

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

Die erste bekannte Kohlenoxydvergiftung.

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 *S e u - m e s „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 *r e c h t w a r m* zu machen, weil es furchtbar kalt war; denn die steiermärkischen und krainischen Winter halten sich in gutem Kredit, und der jetzige ist vorzüglich streng. 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 neuweißten Zimmer, das man auf mein Verlangen *g e w a l t i g g e h e i z t* 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 Paroxismus; 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 Schweiße, 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 visitierte nun allemal erst die Wände eines geweißten Zimmers, ehe ich mich ruhig einquartiere.“

Der ganze Vorgang hat die größte Ähnlichkeit mit dem Tode Z o l a s , 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 finnischen Terpentinöles (Kienöles).

Von OSSIAN ASCHAN.

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

Zwei frühere Arbeiten¹⁾ bezweckten, die Terpene zu identifizieren, welche von den in Finnland heimischen beiden *P i n u s* arten *P. silvestris* und *P. a b i e s* 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 abgebastorbenen Stämme der genannten *P i n u s* arten in nicht unbeträchtlicher Menge²⁾ 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 eigentlich erstickend und hängt z. T. mit der gelben Farbe der Kienölfraktionen zusammen, indem die geringeren Sorten 2. und 3., welche mehr

¹⁾ Vgl. Ed v. Hjelt und Ossian Aschan, Finska Vetensk.-soc. Bidrag **54**, 459 (1894); Aschan ibid, **46** (1896); Berl. Berichte **39** (1906).

²⁾ 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 Terpentinöles, 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 Finnland ein fast unermüdbliches 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 Hauptzitz 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 unentgänglich liefern.

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

Kienöl	Nr.	Menge unterhalb 15° siedender Anteile in	%
		15°	
K a m m o n e n	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 Young 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 Bonn, welcher mir in liberalster Weise etwa 20 kg eines in seiner Fabrik extra ausdestillierten Rohmaterials zur Verfügung stellte. Ich möchte deshalb Herrn Math. Bonn auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Das auf meine Bitte durch wiederholte Wasserdestillation 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. Homén 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 Dest.	d_{15}^{15} (nach der dritten Dest.)
20—30°	9	—
30—32°	52	—
32—40°	35	—
40—45°	48	—
45—50°	74	—
50—55°	89	—
55—60°	222	0,8690
60—65°	323	0,8820
65—70°	296	0,8824
70—75°	218	0,8694
75—80°	180	0,8620
80—85°	128	0,8603
85—90°	97	0,8576
90—95°	333	0,8588
95—100°	365	0,8640
100—105°	242	0,8666
105—110°	287	0,8666
110—115°	140	0,8645
115—120°	132	0,8689
120—140°	299	0,8730
140—154°	179	0,8701
154—160°	126	0,8760
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 $60-70^{\circ}$, sowie bei $90-100^{\circ}$ 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 fuchsinschwefliger 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	kirchroth
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 $80-115^{\circ}$, welche der Pyrrolareaktion 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 $100-105^{\circ}$ 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 Reagens 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:

F r a k t i o n	T e m p e r a t u r	
1) ursprüngliche	2) nach d. Zusatz	3) Unterschied
55—60°	18°	35°
60—65°	“	29°
65—70°	“	30°
70—75°	“	37°
75—80°	“	39°
80—85°	“	43°
85—90°	“	45°
90—95°	19°	46°
95—100°	“	48°
100—105°	“	44°
105—110°	“	33°
110—115°	“	35°
115—120°	“	39°
120—140°	“	32°
		17°
		11°
		12°
		19°
		21°
		25°
		27°
		27°
		29°
		25°
		14°
		16°
		20°
		13°

Nach einigen Tagen zeigten sich feste kristalline Abscheidungen in fast allen Proben, am reichlichsten in den Fraktionen $85-90^{\circ}$ und $100-110^{\circ}$.

2. Spezielle Untersuchung der verschiedenen Fraktionen.

a. Fraktion $30-40^{\circ}$.

