

chemischen Erwerbstätigkeit günstiger, für einen anderen weniger günstig ausfallen. Im großen ganzen muß es aber soweit der deutsche Tarif in Betracht kommt, als in der chemischen Industrie günstiges bezeichnet werden. Bei Aufrechterhaltung der derzeitigen Zollverhältnisse für die größte Zahl chemischer Erzeugnisse bringt der neue deutsche Zolltarif eine Verstärkung des Zollschatzes auf Gebieten, auf denen die ausländische Konkurrenz gegenüber der deutschen Industrie einen natürlichen Vorsprung genießt. Ein wichtiger Hilfsstoff, Soda, ist im Zolle herabgesetzt worden. Hierin liegt für einen großen Teil unserer Industrie gegenüber dem bisherigen Zustand eine entschiedene Verbesserung.

### Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe im Jahre 1904.

Von F. ROCHUSSEN.  
(Eingeg. d. 5./5. 1905.)

Das vergangene Jahr, über das im folgenden Bericht erstattet sei, stand in wirtschaftlicher Beziehung unter dem Zeichen des neuen Zolltarifs. Wie für die meisten Zweige der chemischen Technik, so ist auch für die in Rede stehende, hochentwickelte Industrie der ätherischen Öle eine Reihe von Zollerhöhungen vorgesehen, die teils den fremdländischen Wettbewerb in künstlichen Riechstoffen, wie Vanillin (bisher 50 M, jetzt 80 M pro kg), Cumarin, Heliotropin usw. (bisher zollfrei, jetzt 80 M pro kg) einschränken sollen und deshalb für die heimische Industrie von Vorteil sein dürften, teils aber der letzteren schweren Schaden anzutun geeignet sind. Hierzu ist besonders zu rechnen die Erhöhung des Zolles für Öle von 20 M auf 30 M pro 100 kg, wobei nur für italienisches Zitronen-, Orangen- usw. Öl sowie für russisches Anisöl vertragsmäßig der alte Satz stehen geblieben ist. Ferner bedeutet die Zollerhöhung für Gewürzsämereien, wie Kümmel, Fenchel, von 3 auf 4 M pro 100 kg eine schwere Schädigung, da auch die längst erstrebte Kompensation durch Freigabe der als Viehfutter sehr geschätzten Destillationsrückstände bislang nicht erfolgt ist. Zollfrei bleiben Terpentiniöl und Fichtennadelöl.

Gegenüber den hochschutzzöllnerischen

Bestrebungen, denen die Vereinigten Staaten bekanntlich seit einer Reihe von Jahren huldigen, mag als Kuriosum erwähnt werden, daß die dortigen Zollbehörden eine Reihe von „künstlichen“ Ölen, wie Cassiaöl, Jasminöl, Rosenöl u. a., gemäß den für die natürlichen Öle geltenden Bestimmungen zollfrei einlassen<sup>1)</sup>, während andere Länder, wie Österreich, Frankreich, ihre Zollsätze wesentlich erhöht haben. Auch Japan erhöht in kurzem seine Wertzölle auf „Drogen, Chemikalien, Medikamente“ von 10% auf 15%.

Von den wichtigeren Artikeln der Branche erfuhren eine wesentliche Preissteigerung: Kampfer infolge des japanischen Monopsgesetzes, sodann Terpentiniöl infolge der von den amerikanischen Fabrikanten beschlossenen Produktionseinschränkung, endlich Bergamottöl in Anbetracht des schlechten Ernteergebnisses.

Die im Vorjahr mitgeteilte Statistik möge durch folgende Zahlenangaben (s. Tabelle S. 1130) ergänzt werden.

In wissenschaftlicher Beziehung hat das abgelaufene Jahr eine große Anzahl Veröffentlichungen gezeigt, deren Ergebnisse zum Teil technische Verwendung fanden und durch Patente geschützt wurden. Von diesen erfuhr besonders das Problem der Darstellung des synthetischen Kampfers vielfache Bearbeitung. Das hierhergehörende im vorjährigen Berichte<sup>2)</sup> besprochene Verfahren (D. R. P. 134 553) scheint den Erwartungen nicht entsprochen zu haben, wenigstens ist das deutsche Patent kürzlich gelöscht worden. Vermutlich hat dies darin seinen Grund, daß das nach der Patentschrift als Ausgangsmaterial dienende Terpentiniöl zu teuer einsteht und die Ausbeuten die dort angegebene hohe Zahl von 38% nicht erreichen. Eine Erklärung der bei der Reaktion sich vollziehenden Umsetzung versucht Forster<sup>3)</sup> zu geben, der die Angaben der Patentschrift (Bildung von Pinyloxalat und -formiat) dahin berichtigt, daß sich saures Bornyloxalat bildet, das beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser direkt Kampfer bilden soll. Mit dieser Erklärung stehen aber die früheren von Schindelmeyer mitgeteilten Beobachtungen in Widerspruch. Neuere Verfahren<sup>4)</sup>, meist im Besitz der Firma Schering, gehen direkt vom

