem Versuch, ihn durch Säuren zu invertiren, äusserst leicht in Cymol umgelagert wird²⁸⁾. Vereinigt man hingegen das Citral zunächst mit Cyanessigsäure²⁹⁾ und lässt nun auf die Citralidencyanessigsäure Säuren einwirken, so erfolgt der Ringschluss in gewünschter Weise und aus der entstandenen Cyclo-Citralidencyanessigsäure wird durch Behandlung mit Kalilauge die Cyanessigsäure wieder abgespalten. Das so gewonnene β -Cyclocitral entspricht obiger Formel II, wenn für *R* die Aldehydgruppe CHO eingesetzt wird. Mit Hülfe des Semicarbazons gereinigt, bildet β -Cyclocitral ein fast farbloses Öl (Kp₁₀ 88 bis 91°), dessen Geruch an den des Carvons erinnert. Durch Condensation mit Aceton liefert es fast quantitativ β -Jonon³⁰⁾.

Vom Citral ist ferner zu verzeichnen, dass es im deutschen Rosenöle nachgewiesen³¹⁾ wurde, und dass bei Verfütterung des Citrals an Thiere nach Versuchen von H. Hildebrandt³²⁾ im Harn eine zweibasische Säure C₁₀H₁₄O₄ (F. 187°) auftritt.

Zur Bestimmung des Citrals im Citronenöl hat J. Walther³³⁾ empfohlen, das ätherische Öl mit einer alkoholischen Lösung salzsauren Hydroxylamins von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Natriumbicarbonat zu erhitzen und dadurch das Citral in Citraloxim überzuführen. Das überschüssige Hydroxylamin wird zurücktitrirt. Schimmel & Co.³⁴⁾ fanden, dass diese Methode zu hohe Resultate giebt und erklärten sie für unbrauchbar. J. Walther³⁵⁾ wies indessen diese Kritik als unberechtigt zurück. Auch über das von Soldaini und Berté³⁶⁾ angegebene Citralbestimmungsverfahren mit Hülfe von Kaliumbisulfit urtheilten Schimmel & Co.³⁷⁾ nicht günstig. Parry³⁸⁾ benutzt

²⁶⁾ D. R. P. No. 108335.

²⁷⁾ Ber. **33**, 3719.

²⁸⁾ Tiemann, Ber. **32**, 108.

²⁹⁾ Tiemann, Ber. **31**, 3329, siehe auch oben.

³⁰⁾ Haarmann & Reimer, D. R. P. No. 116637.

³¹⁾ Walbaum und Stephan, Ber. **33**, 2305.

³²⁾ Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. **45**, 110.

³³⁾ Pharm. Centralh. **40**, 621.

³⁴⁾ Geschäftsbericht 1900, I, 19; Chem. Centr. 1900, I, 906.

³⁵⁾ Pharm. Centralh. **41**, 585.

³⁶⁾ Chem. Centr. 1899, II, 849.

³⁷⁾ l. c.

³⁸⁾ Chemist and Druggist **56**, 376.

zur Bestimmung des Citrals die von Tiemann entdeckte Citralidencyanessigsäure. Er destillirt von 200 ccm Citronenöl bei ca. 15 mm Druck 175 ccm ab und behandelt 10 ccm des Rückstandes mit einer Lösung von Cyanessigsäure in verdünnter Natronlauge. Durch Bestimmung des Volumens des ungelösten Öles³⁹⁾ berechnet er das in Lösung gegangene Citral und hieraus den Citralgehalt des Citronenöles. — Auch diese Methode wird von Schimmel & Co. abfällig beurtheilt⁴⁰⁾. Die Firma macht, obwohl sie bei Nachprüfung der Methode mit künstlich hergestellten Mischungen von bekanntem Citralgehalt gut stimmende Zahlen erhielt, den kaum ernst zu nehmenden Einwand, die Bestimmungsmethode sei für Citronenöl deswegen unbrauchbar, weil die aus den Fruchtschalen stammenden festen Bestandtheile ein genaues Ablesen des Volumens verhinderten.

Das leicht veränderliche Citronellal geht, wie Tiemann und Schmidt⁴¹⁾ bereits vor Jahren gefunden haben, bei Berührung mit Säuren (Essigsäureanhydrid) in das isomere cyclische Isopulegol über. Neuerdings stellte H. Labbé⁴²⁾ fest, dass reines Citronellal beim Stehen dieselbe Umwandlung erleidet. Dagegen konnte im Citronellaöl, welches das Citronellal in verdünntem Zustande (10 bis 20 Proc.) enthält, Isopulegol nicht nachgewiesen werden. Ein Acetal des Citronellals hat C. Harries⁴³⁾ als Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch erhalten (Kp_{12-13} 110 bis 112°). Die beste Ausbeute erzielte er nach der schönen von L. Claisen⁴⁴⁾ neuerdings angegebenen Methode zur Acetalisirung von Aldehyden und Ketonen.

Das Furfurol liefert nach Minunni und Carta-Salta⁴⁵⁾ mit Hydrazinsulfat ein Azin, welches aus Alkohol in gelben Krystallen krystallisirt (F. 111—112°). Das Furfurol findet sich bekanntlich im Nelkenöl⁴⁶⁾ und ist neuerdings auch im Kümmelöl-Vorlauf und in dem Destillationswasser des Vetiveröles von Schimmel & Co.⁴⁷⁾ aufgefunden worden.

Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde aus den zugehörigen

³⁹⁾ Ein hierzu wie zu anderen Untersuchungen ätherischer Öle geeigneter Absorptionsapparat ist von Chapman und Burgess angegeben (Chem. Centr. 1900, II, 779).

⁴⁰⁾ Geschäftsbericht 1900, II, 23.

⁴¹⁾ Ber. 29, 913; 30, 27.

⁴²⁾ Chem. Centr. 1900, I, 195.

⁴³⁾ Ber. 33, 857.

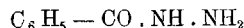
⁴⁴⁾ Ber. 31, 1010.

⁴⁵⁾ Chem. Centr. 1900, I, 340.

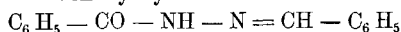
⁴⁶⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1896, II, 57; E. Erdmann, J. pr. Chem. (II), 56, 154.

⁴⁷⁾ Geschäftsber. 1900, I, 46.

Säuren beruht nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Curtius⁴⁸⁾ auf der Fähigkeit der Säurehydrazide, in schwach alkalischer Lösung Selbstreduction zu erleiden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht Benzhydrazid

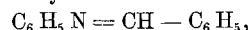


in Benzalbenzoylhydrazin



über, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd, Benzoësäure und Hydrazinsulfat zerfällt. Ausführlichere Angaben über diese interessante und, wie es scheint, recht allgemein anwendbare Reaction stehen zu erwarten.

Eine andere bemerkenswerthe Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde haben sich die Farbwerke Höchst⁴⁹⁾ patentiren lassen. Sie beruht darauf, dass Dibenzylanilin $C_6H_5 - N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ durch Oxydation zunächst in Benzaldehyd und Monobenzylanilin zerfällt. Letzteres oxydirt sich weiter zu Benzylidenanilin



welches durch Mineralsäuren in Benzaldehyd und Anilin gespalten wird. Ganz entsprechend verhalten sich die Derivate des Dibenzylanilins, so dass man nach demselben Verfahren auch zum o- und p-Nitrobenzaldehyd gelangt. Als Ausgangsmaterial sind freilich ebenso wie bei den älteren Verfahren von Kalle & Co. die reinen Nitrobenzylchloride erforderlich.

