

dafür eine Form zu wählen, die es ausschließt, daß ich für den Urheber der falschen Nachrichten gehalten werde.

## Die erste bekannte Kohlenoxyd- vergiftung.

Von D. BINDER, Wiesbaden.

(Eingeg. den 10./8. 1907.)

Im nachstehenden ist ohne Zweifel eine Kohlenoxydgasvergiftung beschrieben, vermutlich die erste, welche überhaupt in der Literatur vorkommt, sie hat sich im Jahre 1802 ereignet und ist in Seumes „Spaziergang nach Syrakus“ mitgeteilt. Die Ursache der Vergiftung wurde nicht erkannt, sondern dieselbe einem frisch angestrichenen Zimmer zugeschrieben. Die Stelle lautet wie folgt:

„In Cilly hätte ich auch bald meine irdische Laufbahn beschlossen: das ging so zu. Ich aß gut und viel wie gewöhnlich in der Wirtsstube und hatte bestellt, mir ein gutes Zimmer recht warm zu machen, weil es fürchterlich kalt war; denn die steiermärkischen und krainischen Winter halten sich in gutem Kredit, und der jetzige ist vorzüglich strenge. Nach der Mahlzeit ging ich auf das Zimmer, zog mich aus, stellte mich einige Minuten an den Ofen und legte mich zu Bette. Du weißt, daß ich ein gar gesunder Kerl bin und jeden Tag gut esse und jede Nacht gut schlafe. So auch hier. Aber es mochte vielleicht gegen 4 Uhr des morgens sein, als ich durch eine furchtbare Angst geweckt wurde und den Kopf kaum heben konnte. So viel hatte ich noch Besinnung, daß ich erriet, ich schliefe in einem neugeweißten Zimmer, das man auf mein Verlangen gewaltig geheizt hatte. Als ich mich aufzurichten versuchte, um das Fenster zu öffnen, fiel ich kraftlos und dumpf auf den Pfuhl zurück und verlor das Bewußtsein. Als es helle ward, erwachte ich wieder, sammelte so viel Kraft, das Fenster zu öffnen, mich anzuziehen, in der Eile das Zimmer zu verlassen, hinunter zu taumeln und unten etwas Wein und Brot zu bestellen. Hier kam der zweite Paroxysmus; ich sank am Tische hin in einem namenlosen Zustand, wie in einen lichtleeren Abgrund, wo Finsternis hinter mir zuschloß. So viel erinnere ich mich noch; ich dachte, das ist der Tod und war ruhig; sie werden mich schon gehörig begraben. Kurze Zeit darauf erwachte ich wieder unter dem entsetzlichsten Schweiß, der mich aber mit jedem Augenblick leichter ins Leben zurückbrachte. Der ganze Körper war naß, die Haare waren wie getaucht, und auf den Händen standen große Tropfen bis vorn an die Nägel. Niemand war in dem Zimmer; der Schweiß brachte mir nach der Schwere des Todes ein Gefühl unaussprechlicher Behaglichkeit. Etwas Schwindel kam zurück; nun suchte ich mich zu ermannen und nahm etwas Wein und Brot. Die Luft, dachte ich, ist die beste Arznei, und auf alle Fälle stirbt man besser in dem freien Elemente, als in der engen Kajüte. So nahm ich meinen Tornister mit großer Anstrengung auf die Schulter und ging oder wankte vielmehr fort; aber mit jedem Schritt ward ich leichter und stärker, und in einer halben Stunde fühlte ich nichts mehr ob mir gleich Hut, Kleid, Haar und Bart und das

ganze Gesicht schwer bereift war, und der ganze Kerl wie schlecht verschossene Silberarbeit aussah; denn es fiel ein entsetzlich kalter Nebel. Nach zwei Stunden frühstückte ich wieder mit so gutem Appetit, als ich je getan hatte. Siehst du, lieber Freund, so hätte mich der verdammte Kalk beinahe etwas früher, als nötig ist, aus der Welt befördert. Doch vielleicht kam mir dieses auch nur so gefährlich vor, weil ich keiner solchen Phänomene von Krankheit, Ohnmacht und so weiter gewohnt bin. Etwas gewitzigt wurde ich indes dadurch für die Zukunft, und ich visitiere nun allemal erst die Wände eines geweißten Zimmers, ehe ich mich ruhig einquartiere.“

Der ganze Vorgang hat die größte Ähnlichkeit mit dem Tode Zolas, auch dieser wollte noch das Fenster öffnen, konnte dasselbe aber nicht mehr erreichen, wie überhaupt bei allen Kohlenoxydvergiftungen. Wenn man in Betracht zieht, daß das Kohlenoxyd um das Jahr 1800 entdeckt wurde, so ist es selbstredend, daß im großen Publikum von demselben nichts bekannt war. Aber bezeichnend ist es, daß der Kalk die Ursache der Vergiftung war, es wird vermutlich auch heute noch Erkrankungen geben, die auf Vergiftungen zurückzuführen sind, und bei denen die Ursache auch wo anders gesucht wird.