1) Diese Z. 17, 1802 (1904).

2) Diese Z. 17, 145 (1904).

3) Chemist and Druggist 64, 289 (1904).

4) D. R. P. 154 107; 158 717. Franz. P. 339 504. Engl. P. 6652/1904. D. R. P. 157 590. Engl. P. 28 035/1904.

	G e g e n s t a n d	1902	1903	1904
1.	a. Zahl der chemischen Betriebe . . . . . b. Zahl der darin beschäftigten Vollarbeiter . . . . .	7 352 156 488	7 747 168 950	8 004 177 461
2.	a. Einfuhrwert der Rohstoffe und Fabrikate der chemischen Industrie Deutschlands in 1000 M . . . . . b. Ausfuhrwert derselben . . . . .	322 867 430 411	350 817 448 244	377 628 473 499
3.	E i n - u n d A u s f u h r ä t h e r i s c h e r Ö l e (außer Terpentin-, Kampfer-, Rosmarin-, Wacholderöl) a. Einfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . . b. Ausfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . .	409 6 309 425 5 683	418 6 036 424 5 942	462 6 156 491 6 874
4.	E i n - u n d A u s f u h r a l k o h o l - o d e r ä t h e r h a l t i g e r E s s e n z e n a. Einfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . . b. Ausfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . .	942 1 884 180 359	924 1 958 206 617	817 1 213 271 807
5.	E i n - u n d A u s f u h r v o n P a r f ü m e r i e n , w o h l r i e c h e n d e n W ä s s e r n u n d F e t t e n , S e i f e i n T ä f e l c h e n (auch parfümiert) a. Einfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . . b. Ausfuhr, Menge in t . . . . . Wert in 1000 M . . . . .	442 2 050 6 460 15 570	458 2 041 7 076 12 577	500 2 247 7 092 12 625

K a m p f e n aus, das durch Hydratation mittels Säuren in Isoborneol oder dessen Ester übergeführt wird; aus diesen Produkten wird sodann durch Oxydationsmittel ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , Ozon, Luft, Sauerstoff,  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , C a r o s c h e Säure) in Kampfer übergeführt. Ein Handelsprodukt bildet der synthetische Kampfer, der sich übrigens durch seine optische Inaktivität vom Japankampfer unterscheidet, bis jetzt noch nicht. Zur Reindarstellung des Kampfens und des Pinenhydrochlorids sind verschiedene Verfahren angegeben worden<sup>4)</sup>. Die synthetische Darstellung von C a s s i n - b l ü t e n ö l ist von S c h i m m e l u. Co.<sup>5)</sup> vervollkommen worden; H a a r m a n n u. R e i m e r isolierten aus natürlichem Cassieblütenöl einen Sesquiterpenalkohol „Farnesol“<sup>6)</sup> und ließen sich dessen Verwendung zur Darstellung von Blumengerüchen<sup>7)</sup> schützen. Zum gleichen Zweck verwandten H e i n e u. Co.<sup>8)</sup> den von ihnen aus Neroliöl und Petitgrainöl<sup>9)</sup> isolierten Alkohol Nerol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Auf die Gewinnung von V e i l - c h e n r i e c h s t o f f e n beziehen sich Verfahren von H a a r m a n n u. R e i m e r<sup>10)</sup> (Darstellung vier isomerer Methyljlonone), B a y e r u. Co.<sup>11)</sup> (Darst. von  $\psi$ -Jonon mit  $\text{NaNH}_2$ ), C o u l i n<sup>12)</sup> (Homologe des  $\psi$ -Jononhydrats), V e r l e y<sup>13)</sup> (Cyklo-

