

die Erteilung des Patent es an diesen Beschluß nicht gebunden. Indessen hat sie ihren ablehnenden Standpunkt eingehend zu begründen.“ Die Anmeldeabteilung hatte trotz einer den Erfindungscharakter des Anmeldegegenstandes bejahenden Entscheidung der Beschwerdeabteilung auf erfolgten Einspruch das Patent versagt, ohne bei ihrem Versagungsbeschluß in eine nähere Begründung ihres, von demjenigen der höheren Instanz abweichenden Standpunktes einzutreten, zu dem sie allerdings formell berechtigt war. (S. 180.)

13) Entscheidung v. 9./4. 1906. „Ist die Zustellung des Erteilungsbeschlusses an die Beteiligten — Anmelder und Einsprechenden — ordnungsmäßig nach Ablauf eines Jahres nach der Anmeldung erfolgt, so ist es Sache des Anmelders (Patentinhabers), entweder durch Anfrage bei dem Patentamte sich Gewißheit darüber zu verschaffen, ob und wann der Erteilungsbeschluß endgültig geworden ist, oder vorsorglich die fälligen Jahresgebühren einzuzahlen. Ist die Form bei der Zustellung des Erteilungsbeschlusses gewahrt, so sind sonstige Mängel bei der Zustellung heilbar.“ Der Patentinhaber hatte die Gebührenzahlung, die innerhalb der zweimal 6 Wochen nach der Fälligkeit zu erfolgen hat, versäumt, weil ihm zwar der Erteilungsbeschluß zugestellt, aber keine Nachricht darüber zugekommen war, ob derselbe ohne weiteres nach einem Monat die Rechtskraft erlangt, oder ob der Einsprechende etwa Beschwerde erhoben hatte. (S. 183.)

14) Entscheidung v. 1./3. 1906. „Verfahren zur Regulierung schiefgewachsener Zähne sind nicht patentierbar. Die Benutzung eines dazu dienenden Apparates ist offenbar dadurch, daß er dem Patienten übereignet und von diesem im Munde getragen ist.“ Das K. P. A. macht einen wesentlichen Unterschied zwischen Heilverfahren einerseits und Apparaten der angedeuteten Art andererseits, indem letztere dem Patentschutz zugänglich sind, erstere aber nicht.

15) Entscheidung v. 2./5. 1906. „Abschriften von Akten betr. eine Patentanmeldung, welche zwar zur Bekanntmachung, nicht aber zur Patenterteilung geführt hat, werden nur so lange gewährt, als die Versagung des Patent es nicht endgültig ausgesprochen ist.“ Abschriften von Bekanntmachungen werden deshalb erteilt, weil mit der Bekannt-

machung die einstweiligen Schutzwirkungen eintreten und ein berechtigtes Interesse der Gesamtheit vorliegt, den Umfang des Schutzes kennen zu lernen. Ist das Patent aber endgültig versagt, so übt die Anmeldung keinerlei Schutzwirkungen mehr aus, während der Anmelder einen Anspruch auf Geheimhaltung seiner Anmeldung erheben kann. (S. 216.)

### III. Nichtigkeitsabteilung.

1) Entscheidung v. 14./10. 1905. „Wer nach Zurücknahme der Klage im Nichtigkeitsverfahren die Kosten zu tragen hat, entscheidet nach freiem Ermessen die Nichtigkeitsinstanz.“ Der Nichtigkeitskläger hatte, was hier zur Erläuterung bemerkt werden muß, seine Klage erst dann zurückgezogen, als der Patentinhaber auf das Patent verzichtet hatte, weil er die vom Kläger angeführten patentschädlichen Tatsachen zugeben mußte. Nach § 31 P. G. hat das K. P. A. über die Erteilung nach freiem Ermessen zu befinden und entschied daher zuungunsten des Beklagten. (S. 35.)

2) Entscheidung v. 16./1. 1906. „Eine Festsetzung des Wertes des Streitgegenstandes findet im Nichtigkeitsverfahren nicht statt, wenn die zum Anspruch auf Kostenerstattung berechtigte Partei durch einen Patentanwalt vertreten ist.“ Eine Festsetzung des Wertes des Streitgegenstandes findet nur statt in Fällen, in denen die Vertretung der Partei in den Händen eines Rechtsanwaltes ruht. (S. 185.)

3) Entscheidung v. 16./3. 1906. „Der in einem der dem Haager Abkommen zur Regelung von Fragen des internationalen Privatrechts v. 14./11. 1896 beigetretenen Staaten wohnende Nichtigkeitskläger braucht eine Sicherheit (§ 28 Abs. 5 P. G.) auch dann nicht zu leisten, wenn er Deutscher ist.“ Nach Art. 11 des Haager Abkommens, das auch im Nichtigkeitsverfahren Anwendung findet, darf den Angehörigen der Vertragsstaaten, sofern sie in einem der Vertragsstaaten auch ihren Wohnsitz haben, eine Sicherheitsleistung wegen der Prozeßkosten (die sonst den im Auslande wohnenden Nichtigkeitsklägern gegenüber zulässig ist, § 28 P. G.) nicht auferlegt werden; am wenigsten, wie die Entscheidung ausführt, einem Deutschen, der in einem der Vertragsstaaten (Italien) wohnt. (S. 216.)

Bucherer.

## Referate.

### II. 7. Mineralöle, Asphalt.

C. Engler. Zur Frage der Entstehung des Erdöls. (Chem.-Ztg. 30, 711 [1906].)

Verf. knüpft an die Untersuchungen Waldens an, der aus der Rechtsdrehung von pflanzlichen Fetten und Harzen schließt, daß das gleichfalls rechtsdrehende Petroleum vegetabilen Ursprungs sei. Engler wendet dagegen ein, daß es auch linksdrehende und inaktive Pflanzenfette gibt und ebenso rechtsdrehende animalische Fette. Ferner existiert bis jetzt keine Angabe über das optische Verhalten des wahrscheinlichen Ursprungsmaterials

des Erdöls nämlich der Fette und Wachse niederer pflanzlicher und tierischer Gebilde, wie Algen und Diatomeen. Zu erwägen ist auch, ob nicht das Ausgangsmaterial des Petroleums ursprünglich ein Gemisch von links- und rechtsdrehenden Modifikationen war, von denen hauptsächlich die linksdrehenden abgebaut wurden, so daß nun der Rest rechtdrehend sein muß. Von Einfluß auf die optische Aktivität von Erdölfraktionen ist besonders auch die Destillationsweise; im Vakuum destilliertes Öl zeigt weit höhere Rechtsdrehung als unter Atmosphärendruck destilliertes. Nimmt man an, daß das Erdöl nicht ein direktes Abbauprodukt von

Fetten sei, sondern ein Kondensations-, resp. Polymerisationsprodukt aus niedermolekularen Spaltstücken von Fetten, so berechtigt natürlich die optische Untersuchung des Erdöles noch viel weniger zu zwingenden Schlüssen auf das Ursprungsmaterial. Einen wichtigen Hinweis auf die Art der Entstehung des Petroleums bildet der Stickstoffgehalt des Erdöls in Form von pyridinartigen Basen, die Engler neuerdings in allen untersuchten Ölen nachweisen konnte und die eine pyrogene Bildung des Petroleums aus Tier- oder Pflanzenresten als die wahrscheinlichste erscheinen lassen. Dieser Annahme gegenüber spielt die weitere Frage: sind Tier- oder Pflanzenfette die Muttersubstanz des Petroleums? nur eine untergeordnete Rolle. Verf. selbst nimmt an, daß es in der Hauptsache Lebewesen des Meerwassers — auch brackischen Küstenwassers — waren, aus deren Fettresten sich das Erdöl bildete. Bezüglich des näheren Verlaufes der Erdölbildung stellt Engler sieben Thesen auf, bezüglich derer aber auf das Original verwiesen werden muß.