## Über den Vorlauf des finländischen Terpentinsöles (Kienöles).

Von OSSIAN ASCHAN.

(Eingeg. d. 17./7. 1907.)

Zwei frühere Arbeiten<sup>1)</sup> bezweckten, die Terpene zu identifizieren, welche von den in Finland heimischen beiden Pinusarten *P. silvestris* und *P. abies* erzeugt werden. In der ersten der zitierten Arbeiten wurde u. a. auch das Kienöl untersucht, welches als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der harzreichen Wurzeln abgestorbener Stämme der genannten Pinusarten in nicht unbeträchtlicher Menge<sup>2)</sup> abfällt und zur Bereitung von Malerfarben, Firnissen usw. gebraucht wird. Dieses Kienöl wird von den Fabrikanten durch Wasserdampfdestillation unter Zugabe von Kalk gereinigt und fraktioniert aufgefangen. Je nach der relativen Farblosigkeit geht es nachher in den Handel unter verschiedenen Marken, die mit 1., 2. und 3. bezeichnet werden. Bei der Numerierung spielt außerdem der mehr oder weniger ausgeprägte Geruch eine Rolle, welcher allen der Art erzeugten Kienölen eigen ist. Dieser Geruch ist eigentümlich erstickend und hängt z. T. mit der gelben Farbe der Kienölfractionen zusammen, indem die geringeren Sorten 2. und 3., welche mehr

<sup>1)</sup> Vgl. Edv. Hjelt und Ossian Aschan, Finska Vetensk.-soc. Bidrag **54**, 459 (1894); Aschan ibid., **46** (1896); Berl. Berichte **39** (1906).

<sup>2)</sup> Nach einer Schätzung von berufener Seite dürfte die Jahresproduktion dieses Kienöls zurzeit auf ca. 600 000 kg zu schätzen sein.

gefärbt sind, denselben auch stärker hervortreten lassen.

Bei dem hohen Preis des amerikanischen Terpentinsöles, welches zu etwa 90% den Weltbedarf deckt, war — bei dem niedrigen Mittelpreis von etwa 50 Pfennig pro Liter — der wirtschaftliche Wert einer Untersuchung nicht zu unterschätzen, welche die Natur der färbenden Bestandteile in den Kienölen klarlegte und die Mittel für ihre Entfernung andeutete. Gelang es, dies zu erreichen, so war eine höhere Bewertung des Kienöls zu erwarten. Dies spielt wieder aus dem Grunde eine nicht unwichtige ökonomische Rolle, weil in Finland ein fast unermeßliches Rohmaterial in den Wurzelkronen ehemaliger, abgestorbener Wälder zur Verfügung steht, besonders in einem breiten, Millionen von Hektaren betragenden Landstrich, der südlich von Wasa über Jyväskylä nach NO durchs Land zieht. Hier ist der Hauptsitz solcher Wurzeln, welche in geeignetem Boden Jahrzehnte, vielleicht Hunderte von Jahren, wie man an berufener Seite glaubt, aufgespart worden sind. Ein Quadratkilometer Land soll in der Weise Rohmaterial für eine Destillationsretorte während mehrerer Jahre und fast unentgeltlich liefern.

Da sich die riechenden Bestandteile durch eine eminente Flüchtigkeit auszeichnen, wurde zuerst versucht, sie durch eine gewöhnliche Dephlegmierung des Kienöls als Vorlauf abzuschneiden. Die folgende Tabelle gibt die dabei erzielten Ausbeuten an:

Kienöl		Menge unterhalb 154° siedender Anteile in %
K a m m o n e n	Nr. 1	3,4
	„ 2	10,0
H u t t u l a	„ 1	1,2
	„ 2	9,2
	„ 3	19,6
M a t h. B o n n	„ 1a	0,8
	„ 1b	2,0
	„ 2a	1,2
	„ 3a	11,6
	„extra feines“	6,0

Man ersieht, daß die Menge der niedrig siedenden Anteile mit der Minderwertigkeit des Kienöls im allgemeinen steigt. Diese Anteile fingen, unter Anwendung des von Y o u n g konstruierten Dephlegmators, welcher sich auch bei dieser Untersuchung ausgezeichnet bewährte, bei etwa 70—80° zu sieden an. Indes fand ich bald, daß die in dieser Art erhältlichen Mengen allzu gering waren, um bei der weiten Siedegrenze des Vorlaufes eine Entwirrung des allem Anscheine nach sehr komplizierten Materials zu gestatten. Ich wandte mich daher an den obengenannten Fabrikanten B o n n, welcher mir in liberalster Weise etwa 20 kg eines in seiner Fabrik extra ausdestillierten Rohmaterials zur Verfügung stellte. Ich möchte deshalb Herrn M a t h. B o n n auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Das auf meine Bitte durch wiederholte Wasserdessillation aus dem rohen Kienöl gewonnene Öl, stellte eine dunkelbraune Flüssigkeit von fast unerträglichem, scharfem Geruch dar, welcher in etwas gemilderter Form den käuflichen Kienölen zukommt. Er erinnert etwas an den der niederen Aldehyde der

