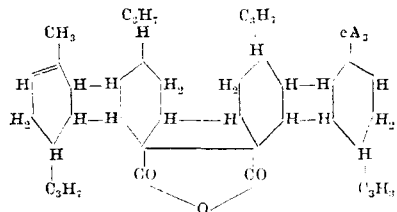


# BERICHTE.

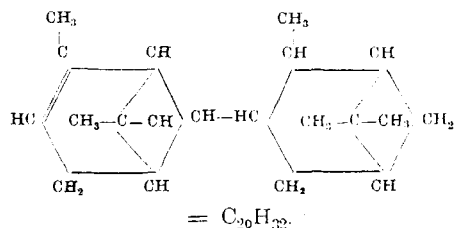
## Wissenschaftliches.

**Ueber Harzsäuren, Harzessenz und Harzöl,** von Dr. Bruno Bruhn. Verf. versucht, die von verschiedenen Forschern auf dem Gebiete der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate zu sichten, und unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

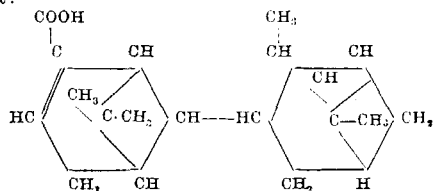
In gleicher Weise, wie Bischoff & Nastvogel (Ber. 23, 1919) für den von ihnen aus Kolophonium erhaltenen Körper  $C_{40}H_{58}O_2$  zu der Formel



(Jsosylvinsäureanhydrid) unter Benutzung der Kekule'schen Terpenformel kommen, hält er das Kolophen nach der Wagner-Baeyer'schen Pinenformel für nach folgender Formel konstituiert:

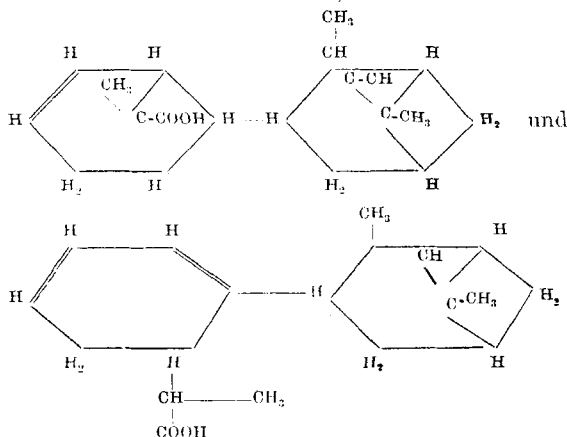


Um vom Dipinen-Kolophen  $C_{20}H_{32}$  zur Sylvinsäure  $C_{20}H_{34}O_2$  zu gelangen, muss man nach Ansicht des Verf. annehmen, dass ein Methyl oxydiert wird, so dass er für die Sylvinsäure zu folgender Formel kommt:



Da nun nach Maly's Angaben (Ann. 161, 115) die aus Kolophonium durch Alkohol ausgezogenen Säuren leicht durch Absorption von Sauerstoff an Gewicht zunehmen, so sieht Verf. in dieser Beobachtung einen Weg, die über die Konstitution der Harzsäuren herrschende Verwirrung zu klären; er nimmt an, dass in der Sylvinsäure ein zweites Methyl, und zwar desselben Ringes, wie bei der ersten Oxydation, oxydiert

und Kohlensäure abgespalten wird, und kommt so zu zwei Formeln der Abietinsäure,

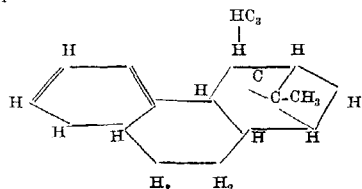


von denen er die letztere vorzieht.

Diese Formeln würden auch den Umstand erklären, dass je nach Dauer und Temperatur der Kolophoniumschmelze bald Sylvinsäure, bald durch weitere Oxydation Abietinsäure die Hauptmenge ausmacht. Mit dieser Annahme stimmen nach Verfassers Ansicht alle Resultate überein, die mit den reinen Säuren oder ihrem Gemisch, bezw. dem Kolophonium erhalten worden sind. Letzteres würde zu etwa 80% aus einem Gemisch der beiden Säuren bestehen, was auch den erhaltenen Analysenzahlen nicht widerspräche, während der Rest nicht oxydiertes Dipinen-Kolophen wäre.

