

Doch genug der Kritik! Möge sie den weiteren Arbeiten W. und I. Noddacks förderlich sein. Wenn es ihnen erst einmal gelungen sein wird, die Ekamangane in reinem Zustande zu isolieren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, dann wird sich zeigen, was von ihren Voraussagen richtig war und was nicht. Zwei Milligramm einer Substanz reichen freilich nicht zu einer Prüfung auf ihre Reinheit aus, zumal wenn diese nur auf spektroskopischem Wege erfolgen kann und bei der Prüfung die Substanz wieder verlorengeht.

II. Zum Aufsatz von O. Berg.

Der Haupteinwand, den O. Berg gegen unsere negativen Befunde bei der Prüfung unserer Präparate sowohl wie bei der des Noddackschen Präparates mit angeblich 0,8—1 % Rhenium, der hauptsächlichste Einwand, den er hiergegen erhebt, ist der, daß wir in letzterem auch Niob und Uran nicht gefunden, obwohl diese Elemente in viel größerer Menge vorhanden waren. Ich habe auf diesen bereits früher erhobenen Einwand schon in den „Berichten“ geantwortet. Erstens hatten wir gar nicht die Möglichkeit, auf alle in dem Präparat vorhandenen Stoffe zu prüfen, und zweitens zeigt auch die Aufnahme Bergs keine Uranlinie, und von dem Vorhandensein der L_{α_1} -Linie von 75 kann ich mich auch nicht überzeugen.

Ich möchte hier meinen an anderer Stelle gemachten Vorschlag wiederholen; Berg möge an Manne Sieg-

bahn das Ersuchen richten, von einem Präparat, welches nach Bergs Befund reich an Ekamanganen ist, das Spektrum aufzunehmen. Das Urteil einer Autorität wie Siegbahn wird wohl auf allgemeine Anerkennung rechnen dürfen.

Bergs letzte Mitteilung erscheint mir vor allem deswegen sehr wichtig zu sein, weil sie endlich die von mir längst erwartete Statistik mit den Zahlen der im ganzen gemachten Aufnahmen und der mit positivem Ergebnis bringt. Es geht daraus hervor, daß unter rund 1000 Aufnahmen nach Bergs Ansicht deutlich etwa 100 das Element 43 und gar nur 50 das Element 75 zeigen. Nach dem Bericht meines Mitarbeiters Grimm sind aber unter den Spektren, die Berg als für das Vorhandensein von Ekamanganen beweisend ansieht, nur wenige, die auch auf ihn überzeugend wirkten; bei der großen Mehrzahl konnte er die beweisenden Linien nicht sehen.

Wenn eine so große Zahl von Spektralaufnahmen, wie Berg sie gemacht hat, notwendig war, um einige positive Ergebnisse zu zeitigen, dann ist es mir durchaus verständlich, daß unter unserer verhältnismäßig kleinen Zahl von Aufnahmen kein Treffer war. Dies beweist aber, daß meine Behauptungen, erstens, daß W. und I. Noddack nie voraus wissen, ob ein von ihnen hergestelltes Präparat Ekamangane enthält oder nicht, zweitens, daß ihre Angaben deshalb vorläufig nicht reproduzierbar sind, zutreffend waren. [A. 35.]

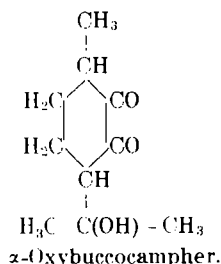
Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. am 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 538.)

8-Oxybuccocampher, $C_{10}H_{16}O_3$. Darstellung: Durch Reduktion von Diketocineol mit Zink- und Schwefelsäure oder mit Aluminiumamalgam erhielten G. Cusmano und G. Massa²⁰⁰) 8-Oxybuccocampher (Schmp. 78 bis 79°), der durch Kochen mit Kalilauge in Aceton und Methyl-1-diketo-2,3-hexamethylen gespalten wurde.

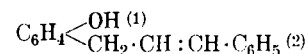


Phenole und Phenoläther.

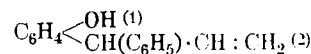
Allgemeines. L. S. Glichitch²⁰¹) fand, daß Propenylbenzolderivate bei einständigem Kochen mit 90%iger Ameisensäure nicht verharzen, sondern polymerisiert werden. So erhielt Glichitch aus Anethol Dianethol (Schmp. 133,5 bis 134°), aus Isoeugenol Diisoeugenol (Schmp. 180 bis 181°), aus Methylisoeugenol Dimethylisoeugenol (Schmp. 105,5 bis 106°) und aus Isosafrol Diisosafrol (Schmp. 145 bis 145,5°), während die isomeren Allylverbindungen Methylchavicol, Eugenol, Methyleugenol und Safrol beim Kochen mit Ameisensäure nicht angegriffen wurden.