Fettreihe und ist zugleich erstickend chinonartig. Ein geübter Geruchssinn erkennt außerdem das Vorhandensein von Fettsäureestern und Furanen. Die höheren Fraktionen erinnern in ihrem Geruch an Juchtenleder. Das spez. Gewicht wurde zu  $d_{15}^{15} = 0,872$  gefunden. Vor der Destillation, woran die Herren Studd. T. A. Siitonen und A. H o m é n beteiligt waren, wurde das Öl teils mit geglühter Pottasche (Reihe I), da aber dieses Material schon nach einigen Stunden kondensierend einwirkte, späterhin mit geschmolzenem Natriumsulfat (Reihe II) getrocknet. Es verteilte sich das Material dabei in folgender Weise:

## Reihe I.

Fraktion	Menge in g nach der zweiten dritten Dest.	$d_{15}^{15}$ (nach der dritten Dest.)
20— 30°	9	—
30— 32°	52	20
32— 40°		35
40— 45°	131	48
45— 50°		74
50— 55°	170	89
55— 60°	170	222
60— 65°	323	331
65— 70°	296	299
70— 75°	218	186
75— 80°	180	199
80— 85°	168	128
85— 90°	222	97
90— 95°	333	308
95—100°	365	337
100—105°	242	191
105—110°	287	284
110—115°	140	283
115—120°	132	83
120—140°	299	206
140—154°	179	225
154—160°	126	86
Zusammen	4033	3740

## Reihe II.

Fraktion	Menge in g nach der zweiten Destillation	$d_{15}^{15}$
40— 45°	12	—
45— 50°	64	0,8080
50— 55°	43	0,8430
55— 60°	86	0,8555
60— 65°	159	0,8650
65— 70°	159	0,8720
70— 75°	192	0,8755
75— 80°	128	0,8730
80— 85°	100	0,8687
85— 90°	107	0,8660
90— 95°	95	0,8630
95—100°	147	0,8602
100—105°	192	0,8674
105—110°	127	0,8680
110—115°	101	0,8693
115—120°	82	0,8710
120—140°	176	0,8864
140—154°	165	0,8840
154—160°	69	0,8800

Zusammen 2204

Über 160° blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, dessen Menge etwa 10% der ursprünglichen ausmachte.

### 1. Qualitatives Verhalten der Fraktionen.

Aus den oben verzeichneten Mengen des Öles geht hervor, daß wir bei etwa 60—70°, sowie bei 90—100° Hauptprodukte haben. Sämtliche Fraktionen zeigten einen aldehydartigen Geruch, der von etwa 65° an betäubend chinonartig wurde. Von dieser Temperatur an besitzen sämtliche Fraktionen eine gelbe bis grüngelbe Farbe, die oberhalb 100° braungelb wird. Bei erneuter Destillation bleibt die gelbe Farbe bestehen; man hat mit Substanzen mit dieser Eigenfarbe zu tun. Zugleich wurde bemerkt, daß die Dämpfe der destillierenden Fraktionen gelb gefärbt sind, und zwar zeigen die bei etwa 80° siedenden die grüngelbe Nuance des Chlorgases.

Sämtliche Fraktionen enthalten ungesättigte Verbindungen, da sie sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung momentan entfärben; sie zeigen zugleich Aldehydreaktionen mit ammoniakalischer Silberlösung und fuchsin-schwefliger Säure. Von besonderem Interesse war die Reaktion mit dem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan, welche die Furane anzeigen könnte. Die unter 40° siedenden Fraktionen zeigten nach einiger Zeit die smaragdgrüne Färbung des Furans, welche auch bei den von 50° an siedenden Anteilen deutlich hervortrat (Sylvan). Die folgende Zusammenstellung zeigt das Resultat der Fichtenspanreaktion bei den höher siedenden Fraktionen:

Farbe.		
Fraktion	1) nach einigen Minuten	2) später
60—65°	blaßgrün	grau
80—85°	rot	—
85—90°	rot	kirschrot
90—95°	intensiv rot	violett
95—100°	rot	—
100—105°	intensiv rot	—
105—110°	rot	—
110—115°	rot	—
115—120°	Stich ins Grüne	bronze
120—140°	bronze	dunkel
140—154°	leuchtend grün	grün-schwarz
154—160°	grau	rot

Besonders bemerkenswert ist die rote Färbung der Fraktionen 80—115°, welche der Pyrrolreaktion gänzlich gleicht. Das bei 133° siedende Pyrrol konnte doch wenigstens in den unter 100° siedenden Fraktionen nicht vorhanden sein, was auch durch eine negativ ausfallende Prüfung auf Stickstoff in der Fraktion 100—105° erhärtet wurde. Daraus geht hervor, daß die gewöhnliche Fichtenspanreaktion auf Pyrrol, wenigstens in Holzdestillaten, nicht zuverlässig ist.