eitralidenverbindungen), K n o e v e n a g e l (Citralidenacetessigester)<sup>14)</sup>. Zur Darstellung des V a n i l l i n s dienen Verfahren von F r o g e r - D e l a p i e r r e<sup>15)</sup>, sowie R i d d l e<sup>16)</sup>, beide vom Isoeugenol ausgehend, ferner kann hierzu das Patent von F r i t z s c h e u. C o.<sup>17)</sup> zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin gerechnet werden. Der Gewinnung und Reinigung von Aldehyden dienen die Verfahren von B a y e r u. C o.<sup>18)</sup> (aus Ameisenestern und Organomagnesiumverbindungen), D a r - z e n s<sup>19)</sup> (aus Ketonen und  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern), B é h a l und S o m m e l e t<sup>20)</sup> (aus Formamid oder alkylsubstituierten Formamiden und Organomagnesiumverbindungen), S o m m e r<sup>21)</sup> (aromatische Dioxyaldehyde aus Monoxyaldehyden mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), G r i e s h e i m - E l e k t r o n<sup>22)</sup> (Reinigung von Aldehyden mittels  $\text{SO}_2$ ).

Die von C h a r a b o t und seinen Mitarbeitern zuerst systematisch in Angriff genommene Frage nach der Bildung und Umwandlung der organischen Substanz in den Pflanzen, speziell der ätherischen Öle und ihrer Komponenten, ist von den Genannten auch im abgelaufenen Jahre mit Erfolg weiter bearbeitet worden. In Gemeinschaft mit H é b e r t untersuchte C h a r a b o t<sup>23)</sup> den Säuregehalt von Pflanzen und konnte feststellen, daß die

<sup>4)</sup> D. R. P. 153 924. Amer. P. 747 629.  
<sup>5)</sup> D. R. P. 150 170, Zus.-P. zu D. R. P. 139 635.  
<sup>6)</sup> D. R. P. 149 603.  
<sup>7)</sup> D. R. P. 150 501. <sup>8)</sup> D. R. P. 155 287.  
<sup>9)</sup> D. R. P. 150 945. <sup>10)</sup> D. R. P. 150 827.  
<sup>11)</sup> D. R. P. 147 839. <sup>12)</sup> D. R. P. 150 771.  
<sup>13)</sup> D. R. P. 153 575 und 160 834.

<sup>14)</sup> D. R. P. 156 115. <sup>15)</sup> D. R. P. 150 981.  
<sup>16)</sup> Amer. P. 754 164. <sup>17)</sup> Franz. P. 344 837.  
<sup>18)</sup> D. R. P. 157 573. <sup>19)</sup> Franz. P. 337 175.  
<sup>20)</sup> Franz. P. 347 399. <sup>21)</sup> D. R. P. 155 731.  
<sup>22)</sup> D. R. P. 154 499.  
<sup>23)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) **31**, 1107 (1904).

Säure sich in den Blättern anreichert. In den verschiedenen Organen und während der einzelnen Entwicklungsperioden treten Schwankungen der Azidität ein; während der Entfaltung der Blüte erreicht sie ihr Maximum. Weiter beschäftigten sich dieselben Forscher mit der Verteilung der Riechstoffe im Mandarinen- und Orangenbaum<sup>24)</sup> und beobachteten, daß das ätherische Öl der einzelnen Organe verschiedene Löslichkeit im Pflanzenzellsaft zeigt. Bei normal entwickelten Pflanzen ist das Blatt am reichsten, die Wurzel am ärmsten an löslichen Stoffen. Nach Charabot und Laloue<sup>25)</sup> produziert die Basilikumpflanze vor der Blüteperiode die Hauptmenge Öl in den Blättern und Stengeln; während dieser Zeit reichert sich das Öl in den Blütenständen an, um zur Zeit der Befruchtung sich auf Blüten und grüne Organe gleichmäßig zu verteilen. Bei diesen Wanderungen schwankt die Zusammensetzung des Öls erheblich; hierüber gibt die Originalarbeit genaue Einzelheiten.