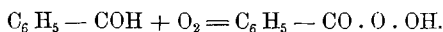
Der Vorgang der Oxydation des Benzaldehyds an der Luft hat eine einfache, allen Thatsachen gerecht werdende Erklärung gefunden, seitdem es A. Baeyer und V. Villiger⁵⁰⁾ gelungen ist, das Benzoylwasserstoffsperoxyd in reinem Zustande zu isoliren und als Zwischenproduct der Oxydation des Benzaldehyds nachzuweisen⁵¹⁾. Benzoylwasserstoffsperoxyd ist aufzufassen als ein Wasserstoffsperoxyd, in welchem ein H-Atom durch Benzoyl $C_6H_5 \cdot CO$ vertreten ist. Die reine Substanz stellt eine bei 41 bis 43° schmelzende Krystallmasse von durchdringendem Geruch dar; sie hat saure Eigenschaften und bildet Salze. Der theoretische Vorgang bei der Oxydation von Benzaldehyd an der Luft spielt sich nach Baeyer und Villiger folgendermaassen ab: Ein Molecül Benzaldehyd verbindet sich mit 1 Mol. Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsperoxyd:

⁴⁸⁾ Ber. 33, 2559.

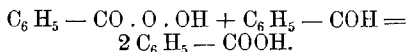
⁴⁹⁾ D. R. P. No. 110173.

⁵⁰⁾ Ber. 33, 1569.

⁵¹⁾ Schon C. Engler (Ber. 30, 1677 und 33, 1103) gab eine im Princip richtige Erklärung des Oxydationsvorganges, nahm aber als Zwischenproduct Benzoylsperoxyd an.



Letzteres wird durch ein zweites Molecül Benzaldehyd reducirt unter Bildung von 2 Mol. Benzoëssäure:



Wird das zuerst entstandene Benzoylwasserstoffsperoxyd durch Zusatz von Essigsäureanhydrid in Benzoylacetylsperoxyd übergeführt und dadurch weiterer Einwirkung entzogen, so wird doppelt so viel Luftsauerstoff absorbiert, als bei Anwendung von reinem Benzaldehyd. Dasselbe ist der Fall bei Anwesenheit leicht oxydabler Körper, wie Indigotinctur, auf welche das gebildete Benzoylwasserstoffsperoxyd ein Atom seines Sauerstoffs überträgt.

Dass Aldehyde unter Umständen auch oxydirend wirken können, zeigt eine Mittheilung von A. Haller⁵²⁾, wonach durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Borneolnatrium neben öligen Producten d-Benzyliden-campher entsteht. Entsprechend wirken andere aromatische Aldehyde auf Borneolnatrium ein. Es erfolgt zunächst Oxydation zu Natriumcampher, welcher sich mit dem Aldehyd weiter condensirt.

Neue Aldehyde hat J. Bougault⁵³⁾ durch Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf solche aromatische Substanzen erhalten, welche, wie Anethol, Isosafrol, Isoapiol, eine Propenylgruppe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ enthalten. Dabei geht diese Gruppe in den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ über. So entsteht aus Anethol quantitativ der Aldehyd $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CHO}$, welcher als eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Flüssigkeit beschrieben wird. Kp. 252 bis 254°. In ähnlicher Weise erhielt Bougault⁵⁴⁾ Phenylacetaldehyd aus Styrol. Mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht aus Styrol ein Zwischenproduct $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHJ}-\text{CH}_2(\text{OH})$, welches mit Silbernitratlösung behandelt, in Phenylacetaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHO}$ übergeht. Auf die Patente von H. Erdmann⁵⁵⁾ zur technischen Herstellung von Phenylacetaldehyd aus Zimmtsäure sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen.

In dem alten, von Cahours angegebenen und in der Praxis eingebürgerten Verfahren der Anisaldehyddarstellung durch Oxydation von Anethol mittels Chromsäure lässt sich nach Labbé⁵⁶⁾ die Chromsäure

auch durch Salpetersäure von 14° Bé. ersetzen. Die Ausbeute betrug 70 Proc.

R. Pschorr und C. Sumuleanu⁵⁷⁾ haben einige neue Derivate des Vanillins dargestellt durch Einführung der Nitrogruppe in die Orthostellungen zur Aldehydgruppe. Von Interesse ist, dass sich Acetvanillin nahezu quantitativ so erhalten lässt, dass man — entsprechend der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung von Phenolen — Vanillin in der berechneten Menge Normalkalilauge löst und mit wenig mehr als der theoretischen Menge mit Äther verdünnten Essigsäureanhydrids schüttelt.

Über Aldehydmoschus ist von Albert Baur-Thurgau und A. Bischler eine Arbeit veröffentlicht worden⁵⁸⁾. Der Aldehydmoschus ist ein Dinitroderivat des Butylxylylaldehyds und bildet gelbliche Krystalle (F. 112°). Er liefert zwei krystallisierende Oxime und ein bei 147° schmelzendes Diacetylproduct. Die Darstellung des Butylxylylaldehydes ($\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CHO}$) erfolgt durch Erhitzen von Butylxylylglyoxylsäure⁵⁹⁾ für sich oder besser durch Erhitzen dieser Säure mit p-Toluidin und Kochen der Schmelze mit 50 proc. Schwefelsäure.

Alkohole und Ester.

Die Darstellung des bisher in grösseren Mengen schwer erhältlichen Isopropylalkohols gelingt nach einem Patente von E. Merck⁶⁰⁾ leicht durch elektrolytische Reduction des Acetons, am besten in saurer wässriger Lösung. Daneben bildet sich Pinakon, welches durch fractionirte Destillation von dem Isopropylalkohol zu trennen ist.

n-Nonylalkohol findet sich nach K. Stephan⁶¹⁾ im süßen Pommeranzenöl. Kp.₁₂ . 98 bis 101°; D₁₅ . 0,840. Der Alkohol riecht wie Citronellol und ist charakterisirt durch ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 62 bis 64°.

l-Linalool wurde von H. Walbaum und K. Stephan⁶²⁾ im deutschen Rosenöl nachgewiesen.

Citronellol, bereits bekannt als Bestandtheil des bulgarischen Rosenöles, ist, wie dieselben Forscher fanden, auch im deutschen Rosenöl vorhanden. Das Citronellol ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit starker Ameisensäure bei Wasserbadtemperatur ein beständiges Formiat bildet, während sich sämtliche anderen Terpenalkohole

⁵²⁾ Compt. rend. **130**, 688.

⁵³⁾ Compt. rend. **130**, 1766.

⁵⁴⁾ Compt. rend. **131**, 528.

⁵⁵⁾ D. R. P. No. 107228 und 107229.

⁵⁶⁾ Chem. Centr. 1900, I, 255.

⁵⁷⁾ Ber. **32**, 3405.

⁵⁸⁾ Ber. **32**, 3647.

⁵⁹⁾ Ber. **31**, 1346.

⁶⁰⁾ D. R. P. No. 113 719.

⁶¹⁾ J. pr. Chem. (2), **62**, 532.

⁶²⁾ Ber. **33**, 2304.

unter diesen Umständen in Terpene umwandeln oder vollkommen zersetzen. Diese Methode ist zur Reinigung geeignet, während der sichere Nachweis durch Darstellung des citronellylphtalsäuren Silbers⁶³⁾ zu führen ist.

Barbier's und Bouveault's „Rhodinol“ aus Pelargoniumöl ist nach Tiemann und Schmidt ein Gemisch aus d- und l-Citronellol. Bouveault⁶⁴⁾ hält indessen an der Auffassung fest, dass „Rhodinol aus Pelargoniumöl“ chemisch verschieden sei von Citronellol. Der dem „Rhodinol“ entsprechende Aldehyd, das „Rhodinal“, gehe durch Säuren nicht wie Citronellal in Isopulegol, den ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ über, sondern in Menthon, das gesättigte Keton $C_{10}H_{18}O$.