Um den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allyläther aufzuklären, verglichen L.

Claisen und E. Tietze²⁰²) das auf direktem Wege — durch Umsetzung von Cinnamylbromid und Natriumphenolat in Benzol — erhaltene wahre Cinnamylphenol



(Schmp. 56°; Phenylcarbaminat, Schmp. 131,5 bis 132°) mit dem bei der Umlagerung des Phenolcinnamyläthers entstehenden Phenol. Es zeigte sich, daß die beiden Phenole nicht identisch waren, und daß bei der Umlagerung des Phenolcinnamyläthers des *o*-(α -Phenyl-allyl-)phenol



(Sdp. 183 bis 185° [12 mm]; Phenylcarbaminat, Schmp. 91 bis 91,5°) entstand. In analoger Weise wurde *p*-Kresolcinnamyläther zu *o*-(α -Phenyl-allyl)-*p*-kresol umgelagert, einem Produkt, das sich als verschieden von dem früher beschriebenen *o*-(γ -Phenyl-allyl)-*p*-kresol erwies.

***p*-Cumenylmethyläther**, $C_{10}H_{14}O$. Gewinnung: Durch Behandeln von *p*-Cumenol (*p*-Isopropylphenol), gelöst in 10%iger Natronlauge, mit Dimethylsulfat gewann L. Bert²⁰³) *p*-Cumenylmethyläther (Sdp. 207 bis 208° [728 mm]), ein angenehmes nach Anis riechendes Öl. Der auf analoge Weise dargestellte *p*-Cumenyläthyläther (Sdp. 222° [728 mm]) hatte einen weniger starken und weniger angenehmen Anisgeruch als der Methyläther.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$. Darstellung: Nach einem Patent von Howards & Sons und J. W. Blagden²⁰⁴) gewinnt man Thymol, indem man Isopropylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure als Kondens-

²⁰⁰) Gazz. chim. Ital. 55, 140 [1925].

²⁰¹) Les Parfums de France 1924, 100. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2185 [1908].

²⁰²) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 275 [1925].

²⁰³) Bull. Soc. chim. IV. 37, 1399 [1925].

²⁰⁴) D. R. P. 400 969 vom 9. 3. 1923.

sationsmittel auf *m*-Kresol unter Erwärmen einwirken läßt. — Nach einem anderen Patent von **Howards and Sons** und **J. W. Blagden**²⁰⁵⁾ erhält man Thymol, wenn man in das beim Sulfonieren von *m*-Kresol gewonnene und auf 100° abgekühlte Produkt Propylengas und dann durch das Gemisch Wasserdampf leitet. Dabei wird zusammen mit dem Thymol etwas Isopropyl-5-*m*-kresol und *n*-Propyl-4-*m*-kresol übergetrieben.

Beim Erhitzen von 1 Molekül Menthon mit 2 Atomen Schwefel auf etwa 220° erhielten **S. Takagi** und **M. Tanaka**²⁰⁶⁾ Thymol mit 25 % Ausbeute.

Anethol, C₁₀H₁₂O. Verhalten: **Fr. Fichter** und **A. Christen**²⁰⁷⁾ oxydierten in einer Glaubersalzlösung verteiltes Anethol auf elektrochemischem Wege (als Anode diente ein Bleigefäß, als Kathode ein Bleirührer) und gewannen so 52 % Anisaldehyd und 25,4 % Anissäure. Als Nebenreaktionen kamen die Bildung einer nicht rein isolierten Substanz, welche die Reaktion der Brenzkatechinabkömmlinge zeigte, und hochsiedender Stoffe in Betracht. Die Oxydationsbedingungen ließen sich in weitem Bereiche variieren, ohne daß am qualitativen Ergebnisse etwas geändert wurde. Je saurer der Elektrolyt war, desto größer war die Neigung zur Entmethylierung und zur Bildung des Brenzkatechinderivates, je alkalischer, desto reichlicher die Erzeugung von Anissäure.

Eugenol, C₁₀H₁₂O₂. Verhalten: **S. K. Gokhale**, **J. J. Suddrough** und **H. E. Watson**²⁰⁸⁾ konnten Eugenol fast vollständig in Isoeugenol überführen, wenn sie Eugenol mit Kaliumhydroxyd bei 220° schmolzen oder mit 50%iger Kalilauge im Autoklaven auf 170 bis 180° erhitzen.