Bei der Behandlung mit konz. Salzsäure (4 Tropfen der Säure d = 1,12 auf 1 ccm des Öles) wurden sämtliche Fraktionen zwischen 70° und 120° (teilweise unter Dunkelfärbung) verharzt. Natronlauge bewirkte Gelbfärbung, die besonders charakteristisch bei den Fraktionen ober-

halb 80° war; ein Zusatz von verd. Natronlauge in der Kälte rief sogleich, von der öligen Schicht ausgehend, eine gelbbraune Farbe hervor, welche die wässrige Lösung allmählich braun färbte. Man hat den Eindruck, als ob dabei ein Teil des Öles zu einem chromogenen Körper kondensiert würde; dagegen bewirkt konz. Salzsäure Harzbildung.

Das Vorhandensein von Aldehyden wurde durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Öl bestätigt, wobei natürlich auch Ketone in Frage kommen könnten. Sämtliche Fraktionen oberhalb 55° reagierten energisch mit Phenylhydrazin unter Abscheidung von Wasser und Temperaturerhöhung. Auf Zusatz von 0,6 ccm des Reagenses zu je 3 ccm der Fraktionen trat in wenigen Augenblicken Trübung ein, und später setzten sich Wassertropfen auf dem Boden des Gefäßes an. Folgende Temperaturmessungen wurden unter Anwendung der genannten Mengen beobachtet:

Fraktion		Temperatur	
1) ursprüngliche	2) nach d. Zusatz	3) Unterschied	
55—60°	18°	35°	17°
60—65°	"	29°	11°
65—70°	"	30°	12°
70—75°	"	37°	19°
75—80°	"	39°	21°
80—85°	"	43°	25°
85—90°	"	45°	27°
90—95°	19°	46°	27°
95—100°	"	48°	29°
100—105°	"	44°	25°
105—110°	"	33°	14°
110—115°	"	35°	16°
115—120°	"	39°	20°
120—140°	"	32°	13°

Nach einigen Tagen zeigten sich feste krystallinische Abscheidungen in fast allen Proben, am reichlichsten in den Fraktionen 85—90° und 100—110°.

### 2. Spezielle Untersuchung der verschiedenen Fraktionen.

#### a. Fraktion 30—40°.

Von den nach der dritten Fraktionierung restierenden 55 g gingen bei erneuter Destillation 20 g bei 30—32°, 35 g bei 32—40° über. Nach dem Durchschütteln mit 10%iger Kalilauge und Destillieren über metallischem Natrium ging die erste Fraktion, ohne daß der Siedepunkt ganz konstant wurde, bei 33—40° über. Die schon erwähnte smaragdgrüne Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan zeigte in Übereinstimmung mit der viel älteren Angabe von Atterberg<sup>3)</sup> Furan an, das aber durch andere Körper, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierten (*Methylformiat?* vom Kp. 32°) verunreinigt war.

#### b) Fraktionen 60—65° und 65—70°.

Wie die Tafeln 1—3 zeigen, enthalten diese Fraktionen einen Hauptbestandteil des Öles. Nach den Arbeiten von Atterberg (l. c.) und Harries<sup>4)</sup> über ähnliche Destillate, war hier  $\alpha$ -Methylfuran oder Sylvan zu erwarten.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte **13**, 879 (1880).

<sup>4)</sup> Berl. Berichte **31**, 38 (1898).

Eine Analyse der Fraktion 60—65°, nach Kochen mit Sodälösung, Trocknen mit Natriumsulfat und Destillieren über Natrium, wonach der Hauptanteil bei 63—64° siedete, bestätigte, daß nicht ganz reines *Sylvan* vorlag:

0,2294 g Subst. gaben 0,6257 g CO<sub>2</sub> und 0,1621 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O :	Gefunden :
C 73,17%	74,39%
H 7,32%	7,85%

Später wurden die Fraktionen 60—65° und 65—70° zusammengewogen und der Reinigung nach Harries<sup>4)</sup> unterzogen. Bei der Behandlung mit Natriumbisulfid schied sich eine noch nicht untersuchte krystallinische Verbindung aus. Die ölige Schicht wurde mit Natronlauge mehrmals geschützt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und etwa 14 Stunden mit allmählich zugesetztem Natrium gekocht. Nachher destillierte die eine Hälfte konstant bei 65—66°, die zweite bei 66—68° (die Dichte d<sub>15</sub><sup>25</sup> war 0,8906 resp. 0,8910), während Atterberg 0,887, Harries 0,827 (<sup>18</sup>/<sub>13</sub>) fanden; ohne Zweifel ist der Körper noch nicht ganz rein, vielleicht durch Benzol (s. u.), welches mit anderen Substanzen leicht übergeht, verunreinigt.