H. Labbé⁶⁵⁾ hat eine Natriumdisulfitverbindung des Citronellols wie des Geraniols bei 8stündigem Kochen erhalten.

F. W. Semmler⁶⁶⁾ hat nachgewiesen, dass der Unterschied von Borneol und dem durch Bertram und Walbaum aus Camphen dargestellten Isoborneol nicht, wie bisher meist angenommen wurde, auf Raumisomerie beruht, sondern auf chemischer Verschiedenheit. Borneol ist ein secundärer Alkohol⁶⁷⁾, Isoborneol hingegen ein tertiärer. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht Isoborneol leicht in Dihydrocamphen über. Dem Borneol liegt ein anderes Dihydrocamphen zu Grunde, welches sich nicht durch Sauerstoffentziehung aus Borneol, wohl aber durch Chlorentziehung aus dem Pinenchlorhydrat (dem sogen. künstlichen Campher) darstellen lässt. Welches Kohlenstoffskelett dem Isoborneol zukommt, das hängt ab von der Constitution des Camphens.

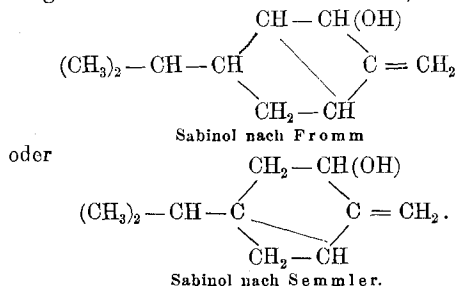
Konowalow⁶⁸⁾ zeigte, dass aus Borneol oder Menthol die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Camphen bez. Menthen fast quantitativ entstehen durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei 60 bis 100°. Umständlicher erreicht L. Tschugaeff⁶⁹⁾ denselben Zweck, indem er die Terpenalkohole in Xanthogensäureester überführt und diese trocken destilliert.

In derselben Weise, wie sich an Camphen durch Behandlung mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure Wasser anlagern und das Acetat des Isoborneols erhalten lässt,

bildet sich aus Fenchon das Acetat des Isofenchylalkohols. Dieser Alkohol ist von J. Bertram und J. Helle⁷⁰⁾ näher untersucht worden. Er krystallisiert und hat die Constanten $F. 61,5-62^{\circ}$; $Kp_{13} . 97-98^{\circ}$; $D_{15} . 0,9613$ (im flüssigen Zustande). Durch Oxydation liefert er nicht Fenchon, sondern ein mit Fenchon isomeres Keton. — Der Isofenchylalkohol wurde auch von J. Kondakow und E. Lutschinin⁷¹⁾ aus dem Fenchon durch Anlagerung von Salzsäure und Behandlung des entstandenen Fenchylchlorids mit feuchtem Silberoxyd erhalten.

Ein neuer Terpenalkohol ist im Sadebaumöl (Oleum Sabinae) aufgefunden und von Emil Fromm⁷²⁾ Sabinol genannt worden. Dieser Alkohol hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, $Kp. 208-209^{\circ}$, $D^{20} . 0,9432$. Er lässt sich sehr leicht in p-Cymol bez. in Derivate des Cymols (Cuminalkohol, Cuminsäure) überführen⁷³⁾; andererseits steht er in naher Beziehung zu dem isomeren Tanacetone, da er durch Oxydation α -Tanacetogendicarbonsäure liefert und, wie Semmler⁷⁴⁾ gefunden hat, beim Kochen mit Zinkstaub direct in Tanacetone übergeht.

Die Constitution des Sabinols ist sowohl von E. Fromm⁷⁵⁾ als auch von F. W. Semmler⁷⁶⁾ eingehend studiert worden. Beide gelangen zu sehr ähnlichen Formeln, nämlich:



Sabinol ist also ein secundärer Alkohol, dessen Hydroxylgruppe im Ringe steht, während eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylengruppe in der Seitenkette vorhanden ist (Beispiel eines Alkohols, der nach der Bezeichnung Semmler's zur „Pseudoklasse“ der Terpenreihe gehört. Ob die Formel Fromm's oder Semmler's die richtige ist, hängt ab von der noch nicht völlig feststehenden Constitution des Tanacetons.

⁶³⁾ H. Erdmann, J. pr. Chem. (2) **56**, 40.
⁶⁴⁾ Chem. Centr. 1900, II, 95 aus Bull. Soc. Chim. Paris (3), **23**, 458.

⁶⁵⁾ Chem. Centr. 1900, I, 258 aus Bull. Soc. Chim. Paris (3), **21**, 1077.

⁶⁶⁾ Ber. **33**, 774.

⁶⁷⁾ Constitutionsformel siehe diese Zeitschr. **1900**, 112.

⁶⁸⁾ Chem. Centr. 1900, I, 1101 aus Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 76.

⁶⁹⁾ Ber. **32**, 3332.

⁷⁰⁾ J. pr. Chem. (2), **61**, 293.

⁷¹⁾ J. pr. Chem. (2), **62**, 1.

⁷²⁾ Ber. **31**, 2025; **33**, 1191.

⁷³⁾ Cymol und Cuminsäure treten auch nach Verfütterung des Sabinols an Thiere im Harn auf nach H. Hildebrandt, Arch. experim. Pathol. u. Pharmak. **45**, 110.

⁷⁴⁾ Ber. **33**, 1462.

⁷⁵⁾ l. c.

⁷⁶⁾ Ber. **33**, 1459.

Einen neuen Terpenalkohol, das Pinenol $C_{10}H_{16}O$, erhielt E. Genvresse⁷⁷⁾, indem er in abgekühltes Pinen oder Terpentinöl nitrose Dämpfe (aus Salpetersäure und Stärke) oder Stickoxyd leitete und das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen fractionirt destillirte. Das Pinenol wird als hellgelbe, in Wasser unlösliche, angenehm riechende Flüssigkeit ($Kp_{740} . 225^{\circ}$) beschrieben, welche die Ebene des polarisirten Lichtes links dreht und 1 Mol. Brom bindet, der Essigsäureester als ein lavendelölartig riechendes Öl ($Kp_{40} . 150^{\circ}$). Das Pinenol ist ein secundärer Alkohol, welcher durch Oxydation in ein Keton, das Pinenon, übergeht. Letzteres ist charakterisirt durch ein krystallisirtes Oxim vom Schmelzpunkt 89° .

Das α -Santalol $C_{15}H_{23}.OH$ ist der Hauptbestandtheil des ostindischen Sandelholzöles und wurde durch H. von Soden⁷⁸⁾ aus dem mit alkoholischer Kalilauge verseiften Öle rein dargestellt. Durch fractionirte Vacuumdestillation wurde der Terpenalkohol von den niedriger siedenden Sesquiterpenen und dem höher siedenden β -Santalol annähernd getrennt und mit Hülfe des sauren Phtalylesters weiter gereinigt. Das α -Santalol bildet ein farbloses, dickes, schwach rechtsdrehendes Öl vom Siedepunkt 301 bis 302° . Das Santalylacetat siedet 10° höher und ist ebenfalls schwach rechtsdrehend. — Ein Gemisch aus α - und β -Santalol kommt unter der Bezeichnung „Gonorol“ als Mittel gegen Gonorrhoe in den Handel⁷⁹⁾. Mit Wasserdämpfen ist Santalol schwer flüchtig, durch fractionirte Destillation mit überhitztem Wasserdampf lässt es sich indessen reinigen.

Sesquiterpenalkohole, welche von dem α -Santalol verschieden sind, finden sich im westindischen Sandelholzöl⁸⁰⁾. Sie haben secundären oder tertiären Charakter und lassen sich nur unvollständig verestern.