Graefe.

**Ed. Graefe-Webau. Über elsässisches Petroleum.** (Petroleum 2. 278.)

Verf. untersuchte zwei elsässische Rohöle und ein Leuchtöl. Das Leuchtöl brennt am besten auf Lampen ohne verstärkte Luftzufuhr, etwa wie das amerikanische Öl. Der Rückgang der Leuchtkraft bei mehrstündigem Brennen ist nur gering, der Verbrauch pro Hefnerkerze und Stunde betrug etwa 4 g. Die Rohöle zeigten ein spez. Gew. von ca. 0,890 und enthielten etwa 30% Leuchtölfraction, ihr Gehalt an Asphaltpech war bedeutend, der an benzinunlöslichem Asphalt dagegen viel geringer. Durch Bestimmung der Jodzahl der einzelnen Rohölfractionen wies Graefe nach, daß die größere Menge der ungesättigten Verbindungen im Öl erst durch Aufspaltung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Destillation entsteht und nicht schon im Rohöl präexistiert. Die Jodzahl des Rohöls = 8,1 wird zum großen Teil durch den Gehalt an Asphaltpech (17,3%) bedingt, das eine Jodzahl von 30,9 aufweist. Aus der hohen Jodzahl schließt Verf., daß der Asphalt nicht durch Anlagerung von Sauerstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Öles oder durch Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe entstehen kann, da durch beide Vorgänge die Jodzahl verringert wird. Er hält eine Asphaltbildung durch Verdunstung leichtsiedender Anteile des Öles oder durch Abspaltung von Wasserstoff durch den Luftsauerstoff für wahrscheinlicher. Schließlich stellt er Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung des Rohöls beim Destillieren im Großbetriebe in Aussicht, die sich namentlich auch auf die gasförmigen Zersetzungsprodukte erstrecken sollen.

G.

**Joseph Girard. Neue Verfahren zum Geruchlosmachen von Petrolen, Schieferölen und Teerölen.** (Le Génie Civ. 50, 114—115, 129—130, 144—146.)

Der schlechte Geruch von Handelspetrolen kann schon aus dem Rohöl stammen oder erst bei dessen Destillation (Verarbeitung auf Leuchtöle, Schmieröle usw.) entstanden sein. Verf. bespricht nun eine große Anzahl neuerer Vorschläge, die gemacht worden sind, um dem Rohöl oder seinen Destillationsprodukten mittelbar oder unmittelbar ihren

schlechten Geruch zu nehmen; die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Es ist ganz ausgeschlossen, das eine oder andere Verfahren als besonders gut zu empfehlen, wohl keines ist für alle Fälle brauchbar. Bevor man sich für ein neues Reinigungsverfahren für Petrole oder ähnliche Kohlenwasserstoffe entschließt, sollte man vor allen Dingen durch Analyse die Art der schlecht riechenden Verunreinigungen, die man entfernen will, ermitteln. Leider werden derartige Untersuchungen bislang in der Industrie noch sehr wenig ausgeführt.

Wth.

**M. Rakusin. Über die käuflichen Benzine.** (Chem.-Ztg. 31, 3 [1907].)

Unter Benzin versteht man die vor dem Leuchtpetroleum übergehende Fraction des Erdöles. Die Fabrikation besteht außer der Destillation besonders noch in der chemischen Reinigung, wodurch Farbe sowohl wie Geruch des Benzins verbessert werden sollen. Der Benzingehalt eines Öls vermindert sich durch Verdunsten beim Lagern und Transport, so daß eine lohnende Benzingewinnung nur in der Nähe des Fundortes stattfinden kann. Man unterscheidet folgende Produkte: Petroleumäther 0,635—0,685, leichtes Benzin 0,700—0,715, Extraktionsbenzin 0,720—0,735, Ligroin 0,735 bis 0,750 spez. Gew. Zur Raffination des Benzins schlägt Charitschkoff vor: 1. Chromsäurehaltige Schwefelsäure, gefolgt von bleioxydhaltiger Natronlauge, 2. rauchende Schwefelsäure. Im Gegensatz zu Ragosin, der die Benzine überhaupt nicht raffinieren will, hält Rakusin ein billiges Raffiniervfahren für angebracht. Die verschiedenen Benzinsorten werden verwendet als Fleckmittel, als Lösungsmittel in der Gummiindustrie, zur Extraktion, zum Motorenbetrieb und zur Heizung. Er gibt dann noch einige zur Prüfung dienende Normalien an und bespricht die Vorrichtungen zur Aufbewahrung und zum Transport des Benzins, davon besonders den Versandt in Tankwagen, der früher in Rußland verboten war, jetzt aber gestattet ist. Das Entleeren der Tankwagen darf jedoch nicht durch Hähne am Boden des Kessels stattfinden, sondern durch Heber, außerdem müssen die Tanks den Benzindämpfen den Austritt ins Freie gestatten, die dazu dienenden Öffnungen müssen mit Sicherheitsdrahtnetzen, ähnlich den Davyschen versehen sein.

(Die Angaben Rakusins gelten zunächst nur für russische Verhältnisse und sind nicht ohne weiteres auf die Benzinindustrie anderer Länder übertragbar. *Anm. des Ref.*)

Graefe.

**Fuchs-Kralup. Erfahrungen aus der Praxis.** (Chem. Revue 13, 187 [1906].)

Verf. schaltet in den Wasserablauf der Ölwasserseider bei der Petroleumdestillation einen Schwimmer ein, dessen Gewicht so bemessen ist, daß er in Wasser schwimmt, in Öl aber untersinkt und dabei durch einen Kegel den Ablauf schließt. Fuchs vermeidet so, daß eventuell durch den Wasserablauf Öl mit abfließen kann.

Graefe.

**A. Spiegel. Über die Wertbestimmung von Carburierölen und die Vorgänge bei der Ölvergasung.**

(J. Gasbel. u. Wasserversorg. 50, 45 [1907].)