#### c) Die Fraktion 85—90°.

Eingangs wurde schon auf die eigentümliche grünelbe Farbe der in dieser Gegend siedenden Fraktionen und sogar ihrer Dämpfe hingedeutet. Dies führte auf den Gedanken, daß aliphatische Diketone, vor allem das von Fittig<sup>5)</sup> entdeckte Diacetyl, CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH<sub>3</sub>, dessen Homologen von v. Pechmann<sup>6)</sup> untersucht worden sind, vorhanden sein würden. Jenes wird als eine grünelbe, bei 87° siedende Flüssigkeit, deren Dampf die Farbe des Chlors zeigt, beschrieben; das Acetylpropionyl, CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, ist gleichfalls gelb gefärbt. Phenylhydrazin reagierte nun mit der gefärbten Substanz kräftig, was daraus hervorging, daß bei nachheriger Destillation im Vakuum ein ganz ungefärbtes Destillat überging. Die mit Phenylhydrazin abgeschiedenen Krystalle wurden auf poröse Platten gestrichen, mit kaltem Alkohol, worin sie fast unlöslich waren, gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Sie traten dabei in hellgelben, oktaedrischen Krystallen auf, welche in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen über das Osazon des Diacetyls bei 239° schmolzen und die folgende Zusammensetzung zeigten:

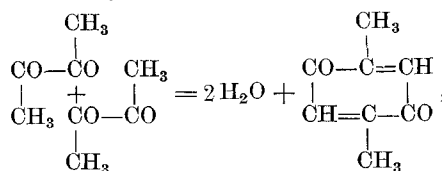
0,1881 g Subst. gaben 0,4715 g CO<sub>2</sub>  
und 0,1087 g H<sub>2</sub>O  
0,1194 g Subst. gaben 0,3129 g CO<sub>2</sub>  
und 0,0731 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> :			Gefunden :
C	72,18%	71,85	71,47%
H	6,77%	6,42	6,80%
N	21,05%	21,01	—

Die Fraktion 85—90° gab außerdem mit ammoniakalischer Silberlösung die von Fittig er-

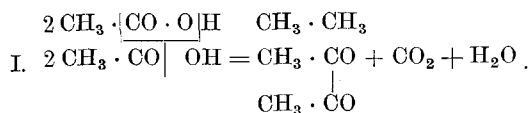
wähnte farblose, beständige Silberverbindung des Diacetyls. Dadurch ist nachgewiesen, daß *Diacetyl* ein Bestandteil des Vorlaufes des finländischen Kienöles ist, und da es einen scharfen chinonartigen Geruch besitzt, so dürfte der eigentümliche Geruch des finländischen Kienöls, der seine Anwendung stark beeinträchtigt, zum größten Teil auf den Gehalt an Diacetyl und seinen Homologen, sowie ihrer chinonartigen Kondensationsprodukte zurückzuführen sein.

Aus 10 g der vorliegenden Fraktion wurden nur 1 g der Phenylhydrazinverbindung erhalten; der Gehalt an Diacetyl ist daher auf nur einige Prozent zu schätzen, was wegen der großen Flüchtigkeit und der Leichtlöslichkeit des Diacetyls in Wasser, sowie der Anwendung von Kalk bei der Rektifikation des Kienöls in den Fabriken erklärlich wird. Außerdem erleidet der Körper durch Alkalien leicht eine Kondensation zu p-Xylochinon:

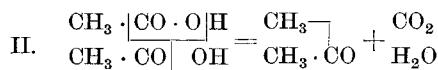


worauf vielleicht die oben erwähnte gelbbraune Färbung beim Kochen mit Alkalien beruht.

Was die Bildung des Diacetyls betrifft, so könnte es auf Zusammenschweißen zweier, bei der Zerlegung von Essigsäuremolekülen in der Hitze gebildeten Acetyle beruhen, wahrscheinlich nach dem Schema:



Anstatt Aceton zu bilden, welches unserer Ansicht nach auch ein Produkt der Zersetzung von freier Essigsäure bei höherer Temperatur ist:



treten die beiden momentan freierwerdenden Reste CH<sub>3</sub>.CO.— und CH<sub>3</sub>.— nach der Formel I auch untereinander zu Äthern und Diacetyl zusammen.

Die homologen α-Diketone entstanden ähnlich unter Mitwirkung von homologen Fettsäuren, welche bekanntlich die Essigsäure in den Holzdestillaten begleiten.

#### d) Die Fraktionen 75—80° und 80—85°.

Hier wurden größere Mengen von Benzol<sup>7)</sup>, und zwar durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure sowie Reduzieren des gebildeten Nitrobenzols zu Anilin nachgewiesen. Außerdem waren auch andere Körper, wie Diacetyl, Methylfuran und Fettsäureester, vorhanden.