Von den nach der dritten Fraktionierung restierenden 55 g gingen bei erneuter Destillation 20 g bei $30-32^{\circ}$, 35 g bei $32-40^{\circ}$ 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 $33-40^{\circ}$ über. Die schon erwähnte smaragdgrüne Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans zeigte in Übereinstimmung mit der viel älteren Angabe von Atterberg³⁾ Furan an, das aber durch andere Körper, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierten (*Methylformiat?* vom Kp. 32°) verunreinigt war.

b) Fraktionen $60-65^{\circ}$ und $65-70^{\circ}$.

Wie die Tafeln 1—3 zeigen, enthalten diese Fraktionen einen Hauptbestandteil des Öles. Nach den Arbeiten von Atterberg (l. c.) und Haries⁴⁾ über ähnliche Destillate, war hier *a-Methylfuran* oder *Sylvan* zu erwarten.

³⁾ Berl. Berichte 13, 879 (1880).

⁴⁾ Berl. Berichte 31, 38 (1898).

Eine Analyse der Fraktion 60—65°, nach Kochen mit Sodalösung, 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 CO₂ und 0,1621 g H₂O

Berechnet für C₅H₈O : Gefunden :

C 73,17%	74,39%
H 7,32%	7,85%

Später wurden die Fraktionen 60—65° und 65—70° zusammengegossen und der Reinigung nach H a r r i e s⁴⁾ unterzogen. Bei der Behandlung mit Natriumbisulfit schied sich eine noch nicht untersuchte krystallinische Verbindung aus. Die ölige Schicht wurde mit Natronlauge mehrmals geschüttelt, 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 d₁₅¹⁵ war 0,8906 resp. 0,8910), während A t t e r b e r g 0,887, H a r r i e s 0,827⁽¹⁸⁾ 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 grüngelbe Farbe der in dieser Gegend siedenden Fraktionen und sogar ihrer Dämpfe hingedeutet. Dies führte auf den Gedanken, daß aliphatische Diketone, vor allem das von F i t t i g⁵⁾ entdeckte Diacetyl, CH₃.CO.CO.CH₃, dessen Homologen von v. P e c h m a n n⁶⁾ untersucht worden sind, vorhanden sein würden. Jenes wird als eine grüngelbe, bei 87° siedende Flüssigkeit, deren Dampf die Farbe des Chlors zeigt, beschrieben; das Acetyl-propional, CH₃.CO.CO.CH₂.CH₃, ist gleichfalls gelb gefärbt. Phenylhydrazin reagierte nun mit der gefärbten Substanz kräftig, was daraus hervor ging, 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 CO₂
und 0,1087 g H₂O

0,1194 g Subst. gaben 0,3129 g CO₂
und 0,0731 g H₂O

Berechnet für C₁₆H₁₈N₄ : Gefunden :

C 72,18%	71,85	71,47%
H 6,77%	6,42	6,80%
N 21,05%	21,01	—

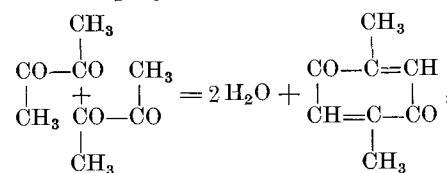
Die Fraktion 85—90° gab außerdem mit ammonikalischer Silberlösung die von F i t t i g er-

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

⁶⁾ Berl. Berichte **21**, 1412 (1888).

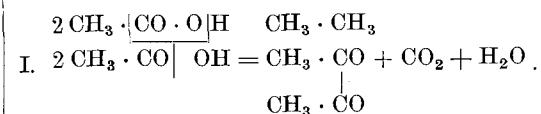
wähnte farblose, beständige Silberverbindung des Diacetyls. Dadurch ist nachgewiesen, daß Diacetyl ein Bestandteil des Vorlaufes des finnischen Kienöls ist, und da es einen scharfen chinonartigen Geruch besitzt, so dürfte der eigentümliche Geruch des finnischen Kienöls, der seine Anwendung stark beeinträchtigt, 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 erklärliegt. Außerdem erleidet der Körper durch Alkalien leicht eine Kondensation zu p-Xylochinon :

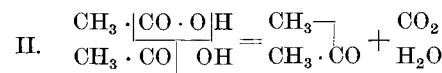


worauf vielleicht die oben erwähnte gelbbraune Färbung beim Kochen mit Alkalien beruht.