Eine Methode zur eigentlichen Wertbestimmung von Carburieröl zur Wassergascarburatation gab es bisher noch nicht. Man begnügte sich vielmehr mit

der Prüfung der wesentlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften zwecks Wiedererkennung eines einmal ausprobierten Gasöls, wobei natürlich Trugschlüsse nicht ausgeschlossen sind. Verf. schlägt eine andere Art der Bewertung der Carburieröle vor, bei welcher unter gleichzeitiger Berücksichtigung einer Anzahl Erfahrungstatsachen aus der Ölvergasung auch die durch Elementaranalyse zu ermittelnde Zusammensetzung und insbesondere der Wasserstoffgehalt gewisser Art ganz wesentlich in Betracht kommt. Bezüglich der Einzelheiten dieser Methode, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen und insbesondere auch betreffs der ausführlichen Darlegungen über die chemischen Vorgänge bei der Vergasung sei auf das Original verwiesen. Eine direkte Carburierungsprüfung ließe sich unter Benutzung eines elektrischen Ofens und bei Verwendung gleichmäßig aus einer Bombe zu entnehmenden Sauerstoffs wohl auch ausführen, wenn nur auf Gleichmäßigkeit der Vergasungstemperatur, Vergasungsgeschwindigkeit und Gasstrom genügend geachtet wird. —g.

**M. Weger. Über die Bromzahl des Petroleums.** (Petroleum 2, 101 [1906].)

Verf. weist nach, daß U t z in einem Aufsatz gleichen Titels (Petroleum 2, 43 [1906]) die bisherigen Arbeiten über die Bromzahl nicht genügend berücksichtigt hat. Sowohl für Teerdestillate, wie auch für Petroleum ist die Bromzahl angewendet worden, für Petroleum speziell vom Verf. (Chem. Industrie 28, 24 [1905]). Die Werte, die er dabei fand, stimmen, auf gleichmolekularen Jodverbrauch umgerechnet, im ganzen gut mit den Jodzahlen überein, die G r a e f e für verschiedene Petrolsorten feststellte. Wichtig wäre, mit Hilfe der Brom- oder Jodzahl zu ermitteln, in welchem Maße die verschiedenen Rohöle bei der Destillation unter teilweiser Zersetzung ungesättigte Verbindungen bilden. Diese Aufspaltung scheint nach Versuchen von G r a e f e wahrscheinlich, und das amerikanische Petroleum dürfte bei seiner offenen Kohlenstoffkette im höheren Maße dieser Zersetzung unterliegen als das meist aus Naphthenringen bestehende russische Öl. Man könnte so russisches und amerikanisches Öl unterscheiden. G r a e f e.

**Ed. Gräfe. Welche Methode der Jodzahlbestimmung ist bei Mineralölen anzuwenden?** (Petroleum 1, 631 f.)

Es wird an Beispielen dargelegt, daß die W i j s -sche Methode der Jodzahlbestimmung bei Mineralölen vor der H ü b l -schen den Vorzug verdient. Das zuerst genannte Verfahren ist bei geringeren Kosten in kürzerer Zeit auszuführen, als das zweite, und es zeigt auch nicht die großen bei dem H ü b l -schen Verfahren auftretenden Schwankungen. Der Wechsel vom Dunkel zum Sonnenlichte erhöht die Jodzahl nach H ü b l um 131% und nach W i j s nur um 53%. Zum Schluß wird auf einige Einzelheiten der Ausführung des W i j s -schen Verfahrens hingewiesen, die beachtenswert sind; so hat es sich als zweckmäßig herausgestellt bei Paraffin nicht Chloroform, sondern Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu benutzen. S.

**Ed. Gräfe. Zur Wasserbestimmung in Rohpetroleum.** (Petroleum 1, 813 f.)

Der Verf. weist auf die Wichtigkeit der Wasserbestimmung beim Kaufe von Rohpetroleum in ökonomischer und technischer Beziehung hin und legt die bei der genauen Ausführung einer solchen Bestimmung sich zeigenden Schwierigkeiten dar. Es werden die einzelnen bisher üblichen Verfahren der Wasserbestimmung besprochen: Die Destillationsmethode und die Methoden von N e t t e l und W i e l e z y n s k i. Bei der Bestimmung nach der ersten Methode wurden 50 ccm des zur Untersuchung vorliegenden W i e t z e r R o h ö l s mit 50 ccm leicht siedendem Öle verdünnt und destilliert. Der Wassergehalt stellte sich bei zwei Versuchen auf 3,10 und 3,20%. Bei Benutzung des N e t t e l -schen Verfahrens wurden 5,13% Wasser gefunden. Diese, sowie die Methode von W i e l e z y n s k i sind aus verschiedenen Gründen wenig für eine genaue Wasserbestimmung geeignet.

Der Verf. hat nun ein neues Verfahren zur Wasserbestimmung im Rohpetroleum ausgearbeitet, das auf dem Trocknen des Öls mit Natrium und auf dem Messen des sich hierbei entwickelnden Wasserstoffs beruht. Mit Hilfe einer sinnreich erdachten, einfachen Vorrichtung wird das Verfahren ausgeführt. Es ist eine kleine Tabelle beigelegt, die die Umrechnung auf den beim Versuche herrschenden Barometerstand und die Temperatur erspart. Es wurden bei dem schon angeführten Öle gefunden: 3,06, 3,26 und 2,92% Wasser, somit zeigt also dieses Verfahren, die Zersetzungsmethode, eine gute Übereinstimmung mit der Destillationsmethode. „Die neue Methode bietet jedoch manche Vorzüge gegen die Destillationsmethode. Sie läßt sich schneller und bequemer ausführen, und sie bedarf keiner Beaufsichtigung, die bei der anderen Methode in hohem Maße erforderlich ist, um einem Mißlingen vorzubeugen.“ Zum Schluß fordert der Verf. zur Nachprüfung über die Brauchbarkeit seines Verfahrens auf und gibt zu, daß die Apparatur noch verbesserungsfähig ist. S.

**Kißling. Der Schwefelgehalt der Petroleumsorten des Handels.** (Chem. Revue 13, 157 [1906]). Verf. stellt die Angabe des Ref. (entnommen aus L u n g e - B ö c k m a n n, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. III, S. 23, Anm. des Ref.), daß das Maximum des Schwefelgehaltes im Petroleum 0,02% betrage, dahin richtig, daß der Schwefelgehalt sogar bis über 0,05% steigen könne. Die vom Verf. und E n g l e r untersuchten Leuchtölsorten enthielten von 0,0102% steigend — Kaiseröl — bis 0,0684% S — Elsässer Leuchtöl —. Galizische und deutsche Leuchtöle sind im allgemeinen viel schwefelreicher als russische und amerikanische, ausgenommen von letzteren sind die Limaöle. G r a e f e.

**C. F. Mabery und W. O. Quayle. Über die Zusammensetzung des Petroleums. Die Schwefelverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Kanadischen Petroleum.** (J. Am. chem. soc. 21.)