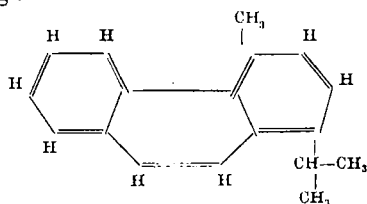
Bei der Destillation des Kolophoniums findet nach zweierlei Hinsicht eine Veränderung des Moleküls statt; zum Teil wird es in kleinere Bruchstücke zersprengt, die sich in der zuerst übergehenden Harzessenz finden, zum Teil bleibt das grosse Molekül in der Hauptsache unverändert, nur die Ecken werden etwas „abgestutzt“, es entsteht das höher siedende Harzöl.

Solch kleine Spaltungsstücke sind in der That in der Harzessenz von zahlreichen Forschern in grosser Zahl nachgewiesen, das Harzöl dagegen hält Verf. in der Hauptsache für einen einheitlichen Körper von der Formel



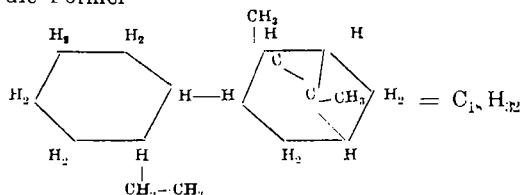
also für ein Derivat des Phenanthrens, das auch neben Methylphenanthren aus Harzöl gewonnen werden konnte.

Einen noch treffenderen Beweis für die angegebene Formel erblickt Verf. in der Ueberführung des Harzöls in Reten durch Kochen mit Schwefel, dem Bamberger die Formel



zuschreibt, während nach Verf. Ansicht das Reten mit dem Pinen in engem Zusammenhang steht, und demzufolge die Isopropylgruppe in das Innere des Moleküls zu verlegen und mit dem meta-Kohlenstoff zu verbinden ist.

Zum Schluss bespricht Verf. das Fichtelit, dem er die Formel



giebt.

Dass der von Bamberger (Ber. 22, 3361) aus dem Fichtelit durch Reduktion erhaltene Körper  $C_{18}H_{30}$ , den er Dehydrofichtelit nennt, und der sich nicht in Reten überführen liess, identisch ist mit dem von Liebermann & Spiegel (Ber. 22, 779) als äusserstes Reduktionsprodukt des Retens erhaltenen Dodekahydroreten  $C_{18}H_{30}$ , hält Verf. für eine irrige Ansicht, da es mit den von ihm aufgestellten Formeln nicht übereinstimmen würde. (Chem. Ztg. 1900, 1105.)

—S—

**Die Unterscheidung und chemische Natur von dunklen, pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren,** von D. Holde und J. Marcusson. In Fortsetzung ihrer in dieser Zeitschrift 1900 S. 2 mitgetheilten Versuche haben Verf. jetzt die Methode zur Unterscheidung auch harter, stark abdestillierter Fettpeche von Erdölpechen weiter ausgearbeitet und schlagen folgende Versuche vor:

1. Ermittlung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl der aetherisch-alkoholischen Extracte der Pech.

Die aetherisch-alkoholischen Extracte wurden durch Lösen von etwa 20 g Pech in der 4fachen Menge Aether, Ausfällen der neutralen, schwarzen Bestandtheile des Pechs mit Alkohol, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats gewonnen. Die Säurezahl wurde in Aether-Alkohollösung bei Gegenwart von Alcaliblauf, die Esterzahl durch Verseifen des in Benzol gelösten Extractes mit n Kalilauge bestimmt. Fünf in der beschriebenen Weise aus harten Pechen der Wollfett- und Fettsäuredestillation gewonnene Extracte hatten Säurezahlen von 8,6–23,5, Esterzahlen von 9,4–16,4 und Verseifungszahlen von 16,7–28,3.

Dagegen gaben Extracte, die in gleicher Weise aus einer Reihe von Erdölpechen gewonnen waren, weit geringere Zahlen. Die Säurezahl schwankte von 0,57–3,0, die Esterzahl von 3,4–5,0 und die Verseifungszahl von 1,1–6,5.

In diesen Zahlen ist mithin ein bis zu einem gewissen Grade geeignetes Unterscheidungsmittel der beiden Arten von Pechen gegeben.

2. Bestimmung des Säuregehalts in den durch directe Erhitzung und durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf gewonnenen Destillaten.