Safroegenol und Isosafroegenol, C₁₁H₁₄O₂. Gewinnung: Durch 5–6stündige Einwirkung von konzentriertem Magnesiummethyljodid auf Isosafrol, Safrol und Dihydrosafrol bei 80° erhielt **K. Kafuku**²⁰⁹⁾ 1-Propenyl-3-oxy-äthoxybenzol (Isosafroegenol), 1-Allyl-3-oxy-4-äthoxybenzol (Safroegenol) und 1-Propyl-3-oxy-4-äthoxybenzol (Dihydrosafroegenol). Von Isosafroegenol, das auch zum Nachweis und zur Identifizierung von Safrol und Isosafrol dienen kann, bestehen zwei isomere Formen: eine trans-Verbindung, Schmp. 36°, und eine cis-Verbindung, Schmp. 86°; erstere ließ sich durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 180 bis 200° in letztere umwandeln. Safroegenol (Sdp. 111 bis 112° [1,5 mm]) ähnelte im Geruch dem Eugenol und dem Guajacol, gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung und konnte durch Behandlung mit Kalilauge in der Wärme zunächst in trans-Isosafroegenol, Schmp. 36°, und bei längerem Erhitzen auf 180 bis 200° in cis-Isosafroegenol übergeführt werden. Dihydrosafroegenol (Schmp. 42,5°) wurde auch erhalten durch Reduktion von Safroegenol mit Wasserstoff und Platin und bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Isosafroegenol.

Säuren und Ester.

Nach **Shintaro Kodama**²¹⁰⁾ stammen einige pflanzliche Geruchsstoffe, wie die Amylester im Apfelöl, von Bestandteilen der Eiweißstoffe, besonders Leucin

²⁰⁵⁾ Engl. Pat. 214 866 vom 12. 6. 1923.

²⁰⁶⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan 1925, Nr. 517. Nach Chem. Ztrbl. 1926, I. 80.

²⁰⁷⁾ Helv. chim. Acta 8, 332 [1925].

²⁰⁸⁾ Journ. Indian. Inst. Science 6, 241 [1923].

²⁰⁹⁾ Acta phytochim. 2, 113 [1925].

²¹⁰⁾ Journ. Biochemistry 1, 213 [1922]. Chem. Ztrbl. 1924, I. 1173.

her. Isovaleriansäureamylester wird aus Anhydroleucinsäure über Isovaleraldehyd, Isocapronsäureamylester durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Leucinesterchlorhydrat in Gegenwart von Salzsäure gewonnen. — Der Äthylester der *l*-Benzoylleucinsäure hat terpenartigen Geruch, der Äthylester der *l*-Isovalerylleucinsäure hat Pfefferminzgeruch, der Amylester der *l*-Monochlorisocapronsäure hat einen Geruch nach überreifen Orangen.

Aromatische Säuren und Ester.

Zimtsäure, C₉H₈O₂. Verhalten: Über Photoisomerisierungen und Photopolymerisierungen der rautenförmigen α -trans-Zimtsäure, der allo-Zimtsäure und der β -trans-Zimtsäure berichten **H. Stobbe** und **A. Lehfeldt**²¹¹⁾. — Eine weitere Veröffentlichung von **Stobbe**²¹²⁾ handelt über das photochemische Verhalten einiger Zimtsäure-Derivate.

Fichtenharzsäuren. Verhalten: **L. Ruzicka**, **Fr. Balas** und **Fr. Vilim**²¹³⁾ stellten fest, daß Lävopimarsäure nicht raumisomere, sondern strukturisomere Verbindungen darstellen, die sich gemeinsam vom zweifach ungesättigten Hydrophenanthrenring ableiten und durch die Stellung der Seitenketten und vielleicht auch der Kohlenstoffdoppelbindungen voneinander abweichen. Die Abietinsäuren im engeren Sinne und die Lävopimarsäure sind dagegen skelettidentische Verbindungen, die gemeinsam eine große Gruppe der Fichtenharzsäuren, nach **Ruzicka** die „Abietinsäuregruppe im weiteren Sinne“, bilden.

Untersuchungen verschiedener Kolophonium- und Galipotarten²¹⁴⁾ veröffentlichten **G. Dupont** und Mitarbeiter²¹⁵⁾. Die von **Dupont** und **M. Uzac** untersuchten Kolophoniumarten lieferten bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein und dieselbe *l*-Abietinsäure, Schmp. 173°, α etwa -105° (β -Pimarabietinsäure = *l*-Abietinsäure von **Schulz**). Der von den Verfassern untersuchte Galipot von *Pinus maritima* bestand etwa zu $\frac{1}{2}$ aus Pimarsäure (65 % *l*- und 35 % *d*-Pimarsäure) und zu $\frac{1}{2}$ aus Sapinsäuren, die anscheinend aus 2 Bestandteilen zusammengesetzt waren. — Ferner untersuchte **Dupont** den von der spanischen Aleppokiefer *Pinus halepensis* Mill. gewonnenen Galipot, bei dem eine einfache Zusammensetzung zu erwarten war. (Das Terpeninöl der Aleppokiefer besteht zu 95 % aus *d*-Pinen.) Aus diesem Galipot konnte der Verfasser zwei isomere, von ihm α - und β -Alepinsäure genannte Säuren C₂₀H₃₀O₂ isolieren, wenn er das Rohprodukt in der Kälte in 96%igem Alkohol löste, mit Wasser allmählich ausfällte und auch bei weiterem Umkristallisieren jede Erwärmung vermied. Bei der weiteren Untersuchung der beiden Alepinsäuren fanden **Dupont** und **L. Desalbres**, daß die sogenannte β -Alepinsäure nur ein isomorphes Gemisch von Abietinsäure und einer isomeren Säure (Alepabietinsäure) war. Diese beiden Säuren kann man sich aus der im Aleppoterpentin vorhandenen α -Alepinsäure durch Isomerisation entstanden denken. Demzufolge nimmt **Dupont** an, daß Aleppoterpentin ursprünglich nur aus einer einzigen primären Terpentinensäure, der Alepinsäure, besteht. Auf Grund seiner Untersuchungen gelangt **Dupont** zu folgendem Ergebnis: Die Terpentin-

²¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2415 [1925].

²¹²⁾ Ebenda 58, 2859 [1925].

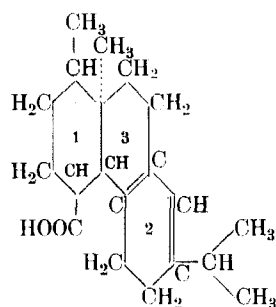
²¹³⁾ Helv. chim. Acta 7, 458 [1924].

²¹⁴⁾ Galipot ist der durch Austrocknen an der Luft oder durch Auspressen vom größten Teil des ätherischen Öles befreite Terpentin.

²¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France IV. 35, 394, 879, 890 [1924].

säuren isomerisieren sich, mit Ausnahme der α -Pimarsäure, leicht in Gegenwart von Salzsäure und werden schließlich in α -Abietinsäure übergeführt. Diese Umwandlungen vollziehen sich in zwei Stadien. Das Zwischenprodukt scheint im allgemeinen eine der Abietinsäure isomorphe, aber lösliche Säure zu sein. Alle von Dupont untersuchten Kolophonium-Arten (von *Pinus maritima* aus Bordeaux, von *Pinus halepensis* aus der Provence, von *Pinus Pinea* aus Spanien, von *Pinus Laricio austriaca* aus Frankreich, von *Pinus longifolia* aus Indien) werden durch Inversion in dieselbe Säure (α -Abietinsäure) verwandelt.

Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Verhalten und Konstitution: L. Ruzicka und M. Pfeiffer²¹⁶⁾ zeigten, daß die Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure zu Trimellithsäure führte. — Eine weitere Arbeit von L. Ruzicka, J. Meyer und M. Pfeiffer²¹⁶⁾ behandelt den Abbau der Abietinsäuren mit Kaliumpermanganat und auch mit Ozon. Aus den wasserlöslichen Oxydationsprodukten ließ sich Isobuttersäure, Bernsteinsäure und eine kristallinische Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ gewinnen. Unter den amorphen Einwirkungsprodukten von Kaliumpermanganat auf Abietinsäuremethylester befand sich mit großer Wahrscheinlichkeit eine Ketoxyssäure $C_{20}H_{30}O_4$, für deren Oxygruppe auf Grund der leichteren Wasserabspaltbarkeit tertiäre Bindungsart anzunehmen war. — Die Einwirkung von Ozon auf die Abietinsäuren in Kohlenstofftetrachloridlösung führte zu Ozoniden, unter deren Spaltprodukten sich neben Isobuttersäure eine Dicarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{17}H_{24}O_5$ befand. Energischere Ozonisation führte zu einer Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$. — Die bisher erhaltenen Abbaureultate der Abietinsäure bieten nach Ruzicka eine Stütze für die prinzipielle Richtigkeit der nebenstehenden Formel.



Dextropimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Verhalten: Auf Grund der bisherigen Untersuchungen war anzunehmen, daß die Dextropimarsäure wahrscheinlich eine Dimethylisopropyldekahydrophenanthrencarbonsäure vorstellt. L. Ruzicka und Fr. Balas²¹⁷⁾ brachten den Nachweis, daß die Carboxylgruppe der Säure nicht tertiär gebunden ist, sondern wahrscheinlich eine sekundäre Lage an einem Ringkohlenstoffatom besitzt, und daß sich die Gruppe nicht an den Brückenkohlenstoffatomen befindet. Ferner wurde gezeigt, daß an den beiden Brückenkohlenstoffatomen 9 und 10 des Phenanthrengerüsts der Dextropimarsäure keine Alkylgruppe gebunden ist. — Beim Erhitzen auf etwas über 300° zersetzte sich die Dextropimarsäure etwas langsamer als die Abietinsäure. Die hierbei entstehende Verbindung $C_{16}H_{28}$ bestand in der Hauptsache aus einem oder mehreren isomeren Dextropimarinen, die sich teilweise von dem aus dem Säurechlorid erhaltenen Kohlenwasserstoff durch ver-

schiedene Lage der einen oder auch mehrerer Doppelbindungen unterscheiden können.