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 freiwerdenden Reste CH₃.CO.— und CH₃.— 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 Benzol⁷⁾, 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.

⁷⁾ 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.

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 α, α_1 -Dimethylfuran wäre, wurde der beim erneuten Destillieren bei 91,5—93° siedende Anteil analysiert:

0,1515 g Subst. gaben 0,4304 g CO₂ und 0,1236 g H₂O

Berechnet für C₆H₈O : 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 α, α_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 g⁸⁾ 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 CO₂ und 0,1442 g H₂O

C	77,98%
H	9,01%

Die Fraktionen 90—95° und 95—100° enthalten, wie alle anderen, Fettsäureester. Hier wurde der Nachweis durchgeführt, 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 enthielt. Für C₄H₇O₂Ag 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 C₂H₅.CO.CO.CH₃ des Diacetyls zu erwarten. Ob-

⁸⁾ 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.

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 einem 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. d₁₅¹⁵ 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°⁹⁾ 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 ₇ H ₆ (NO ₂) ₂ :	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-Xylools vom F. 179°. Die Analyse ergab :

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

Berechnet für C ₈ H ₇ (NO ₃) ₃ :	Gefunden:
N 17,43%	17,22%

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

Die oberhalb 140° siedenden Fraktionen des Rohöls wurden nur qualitativ auf Furol mittels Essigsäure und Anilin untersucht. Die Fraktion 140—154° ergab eine starke, die Fraktion 154—160° eine deutliche, wenn auch schwächere Reaktion. Dadurch ist das Vorhandensein von Furol nachgewiesen.

3. Die Resultate der Untersuchung.

Durch die beschriebenen Versuche wurden folgende Substanzen bzw. Körperklassen in dem Vorlauf des finnischen Kienöles nachgewiesen.

1. Einfache Aldehyde; 2. Furan (Furan, Sylvan, Dimethylfuran?); 3. Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, m-Xylool); 4. α-Diketone der aliphatischen Reihe (Diacetyl, Acetylpropionyl?; außerdem liegt in der Fraktion 120—140° eine derartige Substanz vor); 5. Fettsäuremethylester (isoliert wurde nur das Methylisobutyryat); 6. Furfurol (in kleiner Menge in den Fraktionen 140—160°). Außerdem sind, aus der starken Kaliumpermanganatreaktion zu schließen, 7. nicht unbedeutliche 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 Kienöles 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 Kienöles an.

Zur Entfernung dieser Körper kommen in Betracht 1. Schwefelsäure; 2. Bisulfitlauge resp. schweflige Säure und 3. Natronlauge¹⁰⁾. Von diesen Reagenzien

¹⁰⁾ 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 finnischen Öle genügend ist, habe ich nicht ermittelt. Allerdings ist das von

könnte die Sulfitlauge resp. schweflige Säure, welche die Entfernung der Chinone resp. Aldehyde beziehen, 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 wässerigen 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, scitens 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 finnischen 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 Gebrauchsmusterschutzhaber dazu, den Lizenznehmer gegen die Benutzung des Verfahrens durch unberechtigte Dritte zu schützen (S. 30)¹⁾.

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 Patentes 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 Nichtigerklärung 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 Immatrikelgütterrechte, kann erst dann vom Erfinder abgelöst werden, z. B. durch Pfändung, wenn es sich zu einem selbständigen Vermögensrecht entwickelt hat, was aber erst

Kaas patentierte Verfahren, das Kienöl an Stelle von wässriger 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.

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