Ein aromatischer Alkohol, dessen natürliches Vorkommen zum ersten Mal nachgewiesen worden ist, ist der Phenyläthylalkohol $C_6H_5 - CH_2 - CH_2(OH)$, welcher synthetisch durch Reduction des Phenylacetaldehyds gewonnen werden kann. H. von Soden und W. Rojahn⁸¹⁾ fanden diesen Alkohol im deutschen und im bulgarischen Rosenöl, sowie in den durch Extraction der

Blüthen hergestellten französischen Rosenpräparaten (Rosenpomade, Essence concrète à la rose, Rose pure) auf. Er bildet einen sehr erheblichen Bestandtheil des ätherischen Öles der Rosenblüthen (bis zu $46,5$ Proc.), geht aber bei der Destillation der letzteren mit Wasserdampf fast vollständig in das Wasser über und kann dem „Rosenwasser“ durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Im Rosenöl selbst bleibt nur wenig zurück. — Dies Vorkommen von Phenyläthylalkohol im ätherischen Blüthenöle der Rosen wurde von anderer Seite bestätigt⁸²⁾. Walbaum erhielt ihn aus dem ätherischen bez. petrolätherischen Extracte getrockneter oder frischer Rosenblätter in guter Ausbeute, aus dem Rosenöl selbst nur in sehr geringer Menge. — Der Phenyläthylalkohol hat die physikalischen Constanten $Kp . 219^{\circ}$, $D^{15} . 1,024$, besitzt einen eigenthümlich aromatischen, nur wenig rosenartigen Geruch und ist in Wasser ziemlich löslich. Charakterisirt ist er ausserdem durch sein Phenylurethan vom Schmelzpunkt $79-80^{\circ}$, sowie dadurch, dass er durch Oxydation mit Chromsäure in Phenylessigsäure ($F . 76-77^{\circ}$) übergeht (als Zwischenproduct der Oxydation entsteht der schön krystallisirende Phenylessigsäureester des Phenyläthylalkohols, ($F . 28^{\circ}$)).

Das nächst höhere Homologe des Phenyläthylalkohols, der Phenylpropylalkohol $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2(OH)$, findet sich nach einem Patente von Schimmel & Co.⁸³⁾ neben Zimmtalkohol in einigen Harzen und Balsamen, wie Xantorrhoeaharz, Tolubalsam, Storax, Perubalsam. Durch Kochen mit concentrirter Ameisensäure wird der Phenylpropylalkohol in den Ameisensäureester übergeführt, während der Zimmtalkohol hierbei verharzt. Aus dem Ameisensäureester wird durch Verseifen und Fractioniren der reine Alkohol gewonnen. $Kp . 235^{\circ}$; $Kp_{12} . 119^{\circ}$; $D^{15} . 1,007$.

Der Benzoësäurebenzylester ist zwar in reinem Zustande fast geruchlos, mag hier indessen Erwähnung finden als ein wesentlicher Bestandtheil mehrerer natürlich vorkommender Balsame. Seitdem in ihm das therapeutisch wirksame Princip des Perubalsams erkannt ist⁸⁴⁾, wird er synthetisch dargestellt und von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter der Bezeichnung Peruscabin und Peruol⁸⁵⁾

⁷⁷⁾ Compt. rend. **130**, 918.

⁷⁸⁾ Arch. Pharm. **238**, 353.

⁷⁹⁾ Riehl, Wiener klinische Wochenschr. **XI**, 1203. Das Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandtheile des ostindischen Sandelholzöles ist der Firma Heine & Co. patentirt (D.R.P. No. 110485 und 116815).

⁸⁰⁾ Soden, Pharm. Zeit. **45**, 229; Soden und Rojahn, Pharm. Zeit. **45**, 878.

⁸¹⁾ Ber. **33**, 1720, 3063.

⁸²⁾ H. Walbaum Ber. **33**, 1903, 2299; Walbaum und Stephan Ber. **33**, 2305.

⁸³⁾ D.R.P. No. 116 091.

⁸⁴⁾ Diese Zeitschr. 1900, S. 987; Einführungsarbeit aus der Neisser'schen Universitätsklinik von R. Sachs, Deutsche medic. Wochenschr. 1900, No. 39.

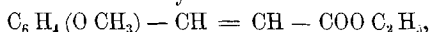
⁸⁵⁾ Peruscabin ist reiner Benzoësäurebenzylester, Peruol eine 25 proc. Lösung in Ricinusöl.

als Mittel gegen Scabies in den Handel gebracht. Kp_9 . 173°; Kp_{744} . 323°; D^{18} . 1,1214.

Der Zimmtsäurebenzylester, ebenfalls ein Bestandtheil des Perubalsams, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hat einen etwas ausgesprochenen Geruch als der Benzoësäurebenzylester. F . 37°; Kp_9 . 213°.

Benzoësäure- und Zimmtsäureester als Destillationsproducte von Balsamen sollen nach einem Patente von Gebr. Evers⁸⁶⁾ dadurch zu reinigen sein, dass man die Destillationsproducte mit 5 Proc. Bleioxyd, Bleicarbonat oder ähnlichen Metallverbindungen auf 50° erhitzt und dann durch Extraction oder durch Pressen die flüssigen Ester und Kohlenwasserstoffe von den Harzen trennt.

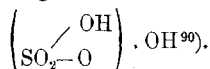
Ein Ester, dessen natürliches Vorkommen bisher nicht bekannt war, der p-Methoxy-Zimmtsäure-Äthylester



ist von P. van Romburgh⁸⁷⁾ im Kaempferiaöl aufgefunden worden. Der Ester krystallisirt in grossen, bei 50° schmelzenden Krystallen.

Ketone.

Die Untersuchungen von A. Baeyer und V. Villiger⁸⁸⁾ über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone haben sehr bemerkenswerthe Resultate ergeben, welche hier nicht unerwähnt bleiben dürfen, da sie sowohl für die Charakteristik einzelner Ketone, wie namentlich für die Constitutionsbestimmungen complicirterer cyclischer Ketone von Bedeutung sind. Das Caro'sche Reagens besteht aus einer Mischung von Kaliumpersulfat und concentrirter Schwefelsäure. An Stelle des Persulfates kann auch die durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende freie Persulfosäure verwandt werden⁸⁹⁾. Die Persulfosäure verwandelt sich unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure in ein neues Oxydationsmittel, welches durch die Eigenschaft gekennzeichnet ist, Anilin in neutraler Lösung zu Nitrosobenzol zu oxydiren. Nach Baeyer's Untersuchungen ist das neuentstandene Oxydationsmittel (Caro'sche Säure) aufzufassen als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd oder als die Hydroxylverbindung des Schwefelsäureions



⁸⁶⁾ D.R.P. No. 117626.

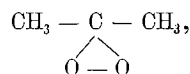
⁸⁷⁾ Schimmel & Co., Geschäftsbericht 1900, II, 37.

⁸⁸⁾ Ber. **32**, 3625; **33**, 124, 858.

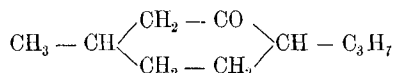
⁸⁹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. No. 110 249 und 105 857.

⁹⁰⁾ Eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält man daher auch durch Mischung von 5 proc. Wasser-

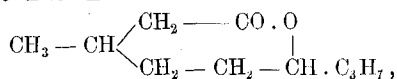
Die Reactionsproducte, welche bei Einwirkung dieses Reagens auf Ketone entstehen, können dreierlei Art sein. Entweder sind es einfache Superoxyde, wie beim Diäthyl- oder Dipropylketon: stechend riechende, unbeständige Öle, welche aus Jodkalium Jod abscheiden. Oder es sind polymere Superoxyde. Dies ist der Fall beim Aceton, welches bei Mischung mit Caro'schem Reagens sofort Acetonsuperoxyd in Krystallen (F . 132—133°) ausfallen lässt. Diese Verbindung, welche sich zum Nachweis von Aceton eignet, entspricht nicht der einfachen Form



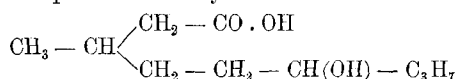
sondern ist dimolecular, geht aber bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in das einfache unbeständige Superoxyd über. Eine dritte Klasse von Substanzen, zur Gruppe der Lactone gehörig, entsteht bei Einwirkung der Caro'schen Säure auf cyclische Ketone, wie Menthon, Tetrahydrocarvon, Suberon. Diese Lactone entstehen in der Weise, dass sich zwischen die CO-Gruppe und das nächste C-Atom des Ringes ein O-Atom einschiebt. So bildet sich z. B. aus Menthon



das ϵ -Lacton



welches durch Kochen mit Natronlauge in die entsprechende Oxyssäure

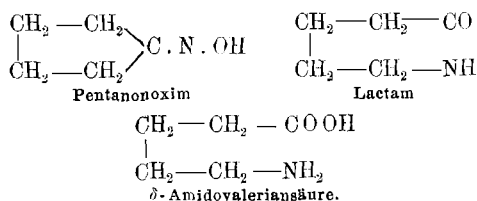


übergeht.