Phthalsäurebutylester, $C_{16}H_{22}O_4$. Gewinnung: Ein amerikanisches Patent von E. I. du Pont de Nemours & Co.²¹⁸⁾, Wilmington, Delaware, behandelt die Herstellung von Butylestern der Phthalsäure nach den üblichen Methoden. Z. B. gewinnt man aus Phthalsäureanhydrid und *n*-Butylalkohol Phthal-*n*-butylestersäure und hieraus durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff und Erhitzen Phthalsäure-*di-n*-butylester als geruch- und farblose Flüssigkeit (Sdp. 210° [29 mm]). Dieser Ester eignet sich ganz besonders als Fixiermittel für Duftstoffe.

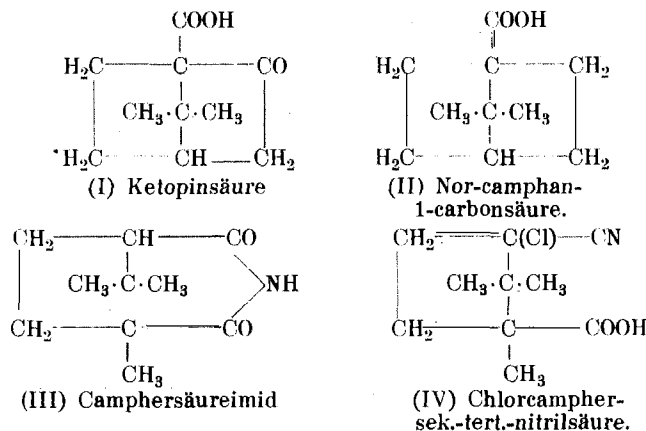
Alicyclische Säuren und Ester.

Nor-camphan-1-carbonsäure, $C_{10}H_{16}O_2$. Gewinnung: Durch Erhitzen des Semicarbazons der Ketopinsäure (I, Nor-10-campher-1-carbonsäure) mit Natriumalkoholat unter Druck gewann E. Wedekind²¹⁹⁾ die noch unbekanntere Nor-camphan-1-carbonsäure (II, Schmp. 221 bis 222°), die in fast allen Eigenschaften den beiden homologen Camphan-1- und -2-carbonsäuren ähnlich war.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Gewinnung: Nach einem Patent von H. M. Specht²²⁰⁾ gewinnt man Camphersäure, indem man Pinen mit Alkalisuperoxyden in alkoholischer Lösung behandelt. Die Säure dient zur Herstellung von Campher, in den es durch Reduktion nach den bekannten Methoden übergeführt wird.

Camphersäureimid, $C_{10}H_{16}O_2N$. Verhalten: J. Bredt und A. Iwanoff²²¹⁾ zeigten, daß Camphersäureimid (III) durch Phosphorpentachlorid in Campher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäurechlorid (Schmp. 92°) übergeführt wurde. Dieses Chlorid erwies sich als identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Campher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäure (Schmp. 151 bis 152°). Bredt und Iwanoff erhielten ferner Chlorcampher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäurechlorid und hieraus durch Behandlung mit Salzsäure Chlorcamphersäureimid, wenn sie auf Campher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäurechlorid nochmals Phosphorpentachlorid bei 125° einwirken ließen. Chlorcamphernitriilsäurechlorid bildete sich auch durch Erhitzen von Camphersäureimid mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid im Bombenrohr auf 125° .

Chlorcampher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäure, $C_{10}H_{14}O_2ClN$. Verhalten: Bredt²²²⁾ stellte fest, daß Chlorcampher-*sek.*-*tert.*-nitriilsäure (IV) sich bei höherer Temperatur umlagert, und zwar je nach den Bedingungen: entweder zu Camphano-nitril und Chlorwasserstoff oder zu Chlorcamphersäureimid.



²¹⁸⁾ Amer. Pat. 1 554 032 vom 3. 12. 1920.

²¹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 664 [1924].

²²⁰⁾ Amer. Pat. 1 458 992 vom 24. 11. 1920.

²²¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 58 [1925].

²²²⁾ Ebenda 58, 62 [1925].

²¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 8, 635 [1925].

²¹⁷⁾ Ebenda 7, 875 [1924].

Cyanverbindungen.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$. Synthese: Eine Synthese des Amygdalins haben R. Campbell und W. H. Hawthorth²²³) durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente der *d*-l-Heptaacetylamygdalinsäureäthylester, der durch Kondensation von Heptaacetyl- β -bromgentiobiose mit *d*-l-Mandelsäureäthylester in Gegenwart von Silberoxyd erhalten wurde. Über *d*-l-Amygdalinamid gelangte man zum *d*-Heptaacetylamygdalin (Schmp. 169°; $[\alpha]_D^{20} - 36,2$), das nach Fischer und Bergmann²²⁴) mit methylalkoholischem Ammoniak in Amygdalin (Schmp. 208 bis 212°) umgewandelt wurde.

In ähnlicher Weise gewannen G. Zemplén und A. Kunz²²⁵) Heptaacetyl-*l*-amygdalin (Schmp. 168 bis 170°; $[\alpha]_D^{20} - 38,1$). — R. Kuhn und H. Sobotka²²⁶) bezeichnen das natürliche Amygdalin und dessen Derivate, soweit sie bei der Hydrolyse linksdrehende Mandelsäure liefern, im Gegensatz zu der bisher in der Literatur üblichen Bezeichnungsweise als *d*-Verbindungen.

Verhalten: L. Rosenthaler²²⁷) bestimmte die bei der Spaltung von Amygdalin durch Emulsin in verschiedenen Zeiten gebildeten Mengen von Blausäure und Zucker. Aus den Versuchsergebnissen folgte, daß die Zersetzung des Amygdalins unter Zwischenbildung von Mandelnitrilglucosid erfolgte. Allen Anschein nach ist auch die Entstehung von Gentiobiose als Zwischenprodukt anzunehmen.

Lactone.

6-Methylcumarin, $C_{10}H_8O_2$. Gewinnung: T. J. Thompson und R. H. Edee²²⁸) gewannen 6-Methylcumarin mit 80 % Ausbeute, indem sie äquimolekulare Mengen Fumarsäure und *p*-Kresol mit 72%iger Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 160 bis 180° erhitzten. Das gleiche Methylcumarin (Schmp. 73 bis 74°) wurde auch erhalten, wenn man *m*-Homosalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid kondensierte oder wenn man 6-Bromcumarin mit Methyljodid in Gegenwart von Natrium behandelte.

4,7-Dimethylcumarin, $C_{11}H_{10}O_2$. Gewinnung: Durch Kondensation von *m*-Kresol und kristallwasserhaltiger Citronensäure mittels Schwefelsäure (*d* 1,84) gewann A. Müller²²⁹) 4,7-Dimethylcumarin (Schmp. 132°).

Basen.

Indol, C_8H_7N . Gewinnung: Durch Reduktion von *o*- ω Dinitrostyrol mit Eisenfeile in Eisessig und Alkohol gewann C. Nenitzescu²³⁰) mit 19 % Ausbeute Indol, Schmp. 52°. Wahrscheinlich trat bei der Reaktion das unbeständige Oxim des *o*-Aminophenylacetaldehyds als Zwischenstufe auf.

Über die Gewinnung von Indol aus *o*-Nitrophenylacetonitril berichtet H. Stephen²³¹).

Durch Erhitzen von Acetyl-*o*-toluidin mit Natriumamid im Überschuß erhielt A. Verley²³²) neben *o*-Toluidin 72,5 % Methylindol (Schmp. 59°). In ähnlicher Weise wurde aus Formyl-*o*-toluidin Indol gewonnen, wenn man die heftig miteinander reagierenden Stoffe unter besonderen Bedingungen — Vermischen mit Sand oder Kieselgur, Beigabe eines schweren Lösungsmittels — zusammen erhitzte.

²²³) Journ. chem. Soc. 125, 1337 [1924].

²²⁴) Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1047 [1917].

²²⁵) Ebenda 57, 1357 [1924]. ²²⁶) Ebenda 57, 1767 [1924].

²²⁷) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 563 [1925]. ²²⁸) Journ. Americ. chem. Soc. 47, 2556 [1925].

²²⁹) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2202 [1925].

²³⁰) Ebenda 58, 1963 [1925].

²³¹) Journ. chem. Soc. 127, 1874 [1925].

²³²) Bull. Soc. chim. IV. 35, 1039 [1924].

Methylskatol, $C_{10}H_{11}N$. Gewinnung: N-Methylskatol erhielten S. Keimatsu und S. Inoue²³³) beim Erhitzen von N-Methylanilin (2 Mol.) mit Chloracetonacetat (1 Mol.) im Rohr auf 260°.

Patentschriften.

Gewinnung von Terpenalkoholen aus Terpentinöl, Amer. Pat. 1 478 690 (E. J. du Pont de Nemours & Co.).

Gewinnung von Terpenalkoholen aus β -Pinen, Engl. Pat. 222 141 (G. Austerweil).