<sup>7)</sup> Atterberg hat früher (Berl. Berichte **13**, 882 [1880]) in den Destillaten von kienigem Föhrenholz Benzol und Toluol in kleinen Mengen nachgewiesen, ohne jedoch anzugeben, ob sie als direkte Produkte der Destillation aufzufassen wären.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. **249**, 182 (1888); Berl. Berichte **20**, 201, 3184 (1887).

<sup>6)</sup> Berl. Berichte **21**, 1412 (1888).

e) Die Fraktionen 90—95° und 95—100°.

Diese machten, wie aus den Tabellen I und II ersichtlich, einen Hauptanteil des Kienölvorlaufes aus.

Zunächst wurde ein Teil der Fraktion 90—95° untersucht. Nach dem Ausschütteln mit konz. Natriumbisulfatlösung, wobei eine krystallinische Substanz abgeschieden wurde, wurde das Öl 2½ Stunden mit Natronlauge gekocht, wieder abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Dabei ging die Hauptmenge bei 90—94° und zwar hauptsächlich bei 92° über. In der Vermutung, daß das bei 92° siedende  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylfuran wäre, wurde der beim erneuten Destillieren bei 91,5—93° siedende Anteil analysiert:

0,1515 g Subst. gaben 0,4304 g CO<sub>2</sub> und 0,1236 g H<sub>2</sub>O

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O :	Gefunden :
C 75,00%	77,48%
H 8,33%	9,06%

Da die Fraktion mit Salzsäure leicht verharzte, liegt trotz der wenig stimmenden Zahlen wohl wesentlich  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylfuran, wahrscheinlich mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt, vor, unter denen Benzol, Paraffine, Cycloparaffine sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe der beiden Reihen vorkommen könnten.

Nach der gleichen Vorbehandlung wie oben zeigte sich die Fraktion 95—100° als noch weniger einheitlich. Bei einer Destillation gingen vor 95° 8 g, bei 95—100° 31 g und bei 100—103° 12 g<sup>8)</sup> über. Nachdem man den bei 95—100° kochenden Anteil von neuem über Natrium destilliert hatte, siedete der Hauptteil bei 95—98°; er gab bei der Analyse folgende Zahlen, welche mit denen für die Fraktion 91,5—93° (s. o.) ziemlich übereinstimmten:

0,1778 g Subst. gaben 0,5084 g CO<sub>2</sub> und 0,1442 g H<sub>2</sub>O

C 77,98%
H 9,01%

Die Fraktionen 90—95° und 95—100° enthalten, wie alle anderen, Fettsäureester. Hier wurde der Nachweis durchgeföhrt, und zwar durch Verarbeitung der alkalischen Lösungen, welche bei der Reinigung der beiden Fraktionen resultierten. Daraus ließ sich nämlich, durch Destillieren mit Schwefelsäure, eine Fettsäure isolieren, welche bei 150—154°, hauptsächlich bei 154°, siedete, und deren Silbersalz 55,58% Ag enthält. Für C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ag berechnet sich 55,38%. Die Säure war also *Isobuttersäure*, Kp. 154°. Sie war wohl in Form ihrer bei 92,3° siedenden Methylester vorhanden.

f) Die Fraktionen 100—105° und 105—110°.

Wegen der stark gelben bis orangegelben Farbe, des scharfen chinonartigen Geruches und der kräftigen Reaktion mit Phenylhydrazin war in diesen Fraktionen der bei 108° siedende Homologe C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.CO.CH<sub>3</sub> des Diacetyls zu erwarten. Ob-

wohl die abgeschiedene Menge des festen Hydrazons (Osazons) hier größer war (nämlich 2,79 g auf 10 g der Fraktion 100—105° resp. 1,697 g auf 10 g der Fraktion 105—110°), so zeigte es sich jedoch unmöglich, das bei 161—161,5° schmelzende Osazon des *Acetylpropionyls* in reinem Zustande zu isolieren. Die abgeschiedenen Krystalle stellten nämlich ein Gemisch dar, das sich beim Umkrystallisieren in einen höher schmelzenden Anteil (zuletzt wurde der F 229—233° beobachtet, was auf das Osazon des Diacetyls hindeutet) und einen leichter löslichen zerteilte, dessen F immer niedriger wurde, ohne jedoch den des Osazons aus *Acetylpropionyl* gänzlich zu erreichen. In Anbetracht der sonstigen Eigenschaften dieser Fraktionen betrachte ich jedoch das Vorhandensein des *Acetylpropionyls* in denselben als ziemlich sichergestellt. Nach der Behandlung mit Phenylhydrazin hatten u. a. die im Vakuum abdestillierten, nachher wieder bei 100—110° siedenden Anteile den scharfen Geruch und die Farbe gänzlich verloren.