In ganz ähnlicher Weise hat O. Wallach⁹¹⁾ die Ringsprengung cyclischer Ketone mit Hülfe der Oxime bewerkstelligt. Werden die gesättigten cyclischen Ketoxime mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so schiebt sich die NH-Gruppe in derselben Weise wie oben der Sauerstoff zwischen zwei C-Atome des Ringes ein (Beckmann'sche Umlagerung), es entsteht ein Lactam, welches sich unter geeigneten Bedingungen glatt zu einer Amidosäure der Fettreihe aufspalten lässt. Diese Umwandlung gelingt bei pentacyclischen, hexacyclischen und heptacyclischen Ketonen. Beispiel:

stoffsperoxydlösung mit dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure.

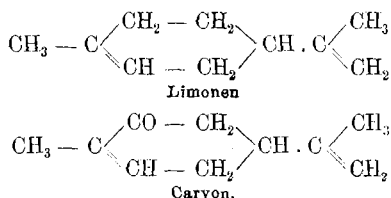
⁹¹⁾ Ann. **312**, 171; **309**, 1.



Das Methylnonylketon, der Hauptbestandtheil des Rautenöles, siedet nach H. Carotte⁹²⁾ in reinem Zustande bei 230,6° (766 mm) und liefert ein in langen Nadeln krystallisiertes Oxim (F. 45°). Mit Benzaldehyd bildet das Keton ebenfalls krystallisierende Verbindungen.

Interessant ist, dass sich ein zuerst von H. v. Pechmann dargestelltes merkwürdiges Diketon, das grüngelb gefärbte Diacetyl, auch in der Natur vorfindet. Schimmel & Co.⁹³⁾ wiesen es in dem Destillationswasser des Vetiveröles, des Kümmel-, Nelken- und des Sadebaumöles nach.

Das Carvon, jenes ungesättigte Keton, welches in Mischung mit Limonen das Kümmelöl bildet und für den Geruch dieses ätherischen Öles charakteristisch ist, lässt sich nach Tschügäeff⁹⁴⁾ in optisch actives Limonen überführen. Bisher war nur die umgekehrte Umwandlung von Limonen in Carvon thatsächlich ausgeführt. Die Rückverwandlung gelingt mit Hülfe der von Tschügäeff aufgefundenen Xanthogensäuremethode⁹⁵⁾. Die Beziehungen beider Substanzen werden durch folgende Formeln verdeutlicht:

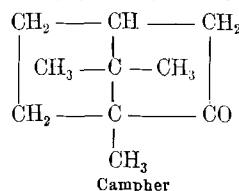


Zur Bestimmung des Carvons in Mischungen mit Limonen hat H. Labbé⁹⁶⁾ vorgeschlagen, das Gemenge mit Natriumdisulfidlösung zu kochen, welche mit kohlensaurem Natron versetzt ist. Das Carvon wird dadurch in dihydrosulfonsaures Natron übergeführt, das Limonen kann mit Äther ausgeschüttelt und gewogen werden. Auch durch Titrirung der schwefligen Säure vor und nach der Operation lässt sich die Carvonbestimmung ausführen.

Eine andere Methode zur Carvonbestimmung in ätherischen Ölen ist von

J. Walther⁹⁷⁾ angegeben worden. Sie beruht darauf, dass das Carvon durch Kochen mit einer bestimmten Menge Hydroxylamin in sein Oxim übergeführt und das überschüssige Hydroxylamin zurücktitriert wird⁹⁸⁾.

Die Discussion über die Formel des Laurineencamphers, welche zwischen hervorragenden deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Chemikern seit Jahren geführt wird und äusserst fruchtbar gewesen ist für die wissenschaftliche Erkenntniss einer grossen Anzahl von Verbindungen, die mit dem Campher in engerer oder weiterer Beziehung stehen, dauert fort. Drei verschiedene Constitutionsformeln werden zur Zeit discutirt, welche sich an die Namen Bredt, Tiemann und Bouveault knüpfen. Je mehr wissenschaftliches Material über dieses Gebiet zusammengetragen wird, um so siegreicher scheint die Bredt'sche Formel:



aus dem Streit der Meinungen hervorzugehen. Die von Bouveault aufgestellte Formel wurde zwar von W. A. Noyes⁹⁹⁾ auf Grund der Synthese eines angeblichen Campherderivates für erwiesen erklärt, aber J. Bredt¹⁰⁰⁾ zeigte, dass dieser Schluss ein voreiliger war. Einer der entschiedensten Verfechter der Bouveault'schen Formel, G. Blanc, ist neuerdings durch seine Arbeiten zu dem Schluss gelangt, dass diese Formel nicht haltbar sei und aufgegeben werden müsse¹⁰¹⁾. Die gleichen Folgerungen ergeben sich aus nachgelassenen Arbeiten von Tiemann¹⁰²⁾. — Näher kann hier auf den interessanten Gegenstand nicht eingegangen werden, da die Erörterung zu tief in die theoretische Terpenchemie führen würde. Wer sich für das wissenschaftliche Studium dieser Fragen interessirt, dem sei ausser den citirten Arbeiten die Lectüre der Abschnitte über „Geschichte des Camphers“ und „Structurformeln des Camphers und seiner Derivate“ aus dem Werke von Charabot, Dupont

⁹⁷⁾ Chem. Centr. 1900, II, 970.

⁹⁸⁾ Diese Bestimmungsmethode ist möglicherweise dadurch mit einem Fehler behaftet, dass Carvoxim nach Wallach Ann. **279**, 368 und Harries Ber. **31**, 1810 noch ein zweites Mol. Hydroxylamin additionell zu binden vermag. E

⁹⁹⁾ Ber. **33**, 54.

¹⁰⁰⁾ Ann. **314**, 397.

¹⁰¹⁾ Compt. rend. **131**, 803.

¹⁰²⁾ Ber. **33**, 2935.

⁹²⁾ Compt. rend. **131**, 1225.

⁹³⁾ Geschäftsbericht 1900, I, 46, II, 59; Chem. Centr. 1900, I, 907.

⁹⁴⁾ Ber. **33**, 735.

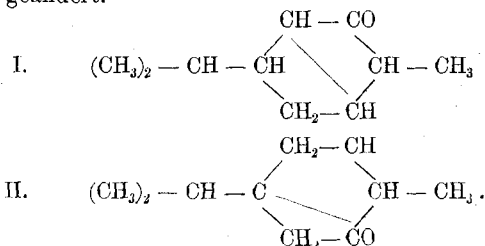
⁹⁵⁾ Siehe oben unter Alkohole.

⁹⁶⁾ Chem. Centr. 1900, I, 1155 aus Bull. Soc. Chim. (2), **23**, 280.

und Pillet „Les huiles essentielles“¹⁰³⁾ empfohlen.