Verff. stellten das Vorkommen einer neuen Klasse von Schwefelverbindungen im Öl fest, für die sie den Namen Thiophane vorschlagen und die entweder als Hydrothiophene mit langen Seitenketten oder als ringförmige Methylensulfide anzusprechen sind. Das schwefelhaltige Petroleum wurde zunächst im Vakuum fraktioniert, mit alkoholischem Quecksilberchlorid die Schwefelverbindungen ausgefällt und das Präzipitat nach gründlichem Auswaschen

mit Alkohol und Petroläther mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Dieser Reinigungsprozeß wurde wiederholt und das Endprodukt schließlich im Vakuum fraktioniert. Sie erhielten so, beginnend mit Heptylthiophan,  $C_7H_{14}S$ , Kp. 158–160°, aufsteigend die Reihe der Thiophane  $C_nH_{2n}S$  mit 8, 9, 10, 11, 14, 16 und 18 Atomen Kohlenstoff, das Vorkommen von höheren Homologen ist wahrscheinlich. Die Thiophane bilden viskose Öle, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, sie geben mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Additionsprodukte in Form schwerer, dicker Öle. Im Rohre mit Jodalkylen erhitzt, bilden sie kristallinische Additionsprodukte



die mit feuchtem Silberoxyd in basische Hydroxyde



übergehen. Brom wirkt sehr heftig auf die Thiophane ein unter teilweiser Substitution des Wasserstoffs. Beim Behandeln mit wässrigem alkalischen Permanganat gehen sie in Sulfone,  $C_nH_{2n}SO_2$ , über, die gleichfalls dicke Öle, steigend in der Viskosität mit dem Molekulargewicht, bilden. Die Bromabsorption der Destillate des Petroleums ließ auf das Vorkommen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen schließen, von denen Verf.  $C_6H_{12}$  bis  $C_9H_{18}$  feststellten. Mit konz. Schwefelsäure kann man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernen, doch ist ihre Menge im kanadischen Rohöl nur gering.

Graefe.

**L. Balbiano und V. Paolini.** Über die Analyse der Petroleumäther. (Gaz. chim. ital. 36, 1251 [1906].)

Es ist bekannt, daß Cyklokohlenwasserstoffe, welche mit Salpetersäure oxydiert werden, Dicarbonsäuren liefern, die die gleiche Zahl C-Atome wie der entsprechende Kohlenwasserstoff enthält. In dieser Weise könnte man die Gegenwart von Cyklokohlenwasserstoffen in den amerikanischen und italienischen Petroleumsorten beweisen. Wenn man aber Merkuriacetat als Oxydationsmittel verwendet, findet Oxydation der im Petroleum sich befindenden Olefine statt, indem gleichzeitig das Merkurisalz zu Merkuriosalz reduziert wird. Die Oxydation der Olefine führt nicht zu der entsprechenden Säure, sondern nur zu dem betreffenden Aldehyd oder Keton. In dieser Weise kann man die Gegenwart von Olefin in dem aus italienischem oder amerikanischem Petroleum gewonnenen Äther beweisen.

Bolis.

**Charitschkow.** Die Bestimmung von suspendiertem Wasser in der Naphta mittels der Zentrifuge. (Westnik shirow 1905, 6.)

Petroleum hält in rohem Zustande Wasser hartnäckig zurück, es bleibt in feinverteiltem Zustande lange Zeit im Öl schweben. Das Absetzen bei der Wasserbestimmung zu erleichtern, verdünnt man gewöhnlich das Öl mit Benzin, wodurch spez. Gew. und Viskosität herabgesetzt werden. Besser und schneller führt das Arbeiten mit Zentrifugen zum Ziel, von denen Verf. besonders die Konstruktion von Wyleschinski empfiehlt. Die Resultate sind sehr genau und immer etwas höher als die nach der alten Methode gefundenen.

Graefe.

**K. Charitschkow.** Über die Bestimmung des sogenannten Pechgehaltes in Naphta, Naphtheadstillaten und Rückständen durch Schwefelsäure. (Petroleum 2, 99 [1906].)

Verf. unterzieht die verschiedenen zur Bestimmung des Pechgehaltes dienenden Verfahren einer Prüfung. Die Ermittlung des Pechgehaltes ist namentlich in Rußland von Wichtigkeit, da danach entschieden wird, ob ein Mineralölprodukt steuerpflichtig ist oder nicht. Dazu dient in der Regel das sogen. französische Verfahren, demzufolge 50 Teile des zu untersuchenden Materials in 50 Teilen Benzin gelöst und mit 10 Teilen Schwefelsäure geschüttelt werden. Die Volumenzunahme der Schwefelsäure entspricht dem Pechgehalt. Das Verfahren ist jedoch ungenau, da auch Farbstoffe, ungesättigte, aromatische und zyklische Kohlenwasserstoffe mit der Schwefelsäure reagieren. Verf. weist das nach, indem er Mineralöle von verschiedenem Pechgehalt in hellem Petrolöl löst und colorimetrisch untersucht. Der auf diese Weise ermittelte Pechgehalt weicht wesentlich von dem ab, der nach der Schwefelsäuremethode gefunden wurde. Ferner prüfte Charitschkow den Vorschlag von Landsberger, das Pech mit Aceton auszufällen. Er behandelte verschiedene Mineralöle mit der dreifachen Menge Aceton, trennte vom Ungelösten, dampfte das Aceton ein und untersuchte den Rückstand. Er fand, daß entgegengesetzt der Voraussetzung das Aceton gerade die schwersten Bestandteile des Öles löste und die leichten zurückließ. Das Verfahren ist also gleichfalls nicht tauglich zur Pechbestimmung.

Graefe.

**R. Kisting.** Konstanten in der Mineralschmierölanalyse. (Chem.-Ztg. 30, 932 [1906].)

Von 21 verschiedenen Sorten Schmieröle wurden folgende Konstanten bestimmt: Jodzahl, Maumenézahl und Verharzungszahl. Letztere Bestimmung leistet bei Schmierölen besonders gute Dienste, sie gibt an, in welchem Maße die asphaltartigen Stoffe eines Mineralöls beim längeren Erhitzen zunehmen. Man erhitzt 50 g des Öls 60 Stunden lang auf 125 bis 135°, spült das Öl mit Petroläther in einen 500 ccm Kolben und füllt bis zur Marke auf. Nach 12stündigem Stehen filtriert man, wäscht auf dem Filter das Asphaltpech mit Petroläther gut aus, trocknet und wägt. Das Öl ist um so besser, je weniger Asphalt sich bildet. Zwei Zylinderöle zeigten z. B. folgende Werte:

Amerikanisches Öl, Asphalt vor dem Erhitzen	0,168%
nach dem Erhitzen	0,390%
Deutsches Öl, Asphalt vor dem Erhitzen	0,474%
nach dem Erhitzen	3,504%

Graefe.