Beim Destillieren dieser letzteren Anteile sammelte sich bei etwa 110° eine Hauptfraktion an, die nach Toluol roch und stickstofffrei war. Das spez. Gew. d<sub>15</sub><sup>15</sup> wurde zu 0,8648 gefunden, während das des Toluols 0,8723 ist. Mit Toluol wurde die Fraktion durch die Bildung des Dinitrotoluols vom F. 70,5<sup>9)</sup> identifiziert. Der Kohlenwasserstoff wurde dabei in rauchender Salpetersäure ohne Kühlung gelöst, konz. Schwefelsäure zugesetzt und das Ganze ½ Stunde gekocht. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und nachher aus Methylalkohol wurde ein bei 70,5° schmelzendes Produkt erhalten, welches durch folgende Analyse als Dinitrotoluol erkannt wurde:

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :	Gefunden :
N 15,38%	15,29%

g) Die Fraktion 120—140°.

Oberhalb 110° beginnen die Fraktionen kleiner zu werden. Die Fraktion 110—115° gab nur wenig festes Osazon und viel Toluol. Die darauf folgende Fraktion 115—120° war klein und ergab kein festes Hydrazon, obwohl es noch ziemlich lebhaft mit Phenylhydrazin reagierte.

Die Untersuchung der Fraktion 120—140° bezweckte den ev. Nachweis eines noch höheren Homologen des Diacetyls (Kp. etwa 128°) sowie den der Xylole. Sie wurde daher in die Fraktionen 120—127°, 127—134° und 134—143° geteilt, welche sämtlich mit Phenylhydrazin reagierten. Nach der Abscheidung des Wassers wurden nachher aus der so behandelten Fraktion 134—143° die niedriger siedenden Anteile im Vakuum abdestilliert und die dabei erhaltene Menge (18 g) zuerst mit 40 g rauchender Salpetersäure während 8 Stunden, nachher nach dem Zusatz von konz. Schwefelsäure weitere 6 Stunden vorsichtig gekocht. Das mit Eis ausgefällte Produkt wurde aus kochendem Benzol unter Zusatz von Alkohol krystallisiert und bildete dann die langen gelben, charakteristischen Nadeln des Trinitro-m-Xylols vom F. 179°. Die Analyse ergab:

<sup>8)</sup> In dieser Fraktion liegt ohne Zweifel ein Kohlenwasserstoff vor, welcher Methylcyclohexan sein könnte; da aber die Fraktion viel Brom unter Addition absorbiert, so ist er wohl ungesättigt.

<sup>9)</sup> Nach Mills (Phil. Mag. [5] 14, 27) liegt er bei 69,2—69,5°, nach Deville (Berz. Jahresber. 22, 361) bei 70,5°.

Berechnet für  $C_8H_7(NO_3)_3$ :      Gefunden:  
N 17,43%                              17,22%

Dadurch war die Gegenwart von m-Xylol nachgewiesen. Ob auch die anderen Xylole vorhanden sind, ließ sich bei der kleinen Menge nicht feststellen.

Die oberhalb  $140^\circ$  siedenden Fraktionen des Rohöls wurden nur qualitativ auf Furole mittels Essigsäure und Anilin untersucht. Die Fraktion  $140\text{--}154^\circ$  ergab eine starke, die Fraktion  $154\text{--}160^\circ$  eine deutliche, wenn auch schwächere Reaktion. Dadurch ist das Vorhandensein von Furole nachgewiesen.

### 3. Die Resultate der Untersuchung.

Durch die beschriebenen Versuche wurden folgende Substanzen bzw. Körperklassen in dem Verlauf des finländischen Kienöls nachgewiesen.

1. Einfache Aldehyde; 2. Furane (Furan, Sylvan, Dimethylfuran?); 3. Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, m-Xylol); 4.  $\alpha$ -Diketone der aliphatischen Reihe (Diacetyl, Acetylpropionyl?; außerdem liegt in der Fraktion  $120\text{--}140^\circ$  eine derartige Substanz vor); 5. Fettsäuremethylester (isoliert wurde nur das Methylisobutyrat); 6. Furfurole (in kleiner Menge in den Fraktionen  $140\text{--}160^\circ$ ). Außerdem sind, aus der starken Kaliumpermanganatreaktion zu schließen, 7. nicht unbeträchtliche Mengen ungesättigter Substanzen (Kohlenwasserstoffe?) vorhanden, deren Natur nicht festgestellt worden ist. In Anbetracht der Tatsache, daß Diacetyl und seine Homologen durch Alkalien, hier Kalk, zu alkylierten Chinonen der Benzolreihe kondensiert werden, welche auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, war außerdem das Vorhandensein 8. dieser alkylierten Chinone zu erwarten.