Im Anschluss an den Laurineencampher sei hier der gleich zusammengesetzte Eucalyptuscampher oder das Eudesmol genannt, eine Substanz, welche sich nach Smith¹⁰⁴⁾ in mehreren Eucalyptusarten findet. Zur Darstellung eignet sich das Öl von Eucalyptus macrorrhyncha. Das Eudesmol $C_{10}H_{16}O$ krystallisirt in weissen, leicht sublimirenden Nadeln (F. 79 bis 80°); sein Sauerstoffatom scheint aber weder alkoholischer noch ketonischer Natur, sondern in ätherischer Weise gebunden zu sein, wie dies der Fall ist beim Cineol (Eucalyptol).

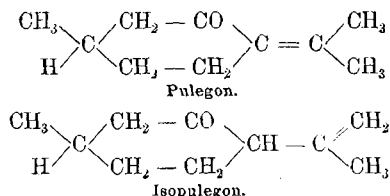
Die Formel des Tanacetons (Thujons), des für Rainfarnöl charakteristischen Bestandtheils, steht noch nicht ganz sicher fest. Semmler und Tiemann¹⁰⁵⁾ haben die Formel I aufgestellt. Dieselbe wird neuerdings von Semmler¹⁰⁶⁾ modificirt und in II umgeändert.



Durch Erhitzen geht das Tanaceton in einen isomeren Körper von intensivem Kümmelgeruch über, das Carvotanacetone, welches sich als ein wahrer hydrirter Cymolabkömmling erwiesen hat¹⁰⁷⁾. — Nach einer Arbeit von E. Fromm¹⁰⁸⁾ über das Sabinol kommt der älteren Tanacetoneformel (I) die grössere Wahrscheinlichkeit zu. Semmler¹⁰⁹⁾ hält indessen Fromm's Schlussfolgerungen nicht für beweiskräftig.

Das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ ist bekanntlich ein pfefferminzartig riechendes Keton, welches den Hauptbestandtheil des Poleyöles bildet. Dieses natürlich vorkommende Pulegon ist von Tiemann und Schmidt¹¹⁰⁾ vor mehreren Jahren synthetisch dargestellt worden. Indem sie Citronellal durch Essigsäureanhydrid in das cyclische Isopulegol verwandelten und diesen secundären Alkohol zu dem entsprechenden Keton oxydirten, er-

hielten sie das Isopulegon. Durch Schütteln mit Baryumhydrat lässt sich Isopulegon in das sehr ähnliche, gleich zusammengesetzte Pulegon verwandeln. Es war bislang nicht klar, durch welche Formeln dem Verhältniss zwischen Pulegon und Isopulegon Ausdruck zu geben ist. C. Harries u. G. Roeder¹¹¹⁾ haben sich nun eingehend mit diesem Gegenstand beschäftigt und folgende Formeln wahrscheinlich gemacht:



Sie zeigten, dass die umgekehrte Reaction, die Umwandlung von Pulegon in Isopulegon, erreichbar ist durch Behandlung von Hydrobrompulegon mit basischem Bleinitrat. Aus einer Mischung von Pulegon und Isopulegon lässt sich letzteres dadurch isoliren, dass Pulegon durch Aluminiumamalgam in hochsiedende Producte übergeführt und dann leicht von dem Isopulegon getrennt werden kann. Die genannten Forscher wiesen ferner nach, dass das aus Citral gewonnene Isopulegon ein Gemenge von zwei stereoisomeren Ketonen ist, die sie als α - und β -Isopulegon unterscheiden.

Über neue wissenschaftliche Arbeiten, welche die veilchenartigen Ketone $C_{13}H_{20}O$ betreffen, wurde bereits oben im Zusammenhange mit Citral berichtet. Hier sei noch erwähnt, dass der bekannte, das Ionon betreffende Patentstreit zwischen Haarmann & Reimer in Holzminden und Fritzsche & Co. in Hamburg eine überraschende Wendung dadurch genommen hat, dass das Reichsgericht die Sache an das Berufungsgericht zurückgewiesen hat, unter einer Urtheilsbegründung¹¹²⁾, welche in patentrechtlicher Beziehung bedeutsam ist und allgemeines Aufsehen erregt hat.

Das Verbenon ist ein von Kerschbaum¹¹³⁾ im spanischen Verbenaöl neu aufgefundenes Keton. Es stellt ein wasserunlösliches, farbloses Öl dar von campher- und pfefferminzähnlichem Geruch. $Kp_{16} . 103$ bis 104° ; $D^{17} . 0.974$; $\alpha_D = + 66^\circ$. Formel: $C_{10}H_{14}O$ oder $C_{10}H_{16}O$. Das Verbenon ist namentlich charakterisirt durch ein in Blättchen krystallisirendes Semicarbazon (F. 208 bis 209°). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird dies Keton in eine Keton-

¹⁰³⁾ Paris 1899.

¹⁰⁴⁾ Schimmel & Co., Geschäftsber. 1900, I, 24 aus Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales **33**, 86.

¹⁰⁵⁾ Ber. **30**, 437.

¹⁰⁶⁾ Ber. **33**, 275.

¹⁰⁷⁾ Semmler, Ber. **33**, 2455.

¹⁰⁸⁾ Ber. **33**, 1201.

¹⁰⁹⁾ Ber. **33**, 2459.

¹¹⁰⁾ Ber. **29**, 913; **30**, 27.

¹¹¹⁾ Ber. **32**, 3357.

¹¹²⁾ Chemikerzeitung **25**, 19.

¹¹³⁾ Ber. **33**, 889.

säure $C_9H_{14}O_3$ (F. 127 bis 128°) übergeführt, welche durch alkalische Bromlösung die Baeyer'sche Norpinsäure¹¹⁴⁾ liefert.

Jasmon ist ein Keton $C_{11}H_{16}O$, welches A. Hesse¹¹⁵⁾ zu etwa 3 Proc. im Jasminblüthenöl aufgefunden hat. Kp_{773} . 257—258°. D. 0,945. Charakterisirt ist es ferner durch ein krystallisiertes Oxim (F. 45°) und ein Semicarbazon (F. 201—204°).

Phenole.

Der Hauptbestandtheil des Anis- und Sternanisöles, das Anethol, hat nach Orndorff und Morton¹¹⁶⁾ im reinsten Zustande die physikalischen Constanten F. 22,5° und Kp_{731} . 233,6°. Es polymerisirt sich leicht unter Bildung von Isoanethol oder Anisoïn. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und auch mit Alkohol bildet es Additionsproducte, von denen das letztere durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Anetholhydrochlorid als pfefferminzartig riechendes Öl erhalten wird.

R. Delange¹¹⁷⁾ hat sowohl Eugenol wie Safrol durch entsprechende Behandlung in dasselbe Propylbrenzcatechin (F. 60°) übergeführt.

Von technischem Interesse sind zwei Patente, welche E. Merck¹¹⁸⁾ auf Darstellung monomolecularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols ertheilt wurden. Es handelt sich dabei um das für die Vanillingewinnung wichtige Aceteugenol bez. Acetisoeugenol. Wie E. Merck gefunden hat, können diese Acetverbindungen in der Kälte erhalten werden durch Behandlung der Phenole mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Mengen concentrirter Schwefelsäure. Ebenso wie Schwefelsäure wirken auch andere Condensationsmittel, wie Chlorzink, Natriumacetat, ferner organische Basen und zwar vorzugsweise wasserfreies Pyridin.

Stickstoffhaltige Riechstoffe.

Nach dem Bericht des Botanischen Gartens in Buitenzorg auf Java für 1898 ist Blausäure in den Blättern verschiedener Pflanzen, Elateriospermum Tapos, Euphorbiaceae spec. (Euphorbiaceae), Sponia virgata (Celtideae) u. a. enthalten.