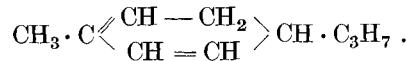
In bezug auf Gewinnung und Aufarbeitung der ätherischen Öle ist aus dem Berichtsjahre nur wenig wesentlich Neues mitzuteilen. Hierzu gehört die von von Soden<sup>26)</sup> ausführlich mitgeteilte Gewinnungsweise von ätherischen Blütenextraktölen, über die im vorigen Jahrgang referiert wurde, sowie mehrere Arbeiten von Charabot und Roche et al.<sup>27)</sup> über die Theorie der Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. Die Autoren erörtern eingehend die bei der gleichzeitigen Destillation von Wasser mit Terpenen oder Ölen unter verschiedenen äußeren Bedingungen (Variation von Druck und Temperatur) auftretenden Gesetzmäßigkeiten, ohne jedoch für die Technik der Ölgewinnung Neues von Bedeutung zu bringen.

Im vorigen Bericht war mitgeteilt worden, daß verschiedene Forscher ein l-Pinen von hohem Drehungsvermögen isoliert hatten, von dem kein festes Nitrosochlorid dargestellt werden konnte. Dieses eigentümliche Verhalten führte Tilden<sup>28)</sup> dazu, die Bildung des Pinennitrosochlorids aus Pinenen von verschieden großem Drehungsvermögen quantitativ zu verfolgen. Hierbei ergab sich die bemerkenswerte und für den praktischen Nachweis des Pinens wichtige

Tatsache, daß ein inaktives Gemisch von d- und l-Pinen die maximale Ausbeute von 56% Nitrosochlorid lieferte, während mit steigender Rotation des Pinens (bis +80° bzw. -57° im 200 mm-Rohr) die Ausbeute bis auf 5,5% sank. Hiermit scheint eine Erklärung dafür gegeben zu sein, weshalb das aus aktivem Pinen dargestellte Nitrosochlorid, das nach von Baeyer bimolekular ist, stets nur inaktives Pinen zurückliefert; allerdings lieferte letzteres bei der wiederholten Überführung ins Nitrosochlorid auch nur 55% dieses Körpers.

Die Oxydationsprodukte, die aus Kamphen bei der Behandlung mit Permanganat resultierten, sind von Wagner, Moycho und Zienkowski<sup>29)</sup> untersucht worden. Hauptsächlich bilden sich hierbei saure Körper neben wenig neutralen Produkten. Außer den früher bekannten Derivaten wurde als neue Verbindung ein Körper der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> nachgewiesen, dessen Abkömmlinge von denen des gleichzeitig auftretenden Kampfenglykols C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> verschieden waren. Aus dem unangegriffenen Kampfen konnte ein mit dem Wagner-Godlewskischen Cyclein identischer Kohlenwasserstoff von F. 67,5–67,8°, Kp. 152–153°, isoliert werden.

Zur Chemie des Phellandrens lieferte Wallach<sup>30)</sup> in Fortsetzung seiner bisherigen Veröffentlichungen eine grundlegende Arbeit. Hiernach sind die d-Phellandrene aus Elemi- und Bitterfenchelöl chemisch und physikalisch identisch. Chemisch identisch, aber optisch ihr Antipode, ist das l-Phellandren aus Eukalyptusöl. Physikalisch und chemisch isomer mit diesen dreien ist das d-Phellandren des Wasserfenchelöls. Die beiden chemisch isomeren Formen werden als α- und β-Phellandren unterschieden; im wesentlichen gibt sich der Unterschied durch das Verhalten der Nitrite bzw. der beiden Nitritmodifikationen jedes Isomeren und deren Abbauprodukte zu erkennen. Die Konstanten der reinen Terpene zeigen ziemliche Übereinstimmung. Aus den im Lauf dieser Untersuchung gefundenen Beziehungen zwischen α-Phellandren und Carvonataconon folgert Wallach für ersteres den Ausdruck



Über die Isomerieverhältnisse der aus Thujylalkohol durch die Chloride gewonnenen Thujene bringen Kondakow und

<sup>24)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) **31**, 1233 (1904).  
<sup>25)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 928 (1904).

<sup>26)</sup> J. prakt. Chem. (2) **69**, 256 (1904). — Diese Z. **17**, 1116 (1904).

<sup>27)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 497 (1904). — Bll. Soc. chim. Paris (3) **31**, 533 (1904).  
<sup>28)</sup> J. chem. soc. **85**, 759 (1904).

<sup>29)</sup> Berl. Berichte **37**, 1032 (1904).  
<sup>30)</sup> Liebigs Ann. **336**, 9 (1904).