**Motorschmiermittel.** (The Oil and Colourm. Journ. Nr. 406, 623 [1906].)

Bei dem jetzt so bedeutenden Verbrauch von Schmiermitteln ist deren Beschaffenheit besondere Beachtung zu widmen. Von den am meisten gebrauchten Alkalischmiermitteln verlangt Verf., daß sie zunächst kein freies Alkali enthalten, also auf Phenolphthalein nicht reagieren. Zu ihrer Darstellung benutzt man eine Mischung von Stearin und Steinöl, der so viel Ätzalkali zugesetzt wird, daß in der Mischung fast vollständig stearinsäures

Natrium enthalten ist. Möglichst hartes Stearin ist vorzuziehen. Russisches Steinöl ist das beste. Die Lauge enthalte 41% Natriumhydrat. *Nn.*

**Thede. Wandlungen und Konkurrenzmanöver in der Ceresinindustrie.** (Chem. Ind. 29, 143 (1906).)

Verf. schildert kurz die Entstehung der Ceresinindustrie und die Verfälschungsmethoden, die infolge der Verteuerung des Rohmaterials in ihr platzgegriffen haben. Als solche kommen der Zusatz von Rohparaffin und von weichem Lepwachs zum Ozokerit in Frage, die mit dem Ozokerit zusammen raffiniert werden. Nach Verf. lassen sich Ceresin und Paraffin analytisch nicht trennen. Beliebt ist auch das Verfahren, den Schmelzpunkt des Ceresins höher anzugeben, als er ist, wozu leider infolge des Wirrwarrs in den Schmelzpunktsbestimmungsmethoden reichlich Gelegenheit geboten ist. Verf. gibt eine empfehlenswerte Methode an. Trotz der Höhe der Ceresinpreise ist infolge der Vorzüglichkeit des Materials der Markt dafür nicht nachteilig beeinflusst, wird aber durch solche obengeschilderte unlautere Manipulationen irritiert, die Verf. namentlich österreichischen Firmen vorwirft, während sich deutsche — nach Thede — davon freihalten sollen. *Graefe.*

(Die Ausführungen enthalten viel Wahres. Unrichtig ist, daß sich Ceresin und Paraffin nicht trennen lassen. Solche Trennung ist, wenigstens qualitativ, sehr wohl möglich. Vgl. Chem.-Ztg. 27, 248, 408 [1903] u. 30 [1906] Nr. 14. Anm. des Ref.)

**Vournasos. Der griechische Asphalt vom industriellen Standpunkt aus.** (Vortrag auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom.)

Vor 5 Jahren sind bei Marathoupolis auf der westlichen Seite des Peloponnes reiche Asphaltlager entdeckt worden. Das Material ist sehr reiner kohlenaurer Kalk, der reichlich mit Bitumen durchtränkt ist. An der Sonne bleicht er an der Oberfläche bis zur Farbe des gewöhnlichen Kalks, während sich das Bitumen in den unteren Teilen des Steines anreichert. Die Extraktion bei der Untersuchung geschieht mit Benzol, das vor Schwefelkohlenstoff den Vorteil hat, den Schwefel ungelöst zu lassen, der zuweilen im Asphaltstein vorkommt. Das Mineral enthält gegen 15% Bitumen, zuweilen bis 25%. Das Bitumen besteht aus etwa  $\frac{1}{4}$  festem Asphalt,  $C_{25}H_{40}S_2$  und  $\frac{3}{4}$  flüssigen Petrolen,  $C_{20}H_{32}$ . Bei der trocknen Destillation gibt der Asphalt ein Öl, das man zur Ölgasbereitung, vorteilhafter aber zur technischen Extraktion des Asphalts verwenden kann. Die Gewinnung des Bitumens geschieht entweder mit Hilfe dieses Öls oder durch bloßes Erhitzen in einem Strome von Leuchtgas oder Acetylen, wobei das Bitumen ausschmilzt, oder endlich durch Extraktion mit Benzol. Das Bitumen hat bei gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige Beschaffenheit, ist bei 80° vollständig flüssig, erstarrt aber erst bei 3—5° infolge des Gehaltes an Petrolen, das erst bei —17,5° gefriert. Die Hauptmenge des Asphalts wird zur Fabrikation von Asphaltmastix gebraucht, der zum Straßenpflaster Verwendung findet, für diesen Zweck ist eine Mischung am geeignetsten, die 15—17% Bitumen enthält. Eine ähnliche Verwendung hat der Asphaltbeton, der aus etwa 100% Asphaltmastix, 6% freiem Bitumen

und 60% feinem Kies besteht, dies Material erfordert aber eine Unterlage von Zementbeton, deren Zusammensetzung Verf. angibt. Die Asphaltbedeckung muß starkem Druck ausgesetzt werden, ist aber dann sehr beständig gegenüber der Sommerhitze, so erweichte sie im Juni bei einer maximalen beobachteten Hitze von 68,5—69° nur so wenig, daß eine mit 300 g belastete Nadel nur einen oberflächlichen Eindruck hinterließ. Bei Meeresbauten bewährten sich gegossene Blöcke von Bitumen, Asphaltmastix und Steinbrocken oder Strandsteinen ausgezeichnet. *Graefe.*

**Verfahren zur Geruchsverbesserung des Destillate von Rohpetroleum.** (Nr. 178 771. Kl. 23b. Vom 26./9. 1905 ab. Dr. Julius Dehnst in Halensee.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Geruchsverbesserung des Destillate von Rohpetroleum, gekennzeichnet durch die Destillation des Rohpetroleums über Schwefel. —

Das Auftreten des unangenehmen, von Schwefelverbindungen herrührenden Geruches soll nach vorliegendem Verfahren dadurch vermieden werden, daß man das Rohöl mit Schwefel destilliert. Z. B. werden 1000 kg Rohpetroleum mit 30 kg Schwefel erhitzt, so daß langsam die bis 30° abdestillierbaren Öle überdestillieren. Man erhitzt dann einige Zeit am Rückflußkühler und destilliert weiter, bis man die bis zu einer bestimmten Temperaturgrenze übergehenden Anteile abdestilliert hat. *Wiegand.*

**Verfahren zum Reinigen von rohen und destillierten Mineralölen, Braunkohlenteer und Mineralölrückständen mittels Schwefelsäure.** (Nr. 175 453. Kl. 23b. Gr. 1. Vom 12./3. 1904 ab. Dr. Fritz Schwarz in Steglitz b. Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Reinigen von rohen und destillierten Mineralölen, Braunkohlenteer und Mineralölrückständen mittels Schwefelsäure ohne Destillation und ohne Einwirkung oxydierender Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neben der Säure noch ein Sulfat benutzt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben der Säure noch solche Alkali, Erdalkali- oder Erdmetallverbindungen angewendet werden, die bei der Behandlung ein Sulfat ergeben. —

Durch das Verfahren wird eine Zerstörung von Teilen des Öles durch die Schwefelsäure vermieden, so daß die Ölasbeute erhöht wird. Besonders zeigt sich dies bei der Raffinierung stark pech- und asphalthaltiger Öle. Eine solche mildere Wirkung wird bei dem schon vorgeschlagenen Zusatz indifferenten Stoffe ebenso wenig erreicht, wie bei dem Zusatz von Bichromat oder Metalloxyden, die lediglich entschwefelnd wirken. Besonders wertvoll ist das Verfahren auch für die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. *Karsten.*

**Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper.** (Nr. 176 468. Kl. 23b. Vom 12./7. 1904 ab. Dr. Bernard Diamand in Idaweiche [O.-S.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper, dadurch gekennzeichnet, daß nur die zur Ausscheidung des