Anthranilsäuremethylester, ein cha-

rakteristischer Bestandtheil des Orangenblüthenöles, ist jetzt auch im Öl der süßen Pomeranzenschalen¹¹⁹⁾, weniger sicher im Limettenblüthenöl¹²⁰⁾ nachgewiesen worden. — Synthetisch hergestellt wird der Ester durch die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation¹²¹⁾. Er dient zur Bereitung verschiedener synthetischer Riechstoffcompositionen¹²²⁾, wie Irolène, Narceol, Amanthol.

Der Methylantranilsäuremethylester findet sich nach H. Walbaum¹²³⁾ im Mandarinöl von Citrus madurensis Loureiro und ist Träger des eigenthümlichen Geruches dieses Öles. Die physikalischen Constanten des ebenfalls blau fluorescirenden Esters werden folgendermaassen angegeben: F. 18,5—19,5°; Kp_{13} . 130—131°; D¹⁵. 1,120.

Die Herstellung und Verwendung dieses Esters ist von der Firma Schimmel & Co.¹²⁴⁾ zu Patent angemeldet¹²⁵⁾.

Indol, welches von A. Hesse¹²⁶⁾ in dem aus Jasminpomade isolirten Jasminblüthenöle aufgefunden worden ist, konnte von demselben Forscher nicht nachgewiesen werden in einem „Jasminpur“, welches durch Extraction frischer Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnen war. Hesse schliesst daraus, dass sich Indol erst während der Enflourage bilde¹²⁷⁾.

Das Vorkommen von Skatol (Methylindol) im Zibeth, der Absonderung besonderer Drüsen der Zibethkatze (Viverra Civetta), ist durch eine Untersuchung von Walbaum¹²⁸⁾ wahrscheinlich gemacht. Er erhielt aus 100 g Zibeth 0,1 g einer Substanz, welche den Geruch und den Schmelzpunkt des Skatols besass und wie dieses eine rothe Pikrinsäureverbindung lieferte.

Kohlenwasserstoffe.

F. W. Semmler¹²⁹⁾ unterscheidet eine Pseudo- und eine Orthoklasse der Terpene (und ihrer Derivate). Die Pseudoverbindungen enthalten den Complex

¹¹⁹⁾ Parry, Chemist and Druggist **56**, 462; Schimmel & Co., Geschäftsbericht 1900, I, 18 (Chem. Centr. 1900, I, 906).

¹²⁰⁾ Parry, Chemist and Druggist **56**, 993.

¹²¹⁾ Nach den Patenten No. 110 386, 113 942, 120 120.

¹²²⁾ Geschützt durch D.R.P. No. 122 290.

¹²³⁾ J. pr. Ch. (2), **62**, 135.

¹²⁴⁾ P.A. Sch. 16201 IV/12 q und Sch. 16923 IV/23 a vom 9. 7. 1900.

¹²⁵⁾ Synthetisch ist der Methylantranilsäuremethylester auch von mir schon vor Jahren hergestellt worden. Er riecht wie Anthranilsäuremethylester, nur etwas schwächer und bietet in der Verwendung vor letzterem keinerlei Vortheil.

¹²⁶⁾ Ber. **32**, 2612.

¹²⁷⁾ Ber. **33**, 1590.

¹²⁸⁾ Ber. **33**, 1903.

¹²⁹⁾ Ber. **33**, 1455.

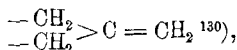
¹¹⁴⁾ Ber. **29**, 1910.

¹¹⁵⁾ Ber. **32**, 2611; Heine & Co., Französisch. Patent No. 293 124 vom 6. Octob. 1899.

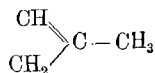
¹¹⁶⁾ Chem. Centr. 1900, I, 903 aus Amer. Chem. J. **23**, 181; das neue, mit 1901 in Kraft getretene, Deutsche Arzneibuch (4. Aufl.) hat reines Anethol an Stelle von Anisöl aufgenommen und schreibt vor: F. 20 bis 21°; Kp . 232 bis 234°.

¹¹⁷⁾ Compt. rend. **130**, 659.

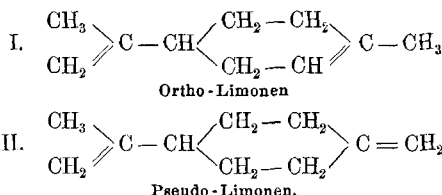
¹¹⁸⁾ D.R.P. No. 103 581 und 109 445.



also eine Methylengruppe, welche durch doppelte Bindung mit einem Kernkohlenstoffatom vereinigt ist, die Orthoverbindungen dagegen den Complex



mit einer doppelten Bindung im Kern. Beide Klassen von Verbindungen liefern dieselben Halogenwasserstoffadditionsproducte. Als Beispiel diene das Limonen.

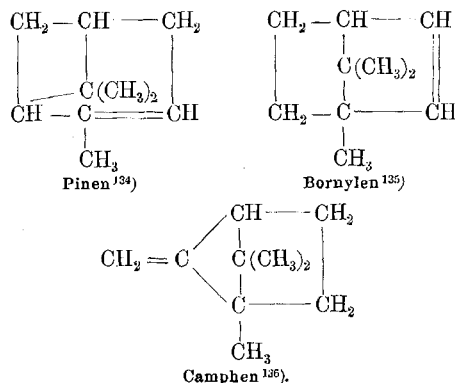


Für das active Limonen ist die Formel I durch Tiemann und Semmler bewiesen; das inactive Dipenten besteht nach Semmler wahrscheinlich grösstentheils aus Pseudo-Limonen.

C. Engler¹³¹⁾ hat für die Oxydation des Pinens durch Luftsauerstoff durch quantitative Bestimmungen nachgewiesen, dass — wie man schon früher annahm — zunächst ein superoxydartiges Oxydationsproduct entsteht, indem sich molecularer Sauerstoff anlagert. Im Ganzen werden etwa 2 Mol. Sauerstoff absorbiert. Die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs befindet sich in activem Zustande und wird bei Anwesenheit von oxydirbaren Körpern (Acceptoren), z. B. Indigschwefelsäure, an diese abgegeben. Bei Abwesenheit solcher fremden Körper gehen allmählich — schnell beim Erwärmen — innere Oxydationsprocesse mit dem Pinen selbst vor sich und der active Sauerstoff verschwindet. — Ganz analog verhalten sich andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Amylen. Trimethylenäthylen, Hexylen, welche etwa 1 Mol. Sauerstoff aufnehmen, ebenso auch, wie es scheint, die meisten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Wasser wird beim Schütteln mit jenen Peroxyden zu Wasserstoffsulphoxyd oxydirt. Ebenfalls beruht auf diesen Vorgängen das Bleichen des Palmöles, des Bienenwachses, des mit Bienenwachs zusammen geschmolzenen Carnaubawachses, das Nachbleichen des lagernden Paraffins, die Oxydation des Leinöles. Ebenso auch der Process des Ranzigwerdens der Fette. — Hinsichtlich des Oxydationsvorganges beim

Benzaldehyd sind Engler's Anschauungen durch die bereits gewürdigte Arbeit von Baeyer und Villiger¹³²⁾ ergänzt worden.

Durch Erhitzen von Pinenjodhydrat mit concentrirtem alkoholischen Kali ist von G. Wagner und W. Brykner¹³³⁾ ein neues Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das Bornylen, erhalten worden. Das Bornylen ist fest, aber ungemein flüchtig. F. 97,5—98° Kp₇₅₀. 149—150°. Bei Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung liefert es active Camphersäure. Die Verfasser nehmen daher an, dass dies Bornylen das dem Campher und Borneol entsprechende Terpen sei. Das Bornylen tritt somit an die Stelle, welche bisher dem Camphen zugewiesen wurde. Letzteres steht nicht in so directer Beziehung zum Campher, es hat nach Semmler ein anderes Kohlenstoffskelett, welches keinen sechsgliedrigen Ring enthält. Folgende Formeln geben die Beziehungen der genannten 3 Terpene wieder:



Über das Phellandren liegt eine neue Arbeit von O. Wallach¹³⁷⁾ vor, die zu einer endgültigen Entscheidung über die Constitution dieses Terpens noch nicht geführt hat.

Limonentetrabromid lässt sich nach Godlewsky und Bojanowitsch¹³⁸⁾ in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub leicht zu Limonen reduciren, was insofern von Interesse ist, als das Tetrabromid am häufigsten zur Identificirung des Limonens benutzt wird.

Ein neues bicyclisches Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das Thujen, hat Tschügäeff¹³⁹⁾ erhalten, indem er Thujylalkohol in den Xanthogensäuremethylester überführte und diesen der trocknen Destillation unterwarf. Nach Tschügäeff kommt dieser Methode eine allgemeine

¹³²⁾ Siehe oben S. 941.

¹³³⁾ Ber. **33**, 2121.

¹³⁴⁾ Tiemann und Semmler, Ber. **28**, 1345; Baeyer, Ber. **29**, 22; Semmler, Ber. **33**, 3420.

¹³⁵⁾ Wagner & Brykner, l. c.

¹³⁶⁾ Semmler, Ber. **33**, 3420.

¹³⁷⁾ Ann. **313**, 345.

¹³⁸⁾ Journ. d. russischen phys.-chem. Ges. **30**, No. 2 (vgl. Tschügäeff, Ber. **33**, 736).

¹³⁹⁾ Ber. **33**, 3118.

¹³⁰⁾ Die Wasserstoffatome des Kernes können auch substituiert sein.

¹³¹⁾ Ber. **33**, 1090, 1100.

Bedeutung zur Überführung von Terpenalkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu ¹⁴⁰⁾. Neue Terpene sind im ostindischen Sandelholzöl gefunden worden: Santen¹⁴¹⁾ C_9H_{14} , Kp. 139–140°, charakterisirt durch ein in kornblumenblauen Krystallen sich ausscheidendes Nitrosochlorid (F. 108°); α -Santal¹⁴²⁾ $C_{15}H_{24}$, Kp. 253–254°; β -Santal¹⁴³⁾ $C_{15}H_{24}$, Kp. 263–264°.

Als neues Sesquiterpen sei auch das Zingiberen $C_{15}H_{24}$ erwähnt, welches nach von Soden und Rojahn¹⁴⁴⁾ den Hauptbestandtheil des Ingweröles bildet. Kp. 269 bis 270°; D^{20}_D 0.872, opt. Drehung -69° .

Cymol, und zwar ein von Terpenen freies, fast reines Cymol, enthalten, wie P. Klason¹⁴⁵⁾ nachgewiesen hat, in bedeutender Menge die Sulfilaugen, welche bei Darstellung von Sulfitecellulose aus Tannenholz entstehen. Es ist hierdurch eine neue Quelle zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes erschlossen.

[Schluss folgt.]

Das Vergleichsmanometer.

Von Dr. H. Rabe.

In meiner Abhandlung „Über Gas und Flüssigkeitsmessungen“¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass meine Geschwindigkeitsmessmethode — Erzeugung einer ablesbaren Druckdifferenz in der Leitung mittels messbarer Drosselung — directe Vergleichen gestattet und somit in jeder Secunde über den Verlauf continuirlicher chemischer Prozesse völlig automatisch Aufschluss giebt. Da es sich nun in der Praxis behufs Erhöhung der Genauigkeit als nothwendig erwiesen hat, die Ablesungen unmittelbar nebeneinander vorzunehmen, habe ich speciell für Gase einen derartigen Apparat construiert.

Der Apparat (Fig. 1) — Vergleichsmanometer²⁾ genannt — besteht aus zwei nebeneinander auf dem Brett *A* montirten einschenkigen Manometern D_1 und D_2 , die durch die Stützen F_1 und F_2 mit Alkohol vom spec. Gew. 0,8 gefüllt und durch Hahn H_1 mit einander ausgeglichen werden. Da zu Geschwindigkeitsmessungen von Gasen mit geringem Überdruck nur geringe Druckdifferenzen zur Verfügung stehen, giebt man dem Vergleichsmanometer nach Einstellung der Spitzen $C_1 C_2 C_3$ mit der Wasserwaage mit Hilfe von Klötzchen eine solche Neigung, dass 1 mm Wassersäule 100 bez. 50 bez. 20 mm ablesbarer Flüssigkeitssäule entspricht. Natürlich kann für Gase, die unter höherem Druck

stehen, dem Vergleichsmanometer eine stärkere Neigung bis zur Senkrechten gegeben werden. Die Skala *K* ist mittels des Griffes *M* verstellbar.

Zur Controlle absoluter Übereinstimmung beider Schenkel D_1 und D_2 , besonders bei schwachen Neigungen, setzt man nach Öffnung des Hahns H_2 und nach Verschluss des rechten + - Stützens den linken + - Stützen einem Überdruck aus und stellt durch Stellschrauben L_1 und L_2 bei 0 und 250 mm genaue Übereinstimmung her. Die zwischen diesen beiden Zahlen sich etwa ergebenden Niveaungleichheiten, die von minimalen Abweichungen der Röhren von den Geraden herrühren, werden besonders vermerkt.

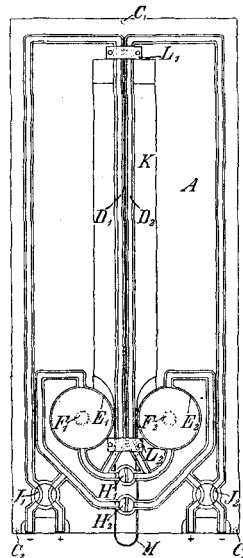


Fig. 1.

Während der Messungen sind die Hähne H_1 und H_2 geschlossen. Besondere Vorsicht erfordert die Verbindung und Lösung der Messleitungen, d. h. der vor und hinter den Messwiderständen, also z. B. den Hahnmessern, Geschwindigkeitsmessern etc., abzweigenden Leitungen, da gewöhnlich in jeder für sich ein grösserer Druck herrscht, als den Flüssigkeitssäulen des Vergleichsmanometers entspricht. Es sind deshalb Wechselhähne¹⁾ I_1 und I_2 eingefügt, die je nach ihrer Stellung die Manometerschenkel entweder unter sich oder mit den + - und - - Stützen verbinden. Bei jeder Trennung oder Verbindung müssen die Wechselhähne in einer um 90° gegen die gezeichnete Stellung gedrehten Anordnung sich befinden.

Das Vergleichsmanometer erlaubt bei gleichen Rohrweiten und Messwiderständen, directe Schlüsse auf die Gasmengen zu ziehen, und zwar, falls beide Manometerangaben übereinstimmen, auf gleiche Mengen, falls sie verschieden sind, auf das Verhältniss ihrer Wurzelzahlen. So kann man besonders leicht Theilströme überwachen, wenn man dem Theilstrom mit geringerem Reibungswiderstand eine besondere Drosselung nach Maassgabe des Manometers giebt.

Bei Verschiedenheit des spec. Gew. werden die Manometerangaben durch Division mittels der

¹⁴⁰⁾ Ber. 32, 3332.

¹⁴¹⁾ Fr. Müller, Arch. Pharm. 238, 366.

¹⁴²⁾ Guerbet, Compt. rend. 130, 1324; von Soden, Arch. Pharm. 238, 353.

¹⁴³⁾ Daselbst.

¹⁴⁴⁾ Pharm. Zeit. 45, 414.

¹⁴⁵⁾ Ber. 33, 2343.

¹⁾ Z. f. a. Ch. 1900, H. 10.

²⁾ G. M. No. 152 339.

¹⁾ G. M. No. 152 220.