S k w o r z o w<sup>31)</sup> Mitteilungen, nach denen aus dem einheitlichen Alkohol leicht zersetzbare tertäre und stabile sekundäre Thujylchloride entstehen sollen. Im Gegensatz hierzu ist T s c h u g a j e w<sup>32)</sup> der Ansicht, daß der Thujylalkohol bzw. dessen Xanthogenat in zwei stereoisomeren Formen auftritt, die einheitliche Kohlenwasserstoffe liefern. Diese Auffassung weist K o n - d a k o w<sup>33)</sup> als irrig zurück und verweist darauf, daß T s c h u g a j e w die Nicht-einheitlichkeit der nach seiner Xanthogenat-methode dargestellten Terpene zugegeben habe. Wie T s c h u g a j e w<sup>34)</sup> bei Gelegenheit der Darstellung des M e n t h e n s angibt, vollzieht sich die Bildung der Xanthogenate glatter bei Anwendung von Kalium statt Natrium.

Die früher besprochenen Abhandlungen S c h r e i n e r s über die Sesquiterpene in der Pharmaceutical Review der letzten Jahre sind inzwischen abgeschlossen, und in Form einer Monographie erschienen (The Sesquiterpenes, Milwaukee 1904). Späteren Arbeiten wird es vorbehalten sein, an der Hand des von S c h r e i n e r gesammelten Materials eine Sichtung der zahlreichen Glieder dieser Gruppe vorzunehmen und namentlich die älteren Angaben nachzuprüfen.

Vor längeren Jahren wurde ein amerikanisches Fichtenadelöl „Abieten“ bekannt, das eigentümlicherweise normales Heptan in größerer Menge enthielt und dadurch den Verdacht einer Fälschung mit leichten Petroleumdestillaten erregte. Diesen Zweifeln tritt der Produzent dieses Öles, W e n - z e l l<sup>35)</sup>, entgegen mit der Versicherung, daß das Abieten das echte Destillat zweier, im Westen der Vereinigten Staaten heimischer Koniferen ist, nämlich *Pinus Sabiniana* Dougl. und *P. Jeffreyi* Murray.

Von den beiden Methoden zur Ergründung der Konstitution organischer Verbindung, der des Aufbaues und der des Abbaues, hat die erstere wiederum einige früher auf letzterem Wege erhaltene Ergebnisse bestätigen können. So gelangte P e r k i n jun.<sup>36)</sup>, ausgehend von dem aus aliphatischen Körpern darstellbaren  $\delta$ -Ketohexahydrobenzoester, aus diesem durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  nach G r i g n a r d, indirekte Wasserabspaltung und nochmalige Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  zu zwei isomeren T e r - p i n e o l e n, nämlich dem bekannten, weit-

verbreiteten Terpineol vom F. 35° und einem Isomeren, dessen Schmelzpunkt Perkin nicht angibt, das aber den gegebenen Gleichungen folge nichts anderes als das von S t e p h a n und H e l l e zuerst aufgefunden Terpineol vom F. 32° sein kann. Als Nebenprodukt wurde infolge Wasserabspaltung D i p e n t e n erhalten. Diese erstmalige synthetische Darstellung genannter Verbindungen bildet eine glänzende Bestätigung der von W a l l a c h bzw. S t e p h a n und H e l l e auf Grund der Abbauprodukte für die isomeren Terpineole formulierten Ausdrücke.

Die künstliche Darstellung des C i t r o - n e l l o l s (Rhodinols), des wichtigen Bestandteils des Rosen- und des Geraniumöls, ist B o u v e a u l t in Gemeinschaft mit G o u r m a n d<sup>37)</sup> nach seiner allgemeinen Methode zur Gewinnung primärer Alkohole aus den korrespondierenden Säuren gelungen. In diesem Falle diente, außer der Citronellsäure, der Äthylester der Geraniumsäure, also der wasserstoffärmeren Säure, als Ausgangsmaterial, deren  $\beta$ - $\gamma$ -Doppelbindung bei der Reduktion abgesättigt wurde, während die entfernt liegende Doppelbindung intakt blieb. B o u v e a u l t s Ansicht, daß der von ihm erhaltene Alkohol verschieden von dem aus Citronellal gewonnenen Citronellol sei, weisen S c h i m m e l u. C o.<sup>38)</sup> zurück, und zwar stützt sich ihre Beweisführung auf eine von B o u v e a u l t selbst angegebene Methode zur Identifizierung primärer Alkohole. B o u v e a u l t führt die Alkohole in ihre Brenztraubensäureester über und stellt aus letzteren die Semicarbazone dar, die durch ihre Schwerlöslichkeit und Kristallisierungsfähigkeit ausgezeichnet sind und bei der Behandlung mit Alkalien den Alkohol zurückliefern. Nach S c h i m m e l u. C o. lieferte sowohl das synthetische Citronellol wie auch das aus Citronellal dargestellte ein und dasselbe Brenztraubensäureester-semicarbazone vom F. 110—111°. In Gemeinschaft mit seinen Schülern hat B o u v e a u l t seine eingangs besprochene Darstellungsmethode für primäre Alkohole auf die Ester von Oxy-, Alkoxy-, Keto- und ungesättigte einbasische sowie von zweibasischen Säuren ausgedehnt<sup>39)</sup>.

Dieselbe Idee der Semicarbazondbildung legte L o c q u i n<sup>40)</sup> einer Methode zur Identifizierung von Säuren zugrunde. Durch Behandlung derselben mit Chloraceton und

<sup>31)</sup> J. prakt. Chem. (2) **69**, 176 (1904).

<sup>32)</sup> Berl. Berichte **37**, 1481 (1904).

<sup>33)</sup> J. prakt. Chem. (2) **69**, 560 (1904).

<sup>34)</sup> J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 1116 (1904).

-- Nach Chem. Centralbl. 1904, I, 1347.

<sup>35)</sup> Pharm. Review **22**, 408 (1904).

<sup>36)</sup> J. chem. soc. **85**, 654 (1904).

<sup>37)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1699 (1904).

<sup>38)</sup> Bericht Oktober 1904, 123.

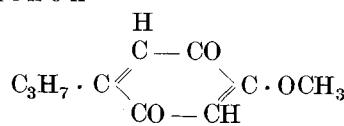
<sup>39)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) **31**, 1203, 1210, 1213 (1904).

<sup>40)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1274 (1904).

Natrium stellte er die korrespondierenden Ester des Oxyacetons dar, die weiterhin auf bekannte Weise in die Semicarbazone umgewandelt wurden.

Ein Dihydrocuminalkohol,  $C_{10}H_{16}O$ , wurde von Walbaum und Hüthig<sup>41)</sup> im ostindischen Gingergrasöl, einer Abart des Geraniumöl, aufgefunden. Der den Hauptbestandteil des genannten Öles bildende Körper siedete von 226—227° bei 767 mm, von 92—93,5° bei 5—6 mm;  $D^{15}$ . 0,951,  $a_D$  —13° 18'. Sein Geruch erinnert an Linalool und Cuminaldehyd. Der aus dem Gingergrasöl durch Fraktionieren herausgearbeitete Alkohol wurde durch Behandlung mit 90%iger Ameisensäure von Geraniol befreit und seine Reinigung nach Möglichkeit durch Überführung in das Benzoat und dessen Verseifung bewirkt, da bis jetzt ein festes, zur Charakterisierung und Regenerierung dienendes Derivat nicht gefunden wurde. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, ging der Dihydrocuminalkohol leicht in Cymol über; durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol lieferte er Tetrahydrocuminalkohol (Phenylurethan, F. 85 bis 86°). Die Oxydation mit Beckmannscher Mischung führte zum entsprechenden Aldehyd und zur Säure; Abbauprodukte konnten nicht erhalten werden.

Um die Erforschung der einen wichtigen Bestandteil vieler ätherischer Öle bildenden Phenoläther hat sich in hervorragender Weise Thoms verdient gemacht. Wir danken ihm die Richtigstellung einer irriegen, lange Zeit durch die Lehrbücher weiter verbreiteten Angabe, daß Phenoläther, wenigstens die einfacheren, bei der Destillation über Zinkstaub unverändert flüchtig seien<sup>42)</sup>. So geht z. B. Anisol,  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ , teilweise in Phenol, Äthylen, Benzol und Diphenyl über; im allgemeinen zerfallen die Phenoläther  $R \cdot OC_nH_{2n+1}$  zu Phenolen  $R \cdot OH$  und Olefinen  $C_nH_{2n}$ . Thoms, Biltz und Beckström<sup>43)</sup> gaben in zwei Arbeiten Aufklärung über die zwischen Safrol, Eugenol und Asaron obwaltenden Beziehungen. So ließ sich u. a. aus allen drei Verbindungen ein Chinon



vom F. 111° darstellen.

<sup>41)</sup> Chem.-Ztg. **28**, 1143 (1904). — Vgl. Schimmel & Co., Bericht April 1904, 52; Oktober 1904, 41.

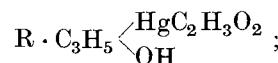
<sup>42)</sup> Ar. d. Pharmacie **242**, 95 (1904).

<sup>43)</sup> Ar. d. Pharmacie **242**, 95, 98 (1904).

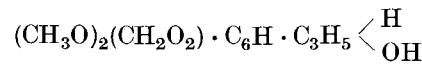
In gleicher Weise wie im Vorjahr für das Petersilienapiol wies Thom<sup>44)</sup> weiter für das Apiol des Dillöls die Formel eines 1-Allyl-5,6-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzols nach; die Beweisführung schließt sich der früheren eng an und gipfelt, wie diese, in der Verdrängung zweier paraständiger Alkylgruppen durch Salpetersäure unter Bildung eines Chinons.

Synthetisches Estragol und synthetisches Anethol ist von Tiffenau<sup>45)</sup> wie von Verley<sup>46)</sup> dargestellt worden. Das Prinzip beider Synthesen ist die Wurtzsche Methode der Einführung von Alkylgruppen, mit dem Unterschied, daß an Stelle von Natrium, Magnesium angewandt wurde. Die genannten ließen auf p-Bromanisol Magnesium und Allylbromid in ätherischer Lösung einwirken und gelangten direkt (T.) oder nach voraufgegangener Zersetzung mit Wasser (V.) zum Estragol,  $C_3H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ . Das daraus durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellte Anethol, der wertvolle Hauptbestandteil des Anisöls, dessen technische Gewinnung der Zweck des Verley'schen Verfahrens ist, dürfte aber erheblich teurer zu stehen kommen als das Naturprodukt.

Nach Balbiani und Paolini<sup>47)</sup> unterscheiden sich die Allyl- und die Propenylgruppe ( $CH_2:CH \cdot CH_2$ — bzw.  $CH_3 \cdot CH:CH$ —), die ja besonders häufig in Phenoläthern auftreten, in ihrem Verhalten zu Merkuriacetat. Körper mit Allylseitenkette, z. B. Safrol, Methyleugenol, Methylchavicol, liefern hierbei zwei isomere Merkuriadditionsprodukte der allgemeinen Formel



Verbindungen, die eine Propenylgruppe enthalten, wie Isosafrol, Anethol u. a., gehen unter Bildung der charakteristischen Blättchen von Merkuroacetat in Glykole der Formel  $R \cdot C_3H_5(OH)_2$  über. Durch Reduktion mit Zink und Natronlauge werden in beiden Fällen die ursprünglichen Verbindungen zurückhalten, nur die Hg-Verbindung des Apioles geht in einen Körper der Zusammensetzung



über. Von besonderem Interesse ist, daß Pinen und Kampfen sich ebenfalls in der

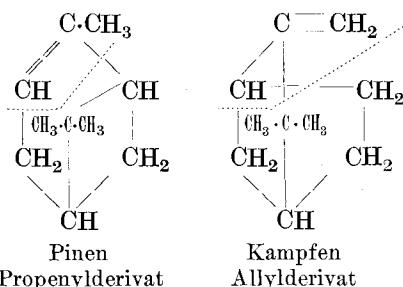
<sup>44)</sup> Ar. d. Pharmacie **242**, 344 (1904).

<sup>45)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 481 (1904).

<sup>46)</sup> D. R. P. 154 654.

<sup>47)</sup> Berl. Berichte **36**, 3575 (1903).

angegebenen Weise verschieden zu Merkuriacetat verhalten; folgende Formulierung der beiden Terpene gibt dafür die Erklärung:



Ein originelles Verfahren zur Reduktion von Phenolen wurde fast gleichzeitig von Brunne<sup>48)</sup> und von Sabaatier und Senderens<sup>49)</sup> bekannt gegeben. Es beruht darauf, daß die Dämpfe der Phenole, mit Wasserstoffgas gemischt, über fein verteiltes auf 170—175° bzw. 220 bis 230° erhitztes Nickel geleitet wird. Aus Phenol wurde Hexahydrophenol (Cyklohexanol), aus Thymol und Carvakrol die entsprechenden hydrierten Phenole erhalten. Die Ausbeuten wurden als gute bezeichnet.