Asphaltes und noch nicht zum Absetzen desselben erforderliche Menge des physikalisch wirkenden Lösungsmittels bzw. Fällungsmittels dem Öle zugesetzt und die Trennung des Asphaltes von der Öllösung durch Zentrifugieren bewirkt wird. —

Nach vorliegendem Verfahren soll eine möglichst geringe Menge von Fällungsmittel benutzt werden, um nach der in der Patentschrift 124 980 beschriebenen Methode harz- und asphaltartige Körper abzuscheiden. Der Asphalt scheidet sich zwar aus der Lösung bei Verwendung von viel kleineren Quantitäten, beispielsweise von Fuselöl, als nach den alten Verfahren benutzt wird, aus, eine Trennung der ausgeschiedenen Flocken von der Öllösung ist jedoch schwierig und soll nach vorliegendem Verfahren gründlich durch Zentrifugieren erreicht werden. Man braucht nach vorliegendem Verfahren weniger als  $\frac{1}{3}$  der sonst benutzten Menge von Amylalkohol. *Wiegand.*

**Verfahren zum Trennen der beim Reinigen von Mineral- und Teerölen mittels Schwefelsäure sich abscheidenden harzigen Verunreinigungen von dem darüberstehenden reinen Öl.** (Nr. 181 255. Kl. 23b. Vom 17./11. 1905 ab. Julius Kusch in Hamburg-Wilhelmsburg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Trennen der beim Reinigen von Mineral- und Teerölen mittels Schwefelsäure sich abscheidenden harzigen Verunreinigungen von dem darüberstehenden reinen Öl, dadurch gekennzeichnet, daß man die Harzmasse am Boden des Reinigungsbehälters durch Erwärmen in dünnflüssigem Zustand, in ihrem oberen Teile durch Abkühlung mittels einer daselbst angeordneten Kühlschlange in zähflüssigem Zustand erhält, zum Zweck, ein Aufsteigen der warmen, flüssigen Harzmasse in das darüber befindliche Öl bei ihrem Abziehen am Boden des Behälters zu verhindern.

Der wesentliche Vorteil vorliegender Erfindung besteht in der Abkürzung der zum Absetzen und Abziehen der Harzmasse erforderlichen Zeit, wodurch gleichzeitig das gesäuerte Öl möglichst rasch den schädlichen Nachwirkungen der verwendeten Säuren entzogen werden kann. *Sch.*

## II 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

**F. W. Semmler. Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.** (Berl. Berichte 40, 432—440. 1907.)

Aus dem Fenchonoxim werden durch Wasserabspaltung zwei Nitrile nebeneinander erhalten,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäurenitril. Das erstere Nitril ist schwer verseifbar. Die entstehende Säure  $\alpha$ -Fencholensäure, soll sich nach Czerny auch aus Bromfenchon herstellen lassen. Nach Semmler ist jedoch die Fencholensäure aus Bromfenchon durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten, trotzdem sie ein Amid und Hydrochlorid liefert, die mit den aus  $\alpha$ -Fencholensäure darstellbaren Amid und Hydrochlorid den gleichen Schmelzpunkt zeigten, nicht identisch mit  $\alpha$ -Fencholensäure. Diese  $\gamma$ -Fencholensäure liefert nämlich bei der Oxydation mit Ozon eine Ketosäure, die aus  $\alpha$ -Fencholensäure nicht zu erhalten ist. Die  $\gamma$ -Fencholensäure lagert sich jedoch z. B. durch konz. Schwefelsäure usw. sehr leicht in  $\alpha$ -Fencholensäure um, so daß es erklärlich wird, warum Lacton,

Amid und Hydrochlorid der beiden Säuren identisch sind. Der Autor verteidigt des weiteren seine Formel des Fenchons gegen die Einwände von Kondakow. *Schwalbe.*

**H. Antony. Alkoholfreie Parfümerien.** (Seifensied.-Ztg. 33, 735 [1906]. Augsburg.)

Alkoholfreie Parfümstoffe werden infolge der hohen Zollsätze besonders zum Export immer mehr benötigt. Eine ganze Reihe der auf künstlichem Wege hergestellten Riechstoffe eignet sich sehr gut zur Darstellung solcher alkoholfreier Parfümerien, da sie hinreichend löslich in Wasser sind. Verf. gibt folgende Löslichkeitstabelle:

	in kg H <sub>2</sub> O bei 15°
Aubépine, flüssig . . . . .	0,7—1 g
Benzylalkohol . . . . .	10 g
Bourbonol . . . . .	8 g
Benzoesäure . . . . .	1,8 g
Cumarin . . . . .	2—2,2 g
Heliotropin, amorph. . . . .	1 g
Heliotropin, krist. . . . .	1 g
Hyacinthin . . . . .	0,5 g
Muguet . . . . .	0,5 g
Jasminblütenöl, künstl. ca. . .	1 g
Jonon (10%) . . . . .	5 g
Phenyläthylalkohol . . . . .	20 g
Rosenöl, künstlich . . . . .	2 g
Tréfol . . . . .	0,2 g
Vanillin . . . . .	8 g

Man erzielt fast klare Lösungen, die bisweilen gar nicht filtriert zu werden brauchen. Doch gehe man nie bis zur äußersten Grenze der angegebenen Lösungsfähigkeit. *Nn.*

**Aus dem Aprilbericht von Schimmel & Co., Mühlitz-Leipzig. 1907.**

Im Vorlauf des destillierten Iriswurzelsöls, der bisher nicht näher untersucht worden ist, wurden außer einem von 171—173° siedenden, rechtsdrehenden Terpen, das nicht weiter charakterisiert wurde, nachgewiesen: Furfurol (Rotfärbung mit Anilin und HCl-Anilin), Nonyl- und Decylaldehyd (Semicarbazone), ein Keton C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Semicarbazone vom F. 217—218°), sowie Naphthalin (Pikrat). Ferner enthielt der Vorlauf, dem Geruche nach zu urteilen, Spuren einer skatolähnlich riechenden Base. Der von Tiemann und Krüger im extrahierten Irisöl vermutete Ölsäurealdehyd war im destillierten Öl nicht vorhanden.

Über die Destillation von Lavendelblüten wird mitgeteilt, daß es für die Gewinnung eines möglichst esterreichen, wertvollen Lavendelsöls von Bedeutung ist, möglichst schnell, sogar mit Dampfverschwendung, zu destillieren und das Material trocken zu destillieren, nicht, wie es bei dem primitiven Verfahren in Frankreich der Fall ist, die Blüten in Wasser zu legen. Destilliert man langsam, so wird, wie Versuche bewiesen, ein nicht unerheblicher Teil der Ester, bis 10% (statt 53,7%: 43,6% Ester im Öl) verseift. Das Trocknen der Blüten vor der Destillation ist nicht empfehlenswert.

Im Vorlauf des Myrtenöls wurde, neben dem früher schon nachgewiesenen Pinen, Camphen aufgefunden, ferner ein weiteres, bei der Hydratation Borneol lieferndes Terpen.