Während die Destillate der Fettpeche in ihren äusseren Erscheinungen, dem specifischen Gewicht und der Alkohollöslichkeit den aus Erdölpechen in gleicher Weise gewonnenen Produkten ausserordentlich ähneln, wurde im Säuregehalt der Destillate, bei scharfer Abtrennung von 3 Fractionen (Fraction I  $\frac{1}{4}$ , Fraction II  $\frac{1}{2}$ , Fraction III  $\frac{1}{4}$  des Gesamtdestillats), ein charakteristischer Unterschied aufgefunden.

Fraction I zeigte auch bei harten Fettpechen noch eine verhältnissmässig hohe Säurezahl.

In Fraction II sank der Säuregehalt ganz erheblich, um in Fraction III fast völlig zu verschwinden. Bei 2 stark abdestillierten Fettpechen wurden Säurezahlen von 5,2 und 5,3 in der ersten, 1,1 und 0,95 in der zweiten, 0,6 und 0,08 in der dritten Fraction gefunden.

Einige in gleicher Weise destillierte Erdölpeche zeigten dagegen auch in den ersten Fractionen nur einen sehr geringen Säuregehalt. Gefunden wurde als Maximum eine Säurezahl von 0,59. Noch charakteristischer sind die Ergebnisse der Säurebestimmung bei den durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnenen Destillaten.

Ein drittes freilich nicht in der Natur der Pech begründetes Unterscheidungsmittel zwischen Fett- und Erdölpechen liegt in dem ständigen Gehalt der ersten an Kupfer, herührend von den kupfernen Destillationsblasen. Erdöle werden bekanntlich ausschliesslich in eisernen Blasen destilliert. Bisher wurde Kupfer, wenn auch bisweilen nur in äusserst geringer Menge, in allen von den Verf. untersuchten Fettpechen nachgewiesen.

Braunkohlentheerpeche schliessen sich in ihrem gesamten Verhalten sehr eng an die Erdölpeche an und sind daher ebenso wie letztere von den Fettpechen zu unterscheiden.

Steinkohlentheerpeche können als solche leicht durch das hohe specifische Gewicht der Destillate (stets über 1) sowie deren Alkohollöslichkeit charakterisiert werden. (Mittheil. a. d. Techn. Versuchsanst. Berlin 1900, S. 148.)

Ma.

**Die Wirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihr Acetylderivat** von A. Kasanski.

Die Ricinoleinsäure wurde durch Verseifung des Ricinusöles erhalten; die beigemengten gesättigten Fettsäuren entfernte Verf. durch Umkrystallisieren derselben aus kaltem Alkohol. Die Säure wurde in ihr Bleisalz umgewandelt und mit Aether extrahiert. Nach Ausscheidung der Ricinoleinsäure wurde der Aether abdestilliert und die Säure zum Experimentiren bereit.

Die so erhaltene Ricinoleinsäure bearbeitete Verf. mit Bromwasserstoff in der Kälte. (Das letztere wurde durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Bromkalium und nachheriges Durchleiten durch Phosphor hergestellt.) Die Bromirung wurde einige Stunden fortgesetzt, darauf bis zum nächsten Tage beiseite gestellt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach genügender Erwärmung löste er das Bromprodukt in Aether, wusch es gründlich mit Wasser aus, liess die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter durch und destillierte den Aether ab.

Das erhaltene Bromderivat trocknete er nun im Exsiccator und analysirte.

Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ ;  $C_{18}H_{33}Br_2O_2$   
Br 22,32% 36,16% 22,13%

Nach nochmaligem Trocknen auf dem Wasserbade  
Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ ;  $C_{18}H_{33}Br_2O_2$   
Br 22,51% 36,16% 22,13%

Das unter diesen Verhältnissen entstandene Bromderivat muss also ein Monobromprodukt sein, wobei Brom an Stelle der Hydroxylgruppe eintritt. Um der Natur dieses Körpers näher zu treten, wurde dasselbe mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade einige Stunden reducirt, die alkoholische Lösung abgossen und der Alkohol entfernt. Der Rest wurde über Wasser gekocht und nach dem Erkalten die feste Schicht zur Zersetzung der gebildeten Ester verseift. Die ausgeschiedenen Fettsäuren krystallisirte Verf. mehrmals aus Petroläther, Alkohol und Aether um und erhielt 2 Produkte: das eine (im grösseren Quantum) mit dem Schmelzpunkt 63–70° und dem Erstarrungspunkt 67°–66°, das andere schmolz bei 50–53° und erstarrte bei 48°.