Gewinnung carbocyclischer Ketone mit mehr als neun Gliedern im Ring, Franz. Pat. 599 765, Engl. Pat. 235 540 (M. Naef & Co.).

Gewinnung von Benzaldehyd aus Toluol, Engl. Pat. 189 091 (A. E. Craver).

Überführung von Pinen und Camphen in Borneol, Engl. Pat. 231 468 (Société Alsacienne de Produits chimiques).

Überführung von Isoborneol in Borneol, D.R.P. 408 666 (Rheinische Kampferfabrik, Düsseldorf-Oberkassel).

Gewinnung von Bornyl- und Isobornylestern aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen, D.R.P. 406 768 (L. Schmidt).

Gewinnung von Bornylchlorid aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen, D.R.P. 397 314 (L. Schmidt).

Gewinnung von Isobornylestern aus Pinen- und Dipenthydrochloriden, Amer. Pat. 1 555 947 (J. Ebert).

Gewinnung von Camphen aus Pinen mittels Abietinsäure, Franz. Pat. 563 208 (L. Peuffaillit und G. Austerweil).

Gewinnung von Camphen und Isobornylester aus Pinenchlorhydrat, Schwz. Pat. 105 232 (Industria Resinera Ruth, S. A.).

Gewinnung von Camphen aus Pinenchlorhydrat mittels Alkaliphenolat, D.R.P. 418 057 (E. Meyer u. W. Claasen).

Gewinnung von Campher aus Isobornylacetat, Amer. Pat. 1 518 732 (J. Ebert).

Gewinnung von Camphersäure aus Pinen, Amer. Pat. 1 458 992 (H. M. Specht).

Gewinnung von *p*-Cymol aus monocyclischen Terpenen, Engl. Pat. 206 848 (F. G. Austerweil und L. Peuffaillit).

Gewinnung von Farnesol aus Nerolidol, Schwz. Pat. 578 883, Engl. Pat. 213 251 (M. Naef & Co.).

Gewinnung von Menthol aus Thymol, Engl. Pat. 239 527 (G. Austerweil).

Darstellung von Menthol aus Piperiton oder Menthon, Engl. Pat. 238 314 (Howards and Sons und I. W. Blagden).

Gewinnung von Nerolidol aus α - β -Dihydropseudojonon und Acetylen, Engl. Pat. 213 250, Franz. Pat. 578 882, Schwz. Pat. 104 335, Schwz. Pat. 578 882 (M. Naef & Co.).

Trennung von Pinen und Camphen mittels Lösungsmittel, D.R.P. 400 253 (G. Austerweil und L. Peuffaillit).

Trennung von Pinen und Camphen durch Abkühlung unter Druck, D.R.P. 402 995 (G. Austerweil und L. Peuffaillit).

Darstellung von Phenyljonon, Österr. Pat. 87 804 (O. Gerhardt und J. Degrazia).

Herstellung von Phthalsäurebutylestern, Amer. Pat. 1 554 032 (E. I. du Pont de Nemours & Co.).

Gewinnung von Piperonylbromid, Schwz. Pat. 107 617 (Chemische Fabrik Flora).

Darstellung von Salicylaldehyd aus bordisalicylsäurem Natrium, Amer. Pat. 1 427 400 (Semet Solvay Company).

Gewinnung von Styrol aus Äthylbenzol oder Xylol, Franz. Pat. 574 083 (The Naugatuck Chemical Company).

Gewinnung von Thymol aus *m*-Kresol und Isopropylalkohol, D.R.P. 400 969 (Howards and Sons und I. W. Blagden).

Gewinnung von Thymol und Menthol aus *p*-Cymol über *p*-Aminothymol, Engl. Pat. 220 953 (G. Austerweil).

Gewinnung von Thymol aus 2-Cymidin über 5-Cymidin, Engl. Pat. 221 226 (G. Austerweil).

²³³) Journ. pharm. Soc. Japan 1925, Nr. 518. Chem. Ztrbl. 1925, II. 811.

Gewinnung von Thymol aus 2-Nitrocymol über *p*-Oxy- und *o*-Oxyazocymol und *p*- und *o*-Aminothymol, Engl. Pat. 221 227 (G. Austerweil).

Gewinnung von Thymol durch Sulfonieren von *m*-Kresol und Behandlung mit Propylengas, Engl. Pat. 214 866 (Howards and Sons und J. W. Blagden).

Gewinnung von Vanillin aus Chloralhydrat und Guajacol, Engl. Pat. 219 676 (Gesellschaft für Anilinfabrikation).

Gewinnung von Vanillin durch elektrochemische Oxydation eines isoeugenol-schwefelsauren Alkalisalzes, Schwz. Pat. 108 703 (Fichter-Bernoulli und A. Christen).

(Fortsetzung im nächsten Heft.) [A. 346.]

Welterzeugung wichtiger Fabrikate.

Von Dr. H. BAUSCH, Berlin.

(Eingeg. am 25. November 1926.)

Regelmäßige Berichte über die Jahreserzeugung usw., wie sie für viele Produkte von amtlicher Seite oder seitens der interessierten Organisationen herausgegeben werden, sind leider für die Welterzeugung chemischer Produkte bisher nicht üblich. Im folgenden ist wenigstens für eine Reihe wichtiger chemischer Fabrikate eine Zusammenstellung der Welterzeugung unter besonderer Berücksichtigung von Deutschlands Anteil versucht worden.¹⁾

Ueber die Weltgewinnung an Platin, welche im Jahre 1912 ihren höchsten Stand mit 9750 kg aufwies, liegen folgende Daten vor:

Jahr	kg	Jahr	kg
1910	8895	1920	1600
1913	8310	1921	1925
1914	8100	1922	2725
1916	2800	1923	2540
1918	1940	1924	2728

Bis zum Ausbruch des Krieges lieferte Rußland aus den Lagerstätten im Ural 93% der Weltplatinerzeugung. Dann aber ging die russische Gewinnung stark zurück; 1920 wurden nur 500 kg und 1924 1240 kg gewonnen, doch erfolgte aus währungstechnischen Gründen eine Ausfuhr nur in minimalem Umfange. An die Stelle Rußlands trat Columbien, welches seit 1921 jeweils rund 50% der Weltproduktion lieferte, während sein Anteil im Jahre 1913 nur 6,5% betragen hatte.

Deutschland nahm bis zum Kriege mehr als die Hälfte der Weltplatinerzeugung auf, allerdings kamen rund 35% zur Wiederausfuhr. Wie gering demgegenüber die deutsche Ein- und Ausfuhr an Platin in den Nachkriegsjahren war, zeigt folgende Tabelle (in kg):

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1913	4399	1537
1920	126	95
1921	178	50
1922	185	128
1923	127	115

In den letzten Jahren waren stets die Vereinigten Staaten die größten Abnehmer für Platin. Es wurden z. B. dort im Jahre 1923 3500 kg verbraucht, und zwar 69% davon in der Schmuckindustrie, 12% für elektrotechnische und 11% für zahntechnische Zwecke, sowie 6% in der chemischen Industrie.

Auch in der Quecksilbergewinnung der Welt wurden die Jahresmengen der Vorkriegszeit noch nicht wieder erreicht.

¹⁾ Quellenmaterial: „Chemische Ind.“, „Wirtschaft und Statistik“, „Statistische Jahrbücher des Deutschen Reiches“ sowie ausländische Fachblätter.

(Quecksilbergewinnung)

Jahr	1000 t	Wert in Millionen Dollars
1900	3,3	—
1912	4,4	—
1913	4,1	4,6
1914	3,8	5,4
1916	3,8	14,0
1918	3,7	13,4
1920	2,8	6,1
1921	2,1	2,8
1922	3,3	5,5
1923	3,0	7,8

Wie die Statistik zeigt, hatte der Krieg eine starke Steigerung des Quecksilberpreises zur Folge. Deutschland importierte 1912 990 t Quecksilber und 1913 961 t, d. h. also fast ein Viertel der jeweiligen Welterzeugung; seit 1920 dagegen schwankt die jährliche Einfuhrmenge zwischen 400 und 500 t.

Der Jodbedarf des Weltmarktes wird zu mindestens zwei Drittel aus den Mutterlaugen der Salpeterwerke in Chile gedeckt. Um die Jahrhundertwende hatte Chile eine Jahreserzeugung von etwa 590 t Jod. Seither war die Produktion stets etwas geringer, 1913 437 t und 1922, dem einzigen Nachkriegsjahr, für welches genaue Angaben vorliegen, 245 t. Bis zum Jahre 1914 wenigstens war Deutschland der größte Jodkonsument, indem es 60% der Erzeugung aufnahm. Die deutsche Außenhandelsstatistik gibt folgendes Bild (in Tonnen):

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1908	194	51
1910	363	70
1911	303	73
1913	258	92
1922	153	31
1923	164	37

Bei der Ausfuhr ist zu berücksichtigen, daß in den Zahlen die relativ großen Mengen von Jodverbindungen nicht mitgerechnet sind.

Die Bromversorgung der Welt erfolgt fast ausschließlich von Deutschland und den Vereinigten Staaten. Frankreich hatte nur während des Krieges insgesamt etwa 1000 t Brom fabriziert.

Bromgewinnung in Tonnen:

Jahr	Deutschland	Ver. Staaten
1901—05 im Mittel	651	341
1908	946	480
1910	862	111
1912	869	294
1921	460	323
1922	1280	454
1923	1140	382
1924	—	924
1925*)	1360	1360

*) Schätzung