Organumöle von Cypern hatten die Eigenschaften der als Spanisch Hopfenöl bekannten

Sorte. Phenolgehalt: 70 bzw. 77%. Syrische Öle enthielten 65–72% Phenole.

Die von Gildemeister angegebene Methode zur Bestimmung von Phenolen durch Ausschütteln mit 5%iger KOH- oder NaOH-Lauge ist neuerdings dahin abgeändert worden, daß bei eugenolhaltigen Ölen (Nelken-, Nelkenstiel-, Piment-, Bayöl) eine 3%ige Lauge verwendet wird. Es stellte sich heraus, daß bei sehr eugenolreichen Ölen mit etwa 95% Eugenol das gelöste Alkaliphenolat in der 5%igen Lösung auch die vorhandenen indifferenten Bestandteile auflöst, so daß völlige Klärung eintritt. In noch höherem Maße zeigte sich dies bei Pimentöl und bei terpenfreiem Bayöl, welche mit der stärkeren Lauge Fehler von 11–13% bzw. sogar 20% gaben. Die Untersuchung der eugenolhaltigen Öle erfolgt in der Weise, daß 10 ccm Öl in einem Cassiakölbchen von 100 ccm mit so viel 3%iger Lauge versetzt werden, daß das Kölbchen zu etwa  $\frac{3}{4}$  gefüllt ist, und dann kräftig geschüttelt wird. Bei den Nelkenölen wird außerdem durch Erhitzen auf dem Wasserbad (10 Minuten) das Acet-eugenol verseift. Das weitere Verfahren (Auffüllen zur Marke usw.) ist bekannt. Bei Thymol und Carvacrol enthaltenden Ölen (Thymianöl, Spanisch Hopfenöl) wird dagegen die 5%ige Lauge weiterverwendet, da die stärkere Lauge die genannten Phenole besser löst als die 3%ige. Rochussen.

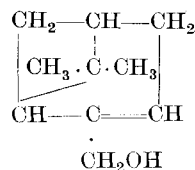
**L. Cuniasse. Nachweis von Wermutöl.** (Bll. soc. chim. France IV. 1, 279 [1907]. Paris, Städt. Labor. 20./3.)

Es werden einige Reaktionen angegeben, die auf dem Nachweis des stark toxisch wirkenden Hauptbestandteils, des Tujons, beruhen. Zur Abscheidung desselben dient das Oxim und das Phenylhydrazon; zur bloßen Erkennung dienen Farbenreaktionen, wie die Grünfärbung beim Lösen von Jod, die einen Gehalt von 0,3% Öl anzeigt, oder die Rotfärbung mit L é g a l'schem Reagens (10%ige Lösung von Nitroprussidnatrium, in bestimmtem Verhältnis mit NaOH und Essigsäure versetzt), die Wermut- und Rainfarnöl in Verdünnung bis 0,1% herunter geben, ferner die Reaktion von D e n i g è s mit saurem Quecksilbersulfat. Rochussen.

**F. W. Semmler und K. Bartelt. Myrtenol, ein primärer Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  aus dem ätherischen Öl von *Myrtus communis* L.** (Berl. Berichte 40, 1363 [1907]. 13./4. [11./3.] Berlin.)

Das von v. S o d e n und E l z e (vgl. diese Z. 19, 200 [1906]) aus den Nachläufen des genannten Öls isolierte Myrtenol wurde den Verff. zum Studium überlassen. Die Reindarstellung erfolgte in bekannter Weise durch die Phthalestersäure. Die Bestimmung der Molrefraktion des Alkohols führte zur Annahme nur einer Doppelbindung, somit mußte ein bicyclisches System vorliegen. Das aus dem Myrtenol mit  $PCl_5$  erhaltene Chlorid ließ sich mit  $Na + C_2H_6O$  zu einem stark rechtsdrehenden Terpen  $C_{10}H_{16}$  reduzieren, das sich durch das Bisnitrosochlorid und das Nitrolbenzylamin als Pinen charakterisieren ließ. Als primärer Alkohol gab sich das Myrtenol durch die Überführung in einen Aldehyd Myrtenal,  $C_{10}H_{14}O$ , und weiter in eine Säure Myrtensäure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , zu erkennen. Die Lage der Hydroxylgruppe innerhalb des Pinenrings wurde durch die Oxydation mit  $KMnO_4$  bestimmt, bei welcher das Myrtenol aktive Pinsäure ergab. Es ist

somit für den fraglichen Alkohol die Strukturformel

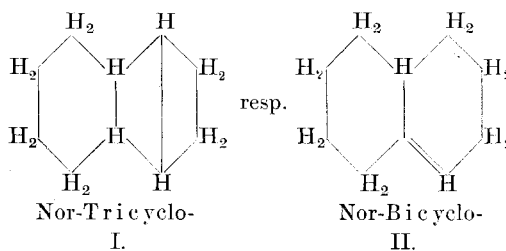


nachgewiesen.

Rochussen.

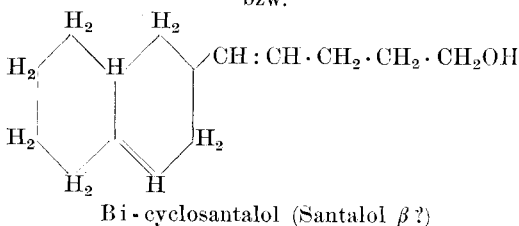
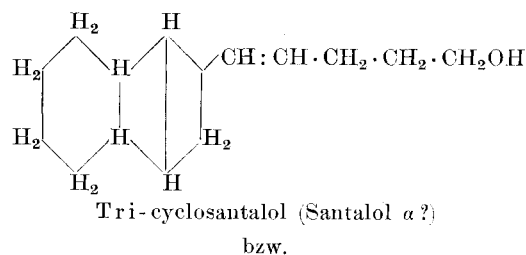
**F. W. Semmler. Bi- und tricyclische Terpene und deren Abkömmlinge; Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.** (Berl. Berichte 40, 1120 [1907]. Berlin.)

Auf Grund der physikalischen Konstanten (Dichte, Molrefraktion) hatte man die Sesquiterpene und deren Derivate je nach der Anzahl der Kohlenstoffringe bzw. Doppelbindungen zu klassifizieren gesucht. Neuere Arbeiten jedoch haben dargetan, daß die optische Methode nicht in allen Fällen sichere Schlüsse auf die Konstitution zuläßt, so besonders wenn es sich um benachbarte Doppelbindungen handelt. Die bisherigen Hypothesen über den Bau der Sesquiterpene bedürfen daher ganz besonders einer Nachprüfung durch das Experiment, eine Aufgabe, deren sich S e m m l e r in Gemeinschaft mit B o d e unterzogen hat. Es hat sich bei der Untersuchung des „Santalols“, des alkoholischen Hauptbestandteils des ostindischen Sandelöls, erweisen lassen, daß diesem Körper bzw. den beiden isomeren Santalolen das Kohlenstoffskelett



Eksantalol,  $C_{10}H_{16}$

zugrunde liegt. Die Beziehung zu den hydrierten Naphthalinen ist offenbar und zeigt sich darin, daß dem Terpen II. die Konstanten des Octahydronaphthalins zukommen. Für das „Santalol“ selbst ergeben sich die Strukturbilder:



Rochussen.