Die Analyse des ersten Produktes gab folgende Resultate:

Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{34}O_2$   
C 75,37% 75,00% 76,05%  
H 12,30% 12,85% 12,67%

Somit ist es die Stearinsäure.

Im zweiten wurde gefunden:

C 73,37% 73,47%  
H 12,19% 12,19%

Diese Zahlen weisen darauf, dass es kein einheitlicher Körper ist. Durch Mangel an Substanz wurde er nicht weiter untersucht.

Die Reduktion zeigt somit, dass das Bromderivat hauptsächlich aus Dibromstearinsäure bestand, der Ricinoleinsäure beigemischt war.

Bei längerer Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure wurde ein Produkt erhalten, das bei der Analyse folgenden Procentgehalt an Brom gab:

Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$   
Br 32,23% 33,06% 36,16%

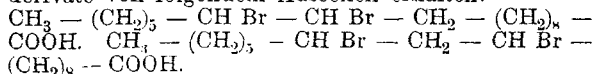
Das erhaltene Produkt ist also sehr nahe der Dibromstearinsäure. Bei Reduktion und nachherigem Umkrystallisiren wurde nur ein Körper mit dem Schmelzpunkt 69–71° und dem Erstarrungspunkt 70–69° erhalten. Derselbe erwies sich als Stearinsäure.

Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{36}O_2$   
C 75,67% 75,69% 76,05%  
H 12,67% 12,53% 12,67%

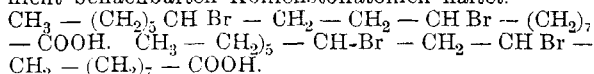
Aus den eben beschriebenen Thatsachen ergibt sich, dass Bromwasserstoff sich mit Ricinoleinsäure auf Kosten der doppelten Bindung verbindet, zugleich aber auch die Hydroxylgruppe durch Brom vertreten wird. Was die Stellung der Bromatome in der Dibromstearinsäure anbelangt, so müssen dieselben nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen haften, denn sonst würde bei Reduktion keine Stearinsäure erhalten werden. Diese letztere Voraussetzung wird dadurch bestätigt, dass die Dibromide der isomeren Olein und Erucasäuren, bei denen Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen sind, bei Reduktion nur Brom abgeben und kein Wasserstoff aufnehmen.

Die Struktur der Ricinoleinsäure wird auf zweierlei Weise ausgedrückt. Krafft schreibt ihr folgende Struktur zu  $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH=CH-(CH_2)_5-COOH$ , Goldsobel wiederum die nachstehende  $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ .

Nach der ersten Struktur kann man zwei Bromderivate von folgendem Aussehen erhalten:



Nach der, von Goldsobel vorgeschlagenen erhält man nur solche Bromderivate, bei denen Brom an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen haftet.



Bei Annahme der Formel von Krafft müsste man zwei Bromderivate erhalten, von denen das eine bei Reduktion Stearinsäure, das andere eine Säure von der Zusammensetzung der Oleinsäure liefern würde. Da aber bei Reduktion nur Stearinsäure erhalten wurde, so muss der Vorzug der Strukturformel von Goldsobel gegeben werden.

Es war noch von Interesse festzustellen, welcher Körper erhalten wird, wenn man Ricinoleinsäure nur mit einem Molekül Bromwasserstoff verbindet und die Hydroxylgruppe frei bleibt. Es müsste sich dann Bromoxystearinsäure bilden, die bei Reduktion Oxystearinsäure liefern würde. Es wurden deswegen 65 gr. Ricinoleinsäure mit 33 gr. Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre bei 130° per 8 Stunden acetylirt. Nach beendeter Reaction wurde die Essigsäure und das Anhydrid auf dem Wasserbade vertrieben, zur acetylirten Säure Eisessig zugegeben und Bromwasserstoff eingeleitet. Das Bromprodukt gab nach tüchtigem Auswaschen und Trocknen bei der Analyse

Berechnet für  $C_{18}H_{34}BrO_2$ ;  $O_2C_2H_3O$   
Br 18,42% 19,00%

Darauf wurde das Bromderivat reducirt und eine feste Säure erhalten. Dieselbe schmolz, nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 81–82° und erstarrte bei 78,5–78°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden Berechnet für  $C_{18}H_{34}(OH)O_2$   
C 71,83% 72,15% 72,00%  
H 12,10% 12,61% 12,00%

Sonach bildet sich Oxystearinsäure, die jedoch von den Oxystearinsäuren anderer Herkunft sich wesentlich unterscheidet, da sie in Alkohol und Aether viel leichter löslich, und ihr Schmelzpunkt etwas niedriger ist.

Ber. Russ. Chem. Ges. XXXII, 149. L. v. S.

**Das Colophonium im Lichte der neueren Chemie,** von Dr. W. Fahrion. Verfasser berichtet über die Arbeiten Flückigers, der der Meinung ist, dass das Colophonium wohl Abietinsäure enthält, jedoch nicht als solche. Nach Schmidt besteht Colophonium fast vollständig aus einem amorphen Körper, wahrscheinlich einem Anhydrid der Abietinsäure, derselben Meinung ist Maly. Benedikt-Ulzer jedoch nehmen an, im Colophonium seien eine oder mehrere Säuren neben Anhydrid. Dieterich ist in der Frage etwas anderer Meinung, nämlich, dass das Colophonium grösstentheils aus Anhydrid der Abietinsäure, aus Protocatechusäure und aus indifferenten Stoffen in geringer Menge bestehe.

Auch bezüglich des petrolätherunlöslichen Theiles im Colophonium gehen die Meinungen des Verfassers und die Karl Dieterichs sehr auseinander. Schick und Henriques stellten sich seinerzeit durch ihre Arbeiten auf die Seite der Behauptungen des Verfassers.

Am Schlusse kündigt der Verfasser eine neue Arbeit über die Oxidation des petrolätherlösliche

Antheiles des Colophoniums mit Permanganat in alkalischer Lösung an. (Ztschr. f. a. Ch. 51. S. 1288 u. ff.)  
-G.-

## Technologie.

Ueber die Petroleumindustrie auf der Pariser Weltausstellung berichtet Dr. D. Holde in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ (Nr. 48, 1900 S. 1200).

Die Hauptfund- und Productionsstätten des Petroleums, der Schmieröle und des Paraffins, nämlich Russland, die Vereinigten Staaten und Rumänien, waren durch anziehende Ausstellungen würdig vertreten. Die Oesterreichische Erdölindustrie präsentierte sich nur in kleineren Ausstellungen, während die Deutsche Mineralölindustrie fast völlig ferngeblieben war.

Von amerikanischen Firmen ist hauptsächlich die Standard Oil Company zu erwähnen. Dieselbe zeigte in der Gruppe der chemischen Industrie eine kleinere Ausstellung ihrer Haupterzeugnisse, wie Benzin, Petroleum, Maschinenöle, Heissdampfzylinderöle (Entzündungspunkt über  $360^{\circ}$ ), Paraffine, Paraffinkerzen etc. und ausserdem eine Reihe reiner aus amerikanischem Rohpetroleum hergestellter K. W., wie Hexadecan, Nononaphten, Hydrocarbon  $C_{25}H_{52}$  (S. P. 310–312<sup>o</sup>). Eine umfangreichere und vielseitigere Ausstellung derselben Firma findet sich in der Gruppe „Mines et Métallurgie“, wo sich neben plastischen Querschnitten der geologischen Lage der Erdölquellen und der das Oel begleitenden Gesteine hauptsächlich Erdölproben der verschiedensten Staaten Nordamerikas finden. (Die Mittheilungen über eine neue Ansicht betr. Bildung der verschiedenen Erdölsorten finden sich in dem heutigen Artikel „Der erste internationale Petroleumcongress zu Paris“ von Dr. D. Holde.) Hier sieht man ferner Leuchtpetrole, Spindelöle, Vaseline, Kerzenparaffine etc. und die nach dem Frash-process mittelst oxydischer Kupferverbindungen fast völlig entschwefelten Ohioöle. Ueber die Petroleumindustrie Californiens giebt ein in der Ausstellung dieses Landes aufliegendes Buch Aufschluss. Das Rohpetroleum, welches sich in losem Sande findet, ist dort schwarz wie Theer und dickflüssig. 1899 ergaben Californiens Oelbrunnen 30 000, 1899  $4\frac{1}{2}$  Millionen Barrels. Die Vacuum Oil Co. zeigt ihre Producte in Vincennes und auf dem Marsfeld ebenso wie die Firma Leonhardt & Ellis, welch' letztere unter anderem ein vorzügliches Valvolinecylinderöl erzeugt. Als Hauptvertreter Russlands treten Gebrüder Nobel, die Société Commerciale et Industrielle de Naphta Caspienne et de la Mer Noire und A. M. Shukoff auf. Nobel zeigt im Kaiserlichen Palast Modelle seiner Antwerpener Bassins, Tankanlagen etc. Ein vollständig ausgerüstetes Bohrturmmodell führt den Mechanismus der Erdölbohrung vor Augen. Die Preisschwankungen der Rohnaphta in den letzten 10 Jahren werden durch Tabellen veranschaulicht. Schön ausgewählte Proben

von Petroleum, Gasöl, Schmieröl und Heizöl sind auch hier zu sehen. Die Fortschritte in der Verarbeitung des Rohöls in der Nobel'schen Fabrik kennzeichnet eine besondere Schrift. Zu erwähnen sind: 1. Continuirliche Destillation; 2. Dephlegmation bei der Destillation; 3. Vorwärmen des Rohöls durch die  $300^{\circ}$  heissen, flüssigen Destillationsrückstände; 4. Zurückführung aller Condensdämpfe in den Kessel; 5. Selbsterzeugung der zur Raffination erforderlichen Schwefelsäure; 6. Regenerierung der Abfallsäuren und Laugen; 7. das nur zu  $\frac{1}{2}\%$  im russischen Erdöl vorhandene Benzin wird sorgfältigst aufgefangen und in verhältnismässig grosser Quantität gewonnen. Die Production an Rohöl erstreckte sich im Jahre 1899 auf 340 Brunnen in Balachani und Sabountschi. Jährlich werden etwa  $1\frac{1}{3}$  Millionen Tons Rohöl abdestilliert. Endlich sind noch Modelle von Oelheizungssystemen zu erwähnen. Ein ausgestellter Ofen von Baskukoff erhielt einen Preis. In der Ausstellung der „Société Commerciale et Industrielle de Naphta Caspienne et de la Mer Noire“ ist besonders interessant ein Modell zur Erzeugung von carburirtem Wassergas mittels Solaröl, welch' letzteres früher schwer zu verwerten war. In der russischen Abteilung der Gruppe „Chemische Industrie“ findet sich neben den Firmen Krestownikoff freres, Kuenemann, Bandel & Co., die schon oben erwähnte Firma A. M. Shukoff, St. Petersburg, welche neben der Erdöldestillation und Raffinerie noch die Darstellung von anderen Oelen, insbesondere Knochenöl, von Glycerin, Seifen und Stearinkerzen betreibt. All diese Producte sind ausgestellt. An Rohpetroleum destilliert diese Fabrik etwa 12 Millionen kg jährlich.

In der französischen Abteilung der Gruppe „Chemie und Pharmacie“ haben die Firmen Demarais freres, Havre, Fenaille et Despeaux, Rouen, le Fils de A. Deutsch, de la Meurthe und andere ausgestellt. Die Société anonyme des huiles minérales de Colomnes zeigt die Verarbeitung des Waschwassers des Petroleums und hat Chrysen und Résine, gegen Ende der Erdöldestillation auftretende harzige Dissociationsproducte ausgestellt. In derselben Gruppe sind Gebr. Stern, Paris, Hamburg und Cöln vertreten. Als Specialität zeigt diese Firma Vaselinebriketts, deren charakteristischer Bestandteil die in Mineralöl leicht löslichen Wollfettkalkseifen sein sollen. Die Rumänische Erdölindustrie befindet sich in einem besonderen Pavillon in Vincennes. Sie wird erläutert durch Photographie, Modelle und Proben. Einige Laboratorien stellen verschiedene reine K. W. aus. Eine ausführliche Abhandlung über die Erdöle Rumäniens von A. Concon St. wird im Pavillon verteilt. Die Rumänischen Rohpetrole bestehen fast ausschliesslich aus reinen K. W., darunter viel Paraffin und nur Spuren von Schwefel-Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen und sind leicht auf Benzin, Leuchtöl, Schmieröl und Paraffin zu verarbeiten. Die bedeutendste Fabrik ist die von Prahova. Da Rohöl sehr billig ist, wird viel Oelfeuerung in Rumänien angewandt. Java stellt seine Rohöle und seine aus diesen gewonnenen Producte aus. Oesterreich-Ungarn ist nur schwach vertreten. Das galizische Rohöl muss meistens erst von Paraffin befreit werden, ehe man es zur Schmierölfabrikation benutzen kann. Man sieht infolgedessen viel Kerzenparaffin. Auch das in Galizien gewonnene Ceresin ist ausgestellt. Zu erwähnen ist noch die ungarische Asphaltindustrie. Die Mezö-Telegder Fabrik stellt aus Asphalt-