Schimmel u. Co.<sup>50)</sup> versuchten, das bekannte Verfahren von Schryver zur Bestimmung von Phenolen (Umsetzung der wasser- und alkoholfreien Öle mit Natriumamid und Titration des entwickelten NH<sub>3</sub>) zur Bestimmung von Alkoholen in ätherischen Ölen zu verwenden; doch ergab sich aus den zahlreichen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen, daß Öle, die die Terpenalkohole Geraniol, Linalool, Terpineol oder andere Alkohole enthielten, hierfür Zahlen lieferten, die 25 bis 96% zu hoch waren. Öle, die außer indifferenten Bestandteilen nur Phenole enthielten, gaben richtige oder wenigstens annähernd richtige Werte für den Phenolgehalt. Demnach scheint das Natriumamid energischer auf die Alkohole einzuwirken, und unter vermehrter Bildung von NH<sub>3</sub> ein Zerfall der Alkohole stattzufinden.

(Schluß folgt.)

## Über vereinfachte Elementaranalyse und ihre Verwendung für technische Zwecke<sup>1).</sup>

Von Prof. Dr. M. DENNSTEDT-Hamburg.

Als ich vor nunmehr 8 Jahren auf der in Hamburg tagenden Hauptversammlung

<sup>48)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 137, 1268 (1903).

<sup>49)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 137, 1025 (1903).

<sup>50)</sup> Bericht Oktober 1904, 133.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bremen am 17. /6. 1905.

des Vereins Deutscher Chemiker zum ersten Male die vereinfachte Methode der Elementaranalyse vorführte, hatte ich einige Zweifel, ob das Verfahren gerade für Ihre Kreise ein besonderes Interesse habe, ich war innerlich sogar überzeugt, daß die Methode den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern von größerer Bedeutung sein müsse.

Zu meiner Freude habe ich mich in dieser Annahme geirrt, gerade bei den „angewandten“ Chemikern habe ich größeren Anklang gefunden, und zahlreiche Zuschriften und Anfragen haben mich belehrt, daß eine einfachere, weniger kostspielige Methode der Elementaranalyse in Ihrem Kreise geradezu als Bedürfnis empfunden wird.

Von berufener technischer Seite ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Elementaranalyse nicht nur für die letzte und endgültige Untersuchung neu entdeckter Substanzen, sondern vielmehr als Hilfsmittel zur Kontrolle von Roh- und Zwischenmaterialien wichtig erscheint.

Von solchen Analysen will ich hier absehen, da sie in der Ausführung mit den rein wissenschaftlichen zusammenfallen, ich will mich vielmehr auf die rein technischen Analysen beschränken, von denen die der Kohlen, der Mineralöle die wichtigsten sind. Zum Schluß will ich auch auf ihre Anwendung für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit, zumal im Vergleich mit der Lungeschen Methode etwas näher eingehen.

Die Methode selbst setze ich als bekannt voraus<sup>2)</sup>, die verschiedenen einfachen Apparate habe ich hier aufgestellt, Ihnen Analysen vorzuführen, davon habe ich Abstand genommen, da die zur Verfügung stehende Zeit dazu nicht ausreicht.

Sie sehen hier ein einfaches Gestell, links die doppelte Sauerstoffzufuhr in zwei verschiedenen Modifikationen, die eine ganz enorme Beschleunigung der Analyse gestattet und für alle Substanzen beliebiger chemischer und physikalischer Beschaffenheit brauchbar ist.

Ferner einen Doppelofen, beschickt zur Verbrennung von Steinkohlen, die etwas schwerfällige doppelte Sauerstoffzuleitung ist ersetzt durch beiderseits offene Einsatzröhren, so daß der Hauptanteil des Sauerstoffs nicht über die Substanz, sondern außen vorbeiströmt. Für die meisten Substanzen genügt jedoch ein einfaches, hinten geschlossenes Einsatzrohr.

Für Laboratorien, die nicht über Leuchtgas verfügen, genügen sehr wohl die Bar-

<sup>2)</sup> Siehe Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903, Otto Meißners Verlag; vgl. auch diese Z. 17, 30 (1904).