**A. M. Clover. Die Terpene des Manila-Elemiöles.**

(Philippine J. of Science 2, 1—40. [1907].)

Von 21 untersuchten Ölen enthielten 10 reines d-Limonen, 9 Öle mehr oder weniger Phellandren, von denen 3 außerdem niedriger als Phellandren siedende Bestandteile (Pinen?) aufwiesen; 2 Öle waren fast inaktiv und durch ihren Gehalt an Terpinen bzw. Terpinolen ausgezeichnet. Aus allen Ölen wurden die einzelnen Terpene nach Möglichkeit rein dargestellt und in ihren Konstanten, Derivaten usw. nachgeprüft. Das erwähnte Terpinen fiel durch seinen niedrigen Kp. 174—175,5° auf. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigte das terpinolenhaltige Öl: Nach fünftägigem Stehen war die ursprüngliche Rechtsdrehung (+ 4°) in Linksdrehung (— 1,6°) umgekehrt, die von Woche zu Woche zunahm und nach sechswöchigem Stehen — 34,5°, nach weiteren drei Wochen — 38° betrug. Das Terpen, das ursprünglich ein Tetrabromid vom F. 116—117° gegeben hatte, lieferte nach fünftägigem Stehen ein Bromid vom F. 125° des Dipententetrabromids. Auch beim Erhitzen des Terpens auf 200° im Rohr trat ein Drehungswechsel auf — 7,5° ein, außerdem teilweise Isomerisation zu d-Phellandren, da aus dem vorher phellandrenfreien Öl das linksdrehende Nitrit dieses Terpens vom F. 119—120° erhalten wurde. Auch der für Terpinolen beobachtete Kp. war gegenüber denjenigen der Literaturangaben zu niedrig und lag „zwischen dem des Limonens und des Phellandrens“. (Zwischen 172 und 175°? Ref.) Es ist dies das erste in einem Naturprodukt beobachtete Vorkommen von Terpinolen. Sämtliche Elemiöle, die Phellandren enthielten, zeigten die Eigentümlichkeit, daß sich aus den höhersiedenden Anteilen ein fester Körper vom F. 164,5—165,5° abschied, der möglicherweise mit dem von Tschirch und Cremer, später auch von Wallach isolierten Körper identisch war. Seine Formel war C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Rssn.

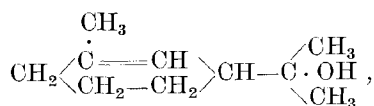
**F. W. Kay und W. H. Perkin jun. Direkte Synthese von Terpin aus Cyclohexanoncarbonsäureäthylester.** (J. Chem. Soc. 91, 372 [1907]. Manchester.)

Im Jahre 1904 (vgl. diese Z. 18, 1132 [1905]) war von den Verff. die Synthese des gewöhnlichen Cisterpins aus δ-Ketohexahydrobenzoeester durch das α-Terpinol hindurch angegeben worden. Neuere Versuche, die zur Erklärung der schlechten Ausbeuten der Reaktion unternommen wurden, zeigten, daß in den wässrigen Anteilen des Produkts aus obengenanntem Ester und CH<sub>3</sub>MgJ nicht unbedeutende Mengen von Cisterpin, F. 117°, enthalten waren, dessen Entstehung durch gleichzeitige Reaktion des CH<sub>3</sub>MgJ sowohl mit der Keton- wie der Carboxäthylgruppe und nachfolgende Umsetzung mit Wasser zu erklären ist. Rochussen.

**W. H. Perkin jun. und G. Tattersall. Synthese von Carvestren und dessen Derivaten.** (J. Chem. Soc. 91, 480 [1907]. Manchester.)

Die Methodik der Synthese lehnt sich an die der bisherigen bekannten Terpenarbeiten Perkins an.

Durch Reduktion von m-Oxybenzoesäure mit Na und Alkohol entsteht die entsprechende Hexahydro-säure, die oxydiert γ-Ketohexahydrobenzoesäure gibt. Deren Ester liefern mit CH<sub>3</sub>MgJ und nachfolgende Verseifung des Reaktionsprodukts das Lacton der γ-Oxyhexahydro-m-toluylsäure. Das Lacton lagert HBr an unter Bildung der γ-Bromhexahydro-säure, der durch Kochen mit Pyridin HBr entzogen wird, wobei sich Tetrahydro-m-toluylsäure bildet. Aus deren Ester entsteht mit CH<sub>3</sub>MgJ Δ<sup>1</sup>-m-Menthenol-8, = Dihydrocarvestrenol,



und aus letzterem mit KHSO<sub>4</sub> unter Wasserabspaltung Carvestren vom Kp. 179—180°, charakterisiert durch das Dihydrochlorid (F. 52,5°), das Dihydrobromid (F. 48°) und die blaue Farbenreaktion mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Acetanhydrid. Das Δ<sup>1</sup>-m-Menthenol-8 steht in seinem Geruch wie auch in seinen Konstanten dem gewöhnlichen α-Terpineol nahe. Es entsteht als Nebenprodukt, zugleich mit dem entsprechenden m-Transsterpin der Carvestrenreihe (F. 127°) und dem Anhydrid des m-Cisterpins, dem m-Cineol, schon bei der Umsetzung des γ-Ketohexahydrobenzoeesters mit CH<sub>3</sub>MgJ. Rochussen.

**Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche.**

(Nr. 180 719. Kl. 23a. Vom 27./1. 1905 ab. Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit künstlichen oder natürlichen Riechstoffen bzw. Mischungen derselben oder ätherischen Ölen das bei 142—145° unter 2 mm Druck siedende Keton C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O vom spez. Gew. 0,9268—0,9320 bei 15° und dem Brechungsindex n<sub>D</sub> 25° = 1,4790, dessen Semicarbazon den Schmelzpunkt 133—134° besitzt, in reinem Zustande oder in einem Grade der Reinheit, welcher mindestens der aus dem rohen Moschusöl bei der Vakuumdestillation erhältlichen Fraktion von 105—158° Siedepunkt entspricht, vermischt wird. —

Zur Darstellung des neuen Ketons, Muskon genannt, wurde folgendermaßen verfahren: Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene rohe Moschusöl wurde mit alkoholischer Kalilauge etwa eine Stunde erwärmt, dann nach Zusatz von Wasser und Kochsalz ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert.

II. Fr. 60—105° n<sub>D</sub> — 5° 10',

III. Fr. 105—158°.

Die erste Fraktion enthält basisch reagierende Bestandteile und hat einen höchst unangenehmen Geruch. Die Dämpfe der Fraktion geben mit einem mit Salzsäure benetzten Fichtenspan Pyrrolreaktion. Das neue Keton findet sich vorwiegend in der zweiten Fraktion. Oettinger.