Wenn es sich um die Befreiung des Kienöls von denjenigen Substanzen handelt, welche durch ihren scharfen Geruch und die gelbe Farbe seine Anwendbarkeit beeinträchtigen und seinen Preis erniedrigen, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Benzolkohlenwasserstoffe und die Fettsäureester (in unverseiftem Zustande) hierbei keine Rolle spielen. Dasselbe gilt eigentlich auch von dem Furan und seinen Homologen, welche einen verhältnismäßig schwachen ätherischen Geruch besitzen. Dagegen sind es die Aldehyde, die ungesättigten Körper, vor allem aber das Diacetyl und seine Homologen und — soweit sie vorhanden sind — die Chinone, welche den Geruchssinn affizieren und, wie die letztgenannten, außerdem farbig sind. Auf die Entfernung dieser Körper kommt es also in erster Linie bei der Reinigung des Kienöls an.

Zur Entfernung dieser Körper kommen in Betracht 1. Schwefelsäure; 2. Bisulfitlauge resp. schweflige Säure und 3. Natronlauge<sup>10</sup>). Von diesen Reagenzien

<sup>10</sup>) A. Hesse empfiehlt für denselben Zweck, die mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd vorgereinigten Öle unter Zusatz einer kleinen Menge Alkali- oder Erdalkalimetalls im Vakuum zu destillieren (D. R. P. Kl. 23a, Nr. 180 499; Chem. Zentralbl. 1907, II, 108). Ob dies auch für die finländischen Öle genügend ist, habe ich nicht ermittelt. Allerdings ist das von

könnte die Sulfitlauge resp. schweflige Säure, welche die Entfernung der Chinone resp. Aldehyde bezwecken, ev. wegfallen, da das Öl öfters schon bei der Behandlung mit Schwefelsäure Schwefeldioxyd resp. schweflige Säure entwickelt.

Was die Anwendung der Schwefelsäure betrifft, so werden durch sie die Furane, z. T. die Aldehyde, die ungesättigten Verbindungen, vielleicht auch die Körper vom Typus des Diacetyls affiziert. Da sie aber auf die Terpene nicht einwirken darf, muß sie mäßig konzentriert sein. Schließlich bewirkt die Anwendung der wässrigen Natronlauge das Neutralisieren des mit Schwefelsäure behandelten Öls, und außerdem dient sie zur Kondensation des Diacetyls und seiner Homologen.

Nach unpublizierten, mir mitgeteilten Versuchen, die unabhängig von mir, seitens des Herrn Ingenieur T. Hirn am hiesigen Polytechnikum gemacht worden sind, ist ein auf die Anwendung von Natronlauge und Schwefelsäure basiertes Verfahren zur Reinigung des finländischen Kienöls anwendbar.

Helsingfors,

Laboratorium der Universität.

## Gerichtliche Entscheidungen in Patentsachen.

(Eingeg. den 29./5. 1907.)

1. R. G., 2. Zivilsenat. Über die Tragweite eines Lizenzvertrages: Unter gewissen Voraussetzungen verpflichtet der Lizenzvertrag den Patent- oder Gebrauchsmusterschutzinhaber dazu, den Lizenznehmer gegen die Benutzung des Verfahrens durch unberechtigte Dritte zu schützen (S. 30)<sup>1</sup>).

2. R. G., 2. Strafsenat, 19./4. 1904. Wann ist ein patentiertes Verfahren in Verkehr gebracht bzw. in Benutzung genommen? Zur Erfüllung des Begriffes des Inverkehrbringens genügt jede Tätigkeit, durch welche der Eintritt des Gegenstandes der Erfindung in den Verkehr tatsächlich herbeigeführt wird, z. B. durch unbefugte Erteilung der Erlaubnis zur Benutzung des Verfahrens an andere (S. 31.)

3. R. G., 2. Zivilsenat, 2./7. 1905. Die Vernichtung eines Patentbesitzes beeinflusst die Rechtswirksamkeit der früher abgeschlossenen Lizenzverträge nicht. Gegenstand des Vertrages sei nicht das Patentrecht an sich, sondern die Nutzung desselben; auch wird durch die Nichtigklärung trotz ihrer rückwirkenden Kraft die Tatsache nicht beseitigt, daß der Schutz bestanden hat (S. 31.).

4. Oberl.-Gericht Hamburg, 24./3. 1902. Das Erfinderrecht, wie alle Immaterialgüterrechte, kann erst dann vom Erfinder abgelöst werden, z. B. durch Pfändung, wenn es sich zu einem selbständigen Vermögensrecht entwickelt hat, was aber erst

K a a s patentierte Verfahren, das Kienöl an Stelle von wässrigen Alkalien bzw. Erdalkalien, mit trockenem Alkali bzw. Erdalkali zu behandeln (D. R. P. Kl. 23a, Nr. 180 207; Chem. Zentralbl. 1907, II, 108), für den von uns untersuchten Fall nicht zweckentsprechend.

<sup>1</sup>) Die Seitenzahlen beziehen sich auf den Jahrgang 11 (1906) d. Zeitschr.: Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht.