

### Zur Kenntniss des Colophoniums.

Von Dr. W. Fahrion.

[Schluss von S. 1298.]

#### X. Amorphe Sylvinsäure.

Die Sylvinsäure, wie sie im Colophonium enthalten ist, hat die Fähigkeit, zu krystallisiren, vollständig verloren. Auch nach Entfernung der oxydirten Harzsäuren und der unverseifbaren Bestandtheile hinterlässt die Äther- oder Petrolätherlösung keine Spur von Krystallen. Ferner unterscheidet sich die Sylvinsäure des Colophoniums von der krystallisirten durch einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt. Benedikt<sup>26)</sup> giebt als obere Grenze für den Schmelzpunkt des Colophoniums 135° an. Mein Versuchscolophonium schmolz im offenen Capillarröhrchen — mit einer Kochsalzlösung als Medium — schon bei 99 — 100° und annähernd denselben Schmelzpunkt zeigte der petrolätherlösliche und vom Unverseifbaren befreite Antheil, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass derselbe durch das der Schmelzpunktbestimmung vorausgegangene Trocknen schon wieder chemisch verändert war.

Endlich muss die Sylvinsäure im Colophonium noch von einer oder mehreren anderen petrolätherlöslichen Säuren mit höherem Moleculargewicht begleitet sein, denn sie zeigt — vergl. unter Abschnitt VIII — anstatt 302 das mittlere Moleculargewicht 313,8. Die Menge dieser Begleitsäuren ist aber jedenfalls keine bedeutende und es ist nicht anzunehmen, dass sie die Krystallisation der Sylvinsäure verhindern und ihren Schmelzpunkt um etwa 50° erniedrigen.

Wollte man aus den beiden Processen, durch welche die amorphe wieder in die krystallisirte Sylvinsäure übergeführt wird, einen Rückschluss auf den umgekehrten Process ziehen, so käme man zu ganz entgegengesetzten Resultaten. Bei der Behandlung mit wässrigem Alkohol muss man unwillkürlich an eine durch den Alkohol vermittelte Wasseraufnahme denken und kann daher die Annahme Maly's, das Colophonium sei Abietinsäureanhydrid, zum Mindesten begreiflich finden. Dagegen wirkt bekanntlich das Einleiten von Salzsäuregas

in eine alkoholische Säurelösung im Allgemeinen wasserentziehend bez. esterificirend.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass die amorphe Sylvinsäure mit der krystallisirten gar nicht identisch, sondern aus der letzteren durch moleculare Umlagerung entstanden ist. Derartige Umlagerungen finden nach Baeyer<sup>56)</sup> hauptsächlich in der Weise statt, dass eine Doppelbindung in der Richtung auf die Carboxylgruppe zu wandert. Da nun Maly<sup>12)</sup> anscheinend die Darstellung des Äthylesters seiner krystallisirten Abietinsäure gelungen ist, so würde aus der obigen die weitere Annahme folgen, dass die im vorigen Abschnitt entwickelte Constitutionsformel nicht der krystallisirten, sondern der amorphen Sylvinsäure zukommt, während bei der ersteren die Carboxylgruppe von der Doppelbindung weiter abliegt und daher nicht mehr an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Es liegt nahe, für die vermuthliche moleculare Umlagerung in erster Linie den Destillationsprocess verantwortlich zu machen, durch welchen die Sylvinsäure vom Terpentinöl getrennt wird. Da das Pinen bei 159 — 160° siedet, so wird bei jenem Process — vorausgesetzt, dass er nicht mit Hülfe von Wasserdämpfen bewerkstelligt wird — die Sylvinsäure längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Dass hierbei in der That ein Übergang der krystallisirten in die amorphe Modification stattfindet, zeigt folgender Versuch.

Etwa 2 g krystallisirte Sylvinsäure wurden in bekannter Weise vom Unverseifbaren und von den oxydirten Harzsäuren befreit. Die Petrolätherlösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten die gereinigte Sylvinsäure ausschliesslich in gut ausgebildeten Krystallen. Bei längerem Erwärmen auf 110 — 115° färbten sie sich gelb, ohne indessen ihre Structur einzubüssen. Sie wurden alsdann im bedeckten Platintiegel mit Hülfe eines kleinen Sandbades 6 Stunden lang auf 160 — 180° erhitzt. Die Schmelze war dunkelroth gefärbt, so dass sich Säure- und Verseifungszahl nicht bestimmen liessen. Nach Entfernung von

34,6 Proc. oxyd. Harzsäuren

4,7 - Unverseifbarem

hinterblieb die Sylvinsäure beim Verdunsten der ätherischen Lösung zum grössten Theil amorph, zu einem geringeren Theil dagegen in wohlausgebildeten Krystallen. Der amorphe Antheil war bei 110—115° vollständig flüssig, wogegen sich die Krystalle bei dieser Temperatur nur wiederum dunkler färbten. Das sechsstündige Erwärmen hatte somit nicht genügt, um die krystallisirte Sylvinsäure völlig in die amorphe Modification überzuführen.

Weiterhin zeigt der folgende Versuch, dass die krystallisirte Sylvinsäure beim Erhitzen ihr Moleculargewicht erhöht, auch wenn man von den petrolätherunlöslichen Autoxydationsproducten ganz absieht, dass somit die weiter oben erwähnten petrolätherlöslichen Begleitsäuren ebenfalls Oxydationsproducte der Sylvinsäure sind.

Ca. 2 g krystallisirte Sylvinsäure wurden in einer Platinschale geschmolzen und dann im Trockenschrank zwei Stunden lang auf 140—150° erwärmt. Der Gewichtsverlust betrug 0,2 Proc. Die Schmelze wurde analysirt und sind den gefundenen Resultaten zum besseren Vergleich diejenigen des krystallisirten Ausgangsmaterials gegenüber gestellt.

	Vor d. Erhitzen	Nach d. Erhitzen
Säurezahl	182,6	175,1
Verseifungszahl	—	183,5
Unverseifbares, Proc.	0,7	1,1
Oxydirte Harzsäuren Proc.	1,4	9,7
Innere Verseifungszahl	181,9	161,1
Moleculargewicht d. petrolätherlöslichen Säure	301,6	310,1

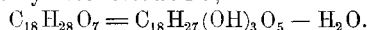
Man sieht deutlich den Übergang der krystallisirten Sylvinsäure in Colophonium. Die Neubildung von oxydirten Harzsäuren neben geringeren Mengen unverseifbarer Substanzen kann nach früheren Versuchen nicht überraschen. Dagegen ist auch das Moleculargewicht der petrolätherlöslichen Säure um 8,5 gestiegen, ein Beweis, dass die im Colophonium neben Sylvinsäure enthaltenen petrolätherlöslichen Säuren in der That Derivate der Sylvinsäure sind. Combinirt man mit dieser Thatsache die Beobachtung von Schick<sup>57)</sup>, der zufolge ein Colophonium mit 3,6 Proc. P.U. nach längerem Erhitzen auf 320° nur mehr 0,5 Proc. P.U. enthielt, sowie diejenige von Henriques<sup>28)</sup>, wonach der petrolätherunlösliche Antheil eines Colophoniums bei der warmen Verseifung wieder theilweise in Petroläther löslich wird, so kommt man in zwangloser Weise zu dem Schluss, dass die bei der

Autoxydation der Sylvinsäure zunächst entstehenden petrolätherunlöslichen Substanzen, die „oxydirten Harzsäuren“, sich in Folge Erwärmens oder Einwirkung von Alkalien zu petrolätherlöslichen Verbindungen umlagern. Dieser Schluss findet durch später zu beschreibende Versuche seine Bestätigung.

#### XI. Chemismus der Autoxydation der Sylvinsäure.

Von den ungesättigten Fettsäuren war schon lange bekannt, dass ihre Autoxydation nicht bei der Addition von einem Sauerstoffatom für jede Doppelbindung stehen bleibt. Bauer und Hazura<sup>58)</sup> fanden, dass die Autoxydationsproducte des Leinöls Acetylzahlen geben, und folgerten daraus, dass die Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  nicht nur, entsprechend ihren drei Doppelbindungen und entsprechend der Jodaddition, drei Sauerstoffatome addirt, sondern dass sich weitere Sauerstoffatome unter Bildung von Hydroxylgruppen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff schieben. Da Mulder<sup>59)</sup> in dem vermeintlichen Endproduct der Autoxydation der freien „Leinölsäure“ 61 Proc. Kohlenstoff gefunden hatte, so vermutheten Bauer und Hazura, dass eine Pentaoxylinolensäure  $C_{18}H_{28}(OH)_2O_5$  (mit 60,3 Proc. C) das Endproduct der Autoxydation der Linolensäure sei.

Dagegen fand Fahrion<sup>60)</sup> für das sauerstoffreichste unter verschiedenen Autoxydationsproducten der Linolensäure die Zusammensetzung eines Anhydrids der Hexaoxylinolensäure,



Auch Weger<sup>36)</sup> sprach sich für die Bildung einer Hexaoxylinolensäure beim Trocknen des Leinöls aus, weil er die „Sauerstoffzahl“ des letzteren — unter Berücksichtigung der beim Trocknen verflüchtigten Substanzen — praktisch doppelt so hoch fand, als sie sich theoretisch aus der Jodzahl berechnet. Die letztere Angabe Weger's fand ihre Bestätigung durch die neueren Arbeiten Engler's<sup>61)</sup>, welche geeignet sind, auf die Vorgänge bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen ein ganz neues Licht zu werfen. Nach Engler werden nämlich hierbei überhaupt keine einzelnen Sauerstoffatome, sondern ganze Molecüle an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatomepaare angelagert und es entstehen zu-

<sup>58)</sup> D. Z. 1888, 456.

<sup>59)</sup> Die Chemie der austrocknenden Öle. Berlin 1867.

<sup>60)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 1850.

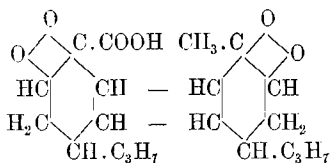
<sup>61)</sup> Ber. 30, 1669; 33, 1098, 1101.

<sup>57)</sup> D. Z. 1899, 27.

nächst Superoxyde. Die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs wird aber leicht wieder an andere oxydable Körper (Acceptoren) abgegeben, bez. wenn solche nicht vorhanden sind, zur weiteren inneren Oxydation des Autoxydatoren verwendet.

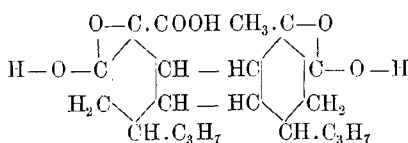
Demnach würde die Sylvinsäure für ihre beiden Doppelbindungen zwei Molecüle Sauerstoff aufnehmen, entsprechend einer Gewichtsvermehrung von 21,2 Proc., und zunächst ein Superoxyd von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_6$  liefern. Die „weitere innere Oxydation“ würde dann wahrscheinlich in der Weise vor sich gehen, dass das Superoxyd sich umlagert zu einer Tetraoxysylvinsäure  $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$ . Sofort muss sich die Vermuthung aufdrängen, dass man es in den petrolätherunlöslichen „oxydirten Harzsäuren“ mit dem Superoxyd, in den petrolätherlöslichen „Begleitsäuren“ dagegen mit der Tetraoxysylvinsäure zu thun hat. Diese Vermuthung wird in ihrem ersten Theil dadurch gestützt, dass Henriques<sup>26)</sup> für den petrolätherunlöslichen Antheil eines Colophoniums die Säurezahl 152,5 fand, welche mit der für  $C_{20}H_{30}O_6$  berechneten: 153,0 gut übereinstimmt.

Die Constitution der beiden Autoxydationsproducte wäre wahrscheinlich folgende



Sylvinsäuresuperoxyd

und



Tetraoxysylvinsäure.

Wie man sieht, steht die erste Formel in einer gewissen Beziehung zu den Chinonen. Auch diese enthalten ja — wenigstens nach der älteren Auffassung — zwei unter sich gebundene Sauerstoffatome, nur anstatt in o- in p-Stellung.

Die zweite Formel dagegen versinnbildlicht ausser einer Carbonsäure auch ein Phenol.

Es war daher von Interesse, zunächst einmal das Verhalten der Phenole bez. der aromatischen Oxyssäuren, sowie dasjenige der Chinone, gegen alkoholische Lauge und gegen die Hübl'sche Jodlösung etwas näher zu studiren.

## XII. Säure- und Verseifungszahl der Phenole und aromatischen Oxyssäuren.

Des besseren Vergleichs wegen habe ich die obigen Ausdrücke auch für die Phenole beibehalten, trotzdem diese eigentlich weder Säure- noch Verseifungszahl haben können und Alles, was sie an Alkali absorbiren, unter den Begriff Ätherzahl fällt.

Die Bestimmungen wurden in alkoholischer Lösung in bekannter Weise ausgeführt, diejenige der Verseifungszahl nach 16stündigem Stehen, das eine Mal mit, das andere Mal ohne Petroläther.

Während das Phenolphthalein sonst ein ausgezeichneter Indicator ist, ist im vorliegenden Fall der Farbenumschlag ein nichts weniger als scharfer, sondern ganz allmählicher, der viel Aufmerksamkeit erfordert. Es handelt sich eben nicht um eine abgeschlossene Reaction, sondern nur um einen Theil einer solchen. In Folge dessen geben wiederholte Bestimmungen meist Differenzen. Da indessen die Versuche mit isomeren Substanzen, wie z. B. o-, m- und p-Kresol, o-, m- und p-Oxybenzoësäure stets gleichzeitig ausgeführt wurden, so sind die Zahlen der nachstehenden Tabellen zu Vergleichen immerhin geeignet.

### A. Phenole.

	Säurezahl		Verseifungszahl		
	berechnet	gefunden	berechnet	gef. bei Luftzutritt	gef. bei Luftabschluss
Phenol . . . .	0	11,4	595,7	35,6	0
o-Kresol . . . .	0	5,1	518,5	9,2	0
m-Kresol . . . .	0	10,5	518,5	11,5	0
p-Kresol . . . .	0	5,8	518,5	9,2	0
Brenzcatechin . .	0	35,8	1018,2	—	—
Resorcin . . . .	0	19,2	1018,2	148,4	65,6

Die alkalische Lösung des Resorcins färbt sich beim Stehen grün und kann diese grüne Färbung zur Noth selber als Indicator dienen. Dagegen tritt beim Brenzcatechin eine so intensive braune Färbung auf, dass ein Rücktitriren des Alkaliüberschusses nicht mehr möglich ist. Beim Hydrochinon geht die Färbung durch Gelb (Chinon?) und Roth rasch in Braun über und verhindert schon die Bestimmung der Säurezahl, und noch viel intensiver ist die Braunfärbung beim Pyrogallol.

Aus den gefundenen Verseifungszahlen geht hervor, dass — wie beim Colophonium — die Alkaliaufnahme bei Luftabschluss beträchtlich geringer ist als bei Luftzutritt. Bei den einwerthigen Phenolen ist sogar nach 16stündigem Stehen bei Luftabschluss die Verseifungszahl = 0, also kleiner als die direct titrirte Säurezahl.

Vergleicht man die scharfe und constante Säurezahl des Colophoniums und der krystallisirten Sylvinsäure, Zahlen, welche mit dem Moleculargewicht der letzteren im Einklang stehen, mit den Säurezahlen der Phenole, bei welchen nur ein geringer Theil des basischen Wasserstoffs durch Natrium ersetzt ist, so wird man nicht umhin können, in der Sylvinsäure eine Carboxylgruppe anzunehmen.

#### B. Aromatische Oxyssäuren.

	Säurezahl		Verseifungszahl		
	berechnet	gefunden	berechnet	gef. bei Luftzutritt	gef. bei Luftabschluss
o-Oxybenzoësäure	405,8	406,2	811,6	419,6	407,8
m-Oxybenzoësäure	405,8	413,4	811,6	429,9	413,2
p-Oxybenzoësäure	405,8	417,0	811,6	435,7	423,2
Protocatechusäure	363,6	588,2	1090,9	—	—
Gallussäure	329,4	562,6	1137,7	—	—

Bei der Protocatechu- und Gallussäure wurde die Bestimmung der Verseifungszahl wiederum durch intensive Färbung der Lösung verhindert.

Analog den Phenolen absorbiren auch die aromatischen Oxyssäuren schon bei Bestimmung der Säurezahl mehr Alkali, als zur Neutralisation der Carboxylgruppe erforderlich ist. Bei der Salicylsäure kommt die Differenz allerdings kaum in Betracht.

Die Alkalinaufnahme ist wiederum bei Luftzutritt höher als bei Luftabschluss.

Die Geschwindigkeit der Aufnahme wächst bei den drei Oxybenzoësäuren von der o- bis zur p-Verbindung. Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich, dass obiges Verhältniss nach 7tägigem Stehen bei Luftzutritt sich umgekehrt hat. Bei Luftabschluss ist dies nicht der Fall, dagegen sind die Verseifungszahlen niedriger als die nach 16stündigem Stehen ermittelten.

	Verseifungszahl nach 7 Tagen	
	bei Luftzutritt	bei Luftabschluss
o-Oxybenzoësäure	522,0	407,4
m-Oxybenzoësäure	513,5	409,4
p-Oxybenzoësäure	497,1	415,5

Endlich zeigen die nachstehenden Zahlen, dass die Phenole und aromatischen Oxyssäuren — wie das Colophonium — in wässriger Lösung rascher Alkali absorbiren als in alkoholischer.

	Verseifungszahl in wässriger Lösung, bei Luftzutritt	
	nach 16 Stunden	nach 7 Tagen
Phenol	135,4	176,2
Salicylsäure	481,8	632,5

Angeichts der mehrfachen Übereinstimmung könnte man versucht sein, zu schliessen: Die Ätherzahl des Colophoniums muss durch Phenolhydroxylgruppen bedingt sein. Dieser Schluss wäre aber übereilt, denn es bleibt immer wieder zu bedenken, dass die Tetraoxysylvinsäure (s. o.) kein eigentliches, sondern ein theilweise hydrirtes Phenol ist. Analoga für vergleichende Versuche wären das Tetrahydro-o-Kresol und die Tetrahydrosalicylsäure. Leider standen mir diese nicht zur Verfügung, dagegen habe ich ein total hydrirtes Phenol geprüft, nämlich die Chinasäure,  $C_6H_5 \cdot H_2O \cdot (OH)_4 \cdot COOH$ . Gleichzeitig wurden untersucht eine aromatische Oxyssäure, welche die Hydroxylgruppe in einer Seitenkette enthält, nämlich die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$ , und eine Oxyssäure der Fettreihe, die Weinsäure,  $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ . Die Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

	Säurezahl berechnet	Gefunden bei Luftabschluss		Gefunden bei Luftzutritt	
	Säurezahl	Säurezahl	Vers.-zahl	Säurezahl	Vers.-zahl
Weinsäure	746,7	—	—	743,1	743,1
Mandelsäure	368,4	368,7	369,6	370,2	375,4
Chinasäure	291,4	282,9	286,5	285,1	295,7

Wie zu erwarten war, ist die Verseifungszahl der Weinsäure auch bei Luftzutritt nicht höher als die Säurezahl. Dagegen geben sowohl die Mandel- als die Chinasäure geringe Ätherzahlen. Dieser Umstand macht es einigermaassen wahrscheinlich, dass der unveränderte Benzolring auch die Hydroxylgruppen der Seitenketten und der theilweise oder ganz hydrirte Benzolring immer noch die direct an ihn gebundenen Hydroxylgruppen in der Weise beeinflusst, dass — unter den oben eingehaltenen Bedingungen — ein geringer Theil des Wasserstoffs durch Metall ersetzbar ist. Dagegen zeigt die Chinasäure, trotzdem sie mehr Hydroxylgruppen enthält als die Protocatechu- und Gallussäure, beim Stehen ihrer alkalischen Lösung so gut wie gar keine Farbenänderung.

Die Tetraoxysylvinsäure unterscheidet sich nun, als Phenol betrachtet, von der Chinasäure dadurch, dass ihre beiden Benzolringe nicht vollständig, sondern nur zu zwei Dritteln hydrirt sind und dass jeder derselben anstatt vier nur eine Hydroxylgruppe enthält. Dazu kommt, dass beide Hydroxylgruppen zur Carboxyl- bez. Methylgruppe in o-Stellung stehen und dass sowohl die o-Oxybenzoësäure als das o-Kresol von den drei Isomeren am wenigsten Alkali absorbiren.

Es lässt sich daher voraussehen, dass die Tetraoxysylvinsäure entweder gar keine oder nur eine minimale Ätherzahl haben wird. In der That wurde ja auch schon früher (s. unter Abschnitt IV) nachgewiesen, dass die Ätherzahl des Colophoniums zum grössten Theil durch die petrolätherunlöslichen „oxydirten Harzsäuren“, d. h. durch das Superoxyd der Sylvinsäure bedingt wird. Dagegen könnte man zweifelhaft werden, ob nicht die „innere Ätherzahl“ des Colophoniums (s. unter Abschnitt IV) anstatt auf ein Säureanhydrid auf das Vorkommen der Tetraoxysylvinsäure zurückzuführen sei. Hiergegen spricht zunächst, dass die Bestimmung des Unverseifbaren im neutralisirten Colophonium ein höheres Resultat giebt als im verseiften. Ferner spricht wiederum die zweite Bestimmungsmethode der inneren Verseifungszahl dagegen, bei welcher, wie schon früher (s. unter Abschnitt IV) erwähnt wurde, im Grunde nicht eine Verseifungszahl, sondern die „wiedergewonnene Säurezahl“ des petrolätherlöslichen Colophoniumantheils bestimmt wird. Nun wird aber nach den oben erhaltenen Resultaten durch die Hydroxylgruppen der Tetraoxysylvinsäure höchstens deren Verseifungszahl in ganz geringem Maasse, die Säurezahl aber sicher nicht beeinflusst. Wenn trotzdem jene zweite Methode kein niedrigeres Resultat giebt als die directe Verseifung, so dürfte dadurch bewiesen sein, dass die innere Ätherzahl des Colophoniums mit den petrolätherlöslichen Autoxydationsproducten der Sylvinsäure nichts zu thun hat.

Vom Chinon ist bekannt, dass es in Alkalien löslich ist und dass diese Lösungen sich rasch zersetzen. In der That ruft schon der erste Tropfen Lauge in einer alkoholischen Lösung des Chinons, auch unter Petroläther, eine tiefgrüne Färbung hervor. Beim Stehen mit überschüssiger Lauge geht diese Färbung in Schwarz über und entsteht gleichzeitig ein schwarzer Niederschlag, sodass von einer Titration gar keine Rede sein kann.

Ähnlich wie das Chinon, nur in sehr abgeschwächter Form, dürfte sich auch das Superoxyd der Sylvinsäure, bez. der petrolätherunlösliche Colophoniumantheil verhalten. Dass seine alkoholische Lösung dunkler gefärbt ist als diejenige des petrolätherlöslichen Antheils, bez. der Sylvinsäure, habe ich schon früher<sup>62)</sup> constatirt. Noch mehr ist dies bei alkalischen Lösungen der Fall. Trotzdem gelang es Henriques<sup>28)</sup>, Titrationen vorzunehmen, welche Folgendes ergaben:

Säurezahl	152,5
	151,3
	151,7
Kalte Verseifung mit $\frac{1}{2}$ N.-Lauge:	
Verseifungszahl nach 16 Stunden	195,6
	200,8
Wiedergewonnene Säurezahl	144,8
	147,6
Kalte Verseifung mit $\frac{1}{1}$ N.-Lauge:	
Verseifungszahl nach 16 Stunden	213,3
Wiedergewonnene Säurezahl	142,3
Warme Verseifung:	
Verseifungszahl	324,0
Wiedergewonnene Säurezahl	317,8

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass das von Henriques untersuchte Colophonium beträchtlich stärker oxydirt war als das meinige: es enthielt 40 Proc. P. U. und 8 Proc. Unverseifbares.

Dass die gefundenen Säurezahlen mit den für  $C_{20}H_{30}O_6$  berechneten (153,0) befriedigend übereinstimmen, wurde schon früher erwähnt.

Die „wiedergewonnenen Säurezahlen“, welche zu niedrig sind, weil auf die Wasserlöslichkeit des Superoxyds keine Rücksicht genommen wurde, scheinen zu beweisen, dass letzteres fähig ist, ohne Zersetzung beträchtlich mehr Alkali zu binden, als zur Neutralisation der Carboxylgruppe erforderlich ist. Wie diese Bindung zu Stande kommt, muss einstweilen dahingestellt bleiben, in erster Linie hat man wohl an eine vorübergehende moleculare Umlagerung zu denken. Jedenfalls erreicht die auf kaltem Wege gefundene Verseifungszahl bei Weitem nicht den doppelten Werth der Säurezahl, wie es bei Lactonsäuren der Fall sein müsste. Bei der warmen Verseifungszahl wird allerdings jener doppelte Werth sogar überschritten, aber nicht, ohne dass auch die wiedergewonnene Säurezahl entsprechend steigt und die wieder abgeschiedenen Säuren in Petroläther theilweise wieder löslich geworden sind.

### XIII. Jodzahl aromatischer Verbindungen, speciell der Phenole.

Bekanntlich<sup>63)</sup> wird die Jodzahl in der Weise bestimmt, dass die zu untersuchende Substanz, in Chloroform oder Alkohol gelöst, mit einem Überschuss von Hübl'scher Jodlösung<sup>64)</sup> eine bestimmte Zeit, im vorliegenden Fall 24 Stunden, stehen gelassen, dann Jodkaliumlösung und Wasser zugesetzt und der Jodüberschuss mit Thiosulfatlösung zurückgemessen wird. Die absorbirte Jodmenge, in Procenten der angewandten Substanz ausgedrückt, ist die Jodzahl.

Während die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe für jede Doppelbindung zwei

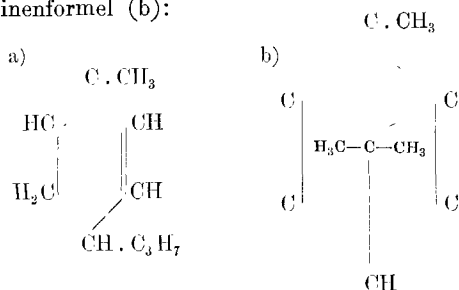
<sup>63)</sup> Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 150.

<sup>64)</sup> 30 g Sublimat, 25 g Jod und (nach Waller) 25 cem conc. Salzsäure werden mit 95proc. Alkohol in der Kälte zu 1 l gelöst.

<sup>62)</sup> D. Z. 1898, 784.

Atome Jod addiren<sup>65)</sup> und somit die Jodzahl ein directes Maass für die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen giebt, ist der Benzolring trotz seiner drei Doppelbindungen gegen die Hübl'sche Jodlösung ganz indifferent: Benzol, Toluol, Cymol, Naphthalin ergaben sämmtlich die Jodzahl 0<sup>66)</sup>.

Dagegen verhalten sich die Verbindungen mit theilweise hydrierten Benzolringen wiederum wie die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Während das Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , mit drei Doppelbindungen kein Jod addirt, entzieht das Pinen,  $C_{10}H_{16}$ , mit weniger als drei Doppelbindungen der Hübl'schen Lösung begierig Jod. Versuche mit chemisch reinem l-Pinen<sup>67)</sup> ergaben, dass bei annähernd demselben Jodüberschuss die gefundenen Werthe für die Jodzahl befriedigend übereinstimmen, dass aber mit steigendem Jodüberschuss auch die Jodzahl steigt. Bei Jodüberschüssen von 32,7 bis 54,7 Proc. wurden Jodzahlen von 275,2 bis 293,6 gefunden. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass sofort nach beendeter Titration wieder Neubildung von freiem Jod stattfindet, dass also das Chlorjodderivat des Pinen gegen Wasser nicht vollkommen beständig ist, deuten darauf hin, dass die obigen Werthe eher zu niedrig als zu hoch sind. Da sich nun für  $C_{10}H_{16}$  bei einer Doppelbindung die Jodzahl 185,1, bei zwei Doppelbindungen dagegen die Jodzahl 370,3 berechnet, so würden die gefundenen Jodzahlen besser mit der alten Kekulé'schen Terpenformel (a) stimmen als mit der Wagner-Baeyer'schen Pinenformel (b):



Gegen die Formel a spricht bekanntlich der Umstand, dass das Pinen nur 1 Molecül

<sup>65)</sup> In Wirklichkeit wird Chlorjod addirt, doch wird die Thiosulfatlösung auf Jod eingestellt.

<sup>66)</sup> Dagegen reagirt das Anthracen mit der Hübl'schen Lösung. Wahrscheinlich entsteht unter Sprengung der Brückenbindung ein Additionsproduct, welches aber gegen Wasser nicht beständig ist. Die gefundenen Jodzahlen schwankten sehr stark, nämlich zwischen 118,8 und 65,3. — Phenanthren ergab die Jodzahlen 12,3 und 12,7. Ob dieselben vielleicht auf eine Verunreinigung zurückzuführen sind, wäre noch zu untersuchen.

<sup>67)</sup> Von der Firma Schimmel & Cie. in Leipzig wurde mir solches in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Chlorwasserstoffsäure addirt. Wenn aber Engler<sup>68)</sup> neuerdings gefunden hat, dass das Pinen bei der Oxydation nicht nur 1, sondern 2 Molecüle Sauerstoff aufnimmt, so deutet dies wieder auf 2 Doppelbindungen im Pinenmolecül.

Andererseits könnte man allerdings auch annehmen, dass bei der Einwirkung der Hübl'schen Lösung auf das Pinen 2 Jodatome addirt, ein drittes dagegen substituiert wird. Für die Bildung einer Verbindung  $C_{10}H_{15}J.J_2$  würde sich die Jodzahl 277,7 berechnen und wenn die meisten der gefundenen Werthe höher liegen, so könnte dies dieselbe Ursache haben, welche auch bei der krystallisirten Sylbinsäure neben annähernd richtigen zu hohe Jodzahlen finden lässt.

In dem negativen Verhalten des Benzolrings gegen die Hübl'sche Jodlösung tritt keine Änderung ein, wenn Wasserstoffatome durch Halogen, durch die Sulfo-, Nitro-, Aldehyd- oder Carboxylgruppe ersetzt werden: Monochlorbenzol, o-Bromtoluol, Benzolsulfochlorid, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Benzoësäure ergaben sämmtlich die Jodzahl 0.

Auch der Ersatz einer CH-Gruppe durch N ist ohne Einfluss: Chinolin hat ebenfalls keine Jodzahl.

Dagegen bedingt, wie vorauszusehen war, der Eintritt der Amidogruppe wiederum ein positives Verhalten des Benzolrings gegen die Hübl'sche Lösung. Beim Anilin berechnet sich für die Addition von  $J_2$  — analog der Bildung des Chlorhydrats — die Jodzahl 269,6. Die gefundenen Werthe lagen höher und stimmten unter sich nicht gut überein: 276,2, 287,7, 282,3. Es scheint somit noch eine Nebenreaction stattzufinden, vielleicht war das Anilin auch nicht ganz rein.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Phenole durch Chlor und Brom angegriffen werden, war auch bei diesen vorauszusehen, dass sie der Hübl'schen Lösung Jod entziehen werden. Dies ist denn auch bei allen ohne Ausnahme der Fall. Die entstehenden Verbindungen sind aber durch Wasser so leicht zersetzbar, dass die Resultate ganz ausserordentlich differiren. Am beständigsten scheinen, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, noch die Derivate der m-Verbindungen zu sein.

	Jodzahl
Phenol	76,8
	64,3
	39,1
o-Kresol	143,8
	128,5

<sup>68)</sup> Ber. 33, 1092.

	Jodzahl
m-Kresol	233,2
	224,0
p-Kresol	62,8
	38,4
Brenzcatechin	478,1
	259,0
Resorcin	549,7
	544,6
Hydrochinon	263,8
	66,5
Pyrogallol	507,0
	314,3
$\alpha$ -Naphtol	278,0
	174,4
$\beta$ -Naphtol	169,8

Dagegen ergab das Anisol,  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ , wiederum die Jodzahl 0, ein Beweis dafür, dass die Reaction an die unveränderte Hydroxylgruppe gebunden ist.

Auch verschiedene aromatische Oxy-säuren wurden mit Hübl'scher Lösung behandelt und ergaben folgende Jodzahlen:

o-Oxybenzoësäure	20,2
m-Oxybenzoësäure	2,8
p-Oxybenzoësäure	22,5
Protocatechusäure	190,6
Gallussäure	227,8

Im Gegensatz zum m-Kresol ergab somit die m-Oxybenzoësäure eine geringere Jodzahl als die o- und p-Verbindung. Im Übrigen ist den obigen Jodzahlen ebensowenig Werth beizumessen, wie denjenigen der Phenole. Wiederholte Bestimmungen geben stets Differenzen, z. B. bei der Salicylsäure 6,1 anstatt 20,2.

Endlich wurden noch das Chinon, das Superoxyd der Sylvinsäure, d. h. der petrolätherunlösliche Antheil meines Versuchscolophoniums und die Chinasäure auf ihr Verhalten gegen die Hübl'sche Lösung geprüft, wobei folgende Jodzahlen gefunden wurden:

Chinon	30,7
Sylvinsäuresuperoxyd	97,7
	75,6
Chinasäure	66,7
	6,9

Die Jodzahl des Chinons ist eine viel höhere, dagegen die Zersetzung des Chlorjodderivats eine so rasche, dass jede gefundene Jodzahl nur eine Station darstellt, nach deren Erreichung sofort wieder freies Jod auftritt, und dass man durch fortgesetztes Titriren schliesslich die Jodzahl 0 erhält.

Die schwankenden Werthe für die „oxydirten Harzsäuren“ zeigen, dass zu deren näherer Untersuchung die Jodzahl nicht geeignet ist und erklären auch die Differenzen bei der Jodzahl des Colophoniums.

Die, wenn auch geringe, Jodzahl der Chinasäure correspondirt mit der geringen Ätherzahl.

In ihrer Gesamtheit beweisen die vor-

stehenden Versuche, dass die Bestimmung der Jodzahl — wenigstens nach der seitherigen Methode — bei Phenolen, Chinenen und Superoxyden zwecklos und bei Substanzen, welche derartige Verbindungen enthalten, zum Mindesten unsicher ist.

Andererseits könnte vielleicht die Hübl'sche Jodlösung, welche bis jetzt, und zwar mit grossem Erfolg, fast ausschliesslich in der Fettanalyse angewendet wird, auch bei der Erforschung aromatischer Verbindungen Dienste leisten. Als quantitatives Reagens auf Doppelbindungen kann sie jedenfalls dienen, wenn theilweise hydrirte Benzolkerne oder ungesättigte Seitenketten vorhanden sind. Enthält eine aromatische Verbindung solche nicht und ausserdem auch keine Amido- und keine direct an einen Benzolring gebundene Hydroxylgruppe, so reagirt sie mit der Hübl'schen Lösung überhaupt nicht. Um dies festzustellen, braucht man natürlich die Versuche nicht 24 Stunden stehen zu lassen, es genügen 2 Stunden.

#### XIV. Untersuchung von Autoxydationsproducten der Sylvinsäure.

Wie unter Abschnitt VI gezeigt wurde, nimmt gepulvertes Colophonium an der Luft rasch Sauerstoff auf. Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde daher ein Colophoniumpulver benutzt, welches bei den beiden ersten Versuchen etwa 7, beim dritten etwa 9 Monate an der Luft gelegen hatte. Die Isolirung der oxydirten Harzsäuren geschah in der Weise, dass das Pulver zunächst mit kaltem Petroläther extrahirt und dann zur Entfernung der letzten Reste unoxydirter Sylvinsäure in wässriger Natronlauge gelöst und im Scheidetrichter mit Petroläther und Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt wurde. Die oxydirten Harzsäuren hinterblieben nicht mehr als gelbes Pulver, sondern in Form einer rothen, zähen, klumpigen Masse.

1. Die oxydirten Harzsäuren wurden in Äther gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltrirt und das Filtrat mit etwa demselben Volumen Petroläther gemischt, wobei ein reichlicher Niederschlag (B) eintrat. Die überstehende Äther-Petrolätherlösung klärte sich rasch und konnte unfiltrirt abgegossen werden. Sie wurde eingedampft und der Rückstand zur völligen Verjagung des Lösungsmittels bei 110—115° getrocknet. Er war bei dieser Temperatur vollkommen flüssig und hinterblieb, als nach Verlauf einiger Stunden constantes Gewicht eingetreten war, als hellgelbe amorphe, im Aussehen mit dem ursprünglichen Colophonium harmonirende

Masse (A), welche bei der Analyse Folgendes finden liess:

Säurezahl	160,4
Verseifungszahl	172,6
Innere Verseifungszahl	124,6
Unverseifbares	2,8 Proc.
P.U. (Superoxyde)	22,9 -

Durch das Erhitzen war somit der grössere Theil des in Äther-Petroläther-Mischung löslichen, aber in reinem Petroläther unlöslichen Ausgangsmaterials wiederum in Petroläther löslich geworden. Wenn neben petrolätherlöslichen Säuren auch wiederum petrolätherlösliche unverseifbare Substanzen entstanden sind, so spricht dies dafür, dass die letzteren beim Erhitzen der Sylvinsäure (s. unter Abschnitt VII) nicht direct aus dieser, sondern durch Zersetzung ihrer Autoxydationsproducte gebildet werden, dass somit die im Colophonium selbst enthaltenen unverseifbaren Körper in der That als secundäre Autoxydationsproducte der Sylvinsäure aufzufassen sind.

Für die (74,3 Proc.) petrolätherlöslichen Säuren berechnet sich aus der inneren Verseifungszahl das Moleculargewicht 333,9, welches mit demjenigen einer Dioxysylvinsäure,  $C_{20}H_{30}O_4$ , (334) sehr gut übereinstimmt. Da ich nun schon früher<sup>69)</sup> gefunden habe, dass bei der Autoxydation des Leinöls und der Thrane der Sauerstoffgehalt der „oxydirten Fettsäuren“ fortwährend zunimmt, bez. dass die letzteren stets Gemische verschiedener Oxydationsstufen sind, so glaube ich, aus Obigem schliessen zu dürfen, dass auch die Autoxydation der Sylvinsäure in zwei Stadien vor sich geht, d. h. dass zunächst nur eine Doppelbindung gesprengt wird und, unter Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls, als erstes Autoxydationsproduct das petrolätherunlösliche Superoxyd  $C_{20}H_{30}O_4$ , entsteht, welches sich beim Erhitzen umlagert zu der petrolätherlöslichen Dioxysylvinsäure,  $C_{20}H_{29}(OH)O_3$ .

Die letztere hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Petrolätherlösung als hellgelbe amorphe colophoniumähnliche Masse. Bei 16stündigem Stehen der alkoholischen Lösung mit überschüssiger Lauge unter Petroläther ergab sie die Ätherzahl 6,4, welche aber ohne Zweifel auf neugebildetes Superoxyd  $C_{20}H_{30}O_4$  zurückzuführen ist, denn die durch Ansäuern abgeschiedene Säure war in Petroläther schon wieder theilweise unlöslich. Überhaupt ist die Dioxysylvinsäure noch stark oxydationsfähig und scheidet, wie die Sylvinsäure selbst, schon beim Schütteln ihrer petrolätherischen

Lösung mit Wasser Flocken von Superoxyd ab.

Die in dem Äther-Petroläther-Gemisch unlösliche sauerstoffreichere und jedenfalls in der Hauptsache aus dem Doppelsuperoxyd  $C_{20}H_{30}O_6$  bestehende Fraction B wurde ebenfalls bei 110–115° zum constanten Gewicht gebracht. Sie war bei dieser Temperatur nicht flüssig, sondern wurde nur oberflächlich weich. Ausserdem war sie beträchtlich dunkler gefärbt und ihre Menge annähernd doppelt so gross als diejenige der Fraction A. Beim Zerkleinern lieferte sie ein rothes Pulver, von dem Säure- und Verseifungszahl nicht bestimmt werden konnten. Die anderweitige Analyse ergab:

Innere Verseifungszahl	9,2
Unverseifbares	0,5 Proc.
P.U.	94,1 -

Durch das Erwärmen waren somit nur 5,4 Proc. petrolätherlösliche Säuren entstanden, eine zur Analyse nicht genügende Menge.

2. Die oxydirten Harzsäuren wurden in einem Überschuss verdünnter wässriger Natronlauge gelöst und diese Lösung in der Kälte mit überschüssiger Chlorbaryumlösung versetzt, wodurch sie nur theilweise gefällt wurde<sup>70)</sup>. Nach eintägigem Stehen wurde filtrirt und kurz ausgewaschen.

Das unlösliche Barytsalz (A) wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser ausgekocht. Die abgeschiedenen Säuren schmolzen bei der Temperatur des kochenden Wassers nicht eigentlich, ballten sich aber zu einem Klumpen zusammen, welcher nach öfterem Waschen pulverisirt wurde. Das lufttrockene Pulver war von gelber Farbe und ergab bei der Analyse:

Säurezahl	151,9
Verseifungszahl	175,7
Innere Verseifungszahl	84,7
Unverseifbares	2,2 Proc.
Säuren, in Petroläther löslich	51,8 -
- in Petroläther unlöslich,	
in Äther löslich	41,0 -
- in Petroläther und Äther	
unlöslich, in Alkohol lösl.	2,8 -
	97,8 Proc.

Wie man sieht, ergibt die Summe der fixen Bestandtheile ein Manco von 2,2 Proc., welches wahrscheinlich in der Hauptsache durch von dem lufttrockenen Pulver zurückgehaltene Feuchtigkeit bedingt wird.

Die Zahl 51,8 Proc. für den Gehalt an petrolätherlöslichen Säuren wurde in der Weise gefunden, dass der Verdunstungsrück-

<sup>69)</sup> Chem.-Ztg. 1893, 523, 1850.

<sup>70)</sup> Wiederum eine Analogie mit den oxydirten Fettsäuren, bei welchen ebenfalls mit fortschreitender Oxydation die Löslichkeit des Barytsalzes in Wasser zunimmt, vgl. Chem.-Ztg. 1893, 523, 1849.



stand der Petrolätherlösung bei 110—115° zum constanten Gewicht gebracht und alsdann in demselben die Menge des P. U. bestimmt wurde. Es zeigte sich, dass von den zunächst gefundenen 52,1 Proc. durch das Trocknen 3,1 Proc. (bezogen auf die ursprüngliche Substanzmenge) wieder in Petroläther unlöslich geworden waren. Nun kann es sich im vorliegenden Fall lediglich um die Bildung eines Superoxyds  $C_{20}H_{30}O_6$  aus der Dioxysylvinssäure  $C_{20}H_{30}O_4$  handeln, mithin um eine Sauerstoffaufnahme von 8,7 Proc., bezogen auf das neugebildete Superoxyd. Dies macht für 3,1 Proc. Superoxyd 0,3 Proc. Sauerstoff, welche von den 52,1 Proc. abzuziehen sind. Man kann allerdings hiergegen einwenden, dass durch das Erhitzen schon wieder ein Theil des neugebildeten Superoxyds in Petroläther löslich geworden und eine geringe Menge Unverseifbares verflüchtigt sein kann.

Das Moleculargewicht der petrolätherlöslichen Säure berechnet sich aus der inneren Verseifungszahl zu 342,5. Es liegt somit ein Gemisch von Di- und Tetraoxysylvinssäure vor, in welchem jedoch die erstere überwiegt. Jedenfalls lässt sich aber durch die Fällung mit Chlorbaryum eine Trennung der beiden Oxydationsstufen, auf welche ich halbwegs gerechnet hatte, nicht erreichen.

Des Weiteren ergibt die Analyse, dass ein geringer Theil der oxydirten Harzsäuren auch in Äther unlöslich geworden ist<sup>71)</sup>. Lässt man das unlösliche Barytsalz sehr lange an der Luft liegen, so geht die Umwandlung noch weiter und ein Theil der oxydirten Harzsäuren wird auch in Alkohol unlöslich.

Das lösliche Barytsalz (B) wurde in der Kälte mit Salzsäure zersetzt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und ebenfalls an der Luft getrocknet. Es resultirte ein hellgelbes amorphes Pulver, dessen Menge weniger als die Hälfte der durch Chlorbaryum fällbaren Säure A betrug. Nachstehend die Analysenresultate

Säurezahl	148,4
Verseifungszahl	201,0
Säuren, in Petroläther löslich	18,9 Proc.

Die höhere Ätherzahl ist jedenfalls auf einen höheren Gehalt an dem Doppelsuperoxyd  $C_{20}H_{30}O_6$  zurückzuführen. Die Menge

<sup>71)</sup> Schon Rose<sup>7)</sup> schrieb wörtlich: „Je oxydirter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie in wasserhaltigem Weingeist, sowie schwerlöslicher und unlöslich in Äther“.

Die aus Thranen durch Autoxydation entstehenden „oxydirten Fettsäuren“ sind, wie ich schon vor Jahren (d. Z. 1891, 634) constatirte, von Anfang an in Äther nur theilweise löslich.

der petrolätherlöslichen Oxysylvinssäuren war leider zur Analyse zu gering.

3. Die oxydirten Harzsäuren wurden in überschüssiger alkoholischer Natronlauge gelöst und diese Lösung unter Petroläther zwei Tage lang stehen gelassen. Der letztere färbte sich hierbei deutlich gelb, ein Beweis für die Neubildung unverseifbarer Substanzen. Die alkoholische Lösung wurde daher noch zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten Petrolätherauszüge mit verdünntem Alkohol gewaschen und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Unverseifbare hinterblieb zunächst als hellgelbe, zähe und klebrige Masse von eigenenthümlichem Geruch, wurde aber nach völliger Verdunstung des Lösungsmittels hart und colophoniumähnlich.

Die alkalisch-alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und im Scheidetrichter mit Petroläther und Salzsäure durchgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der Petrolätherlösung wurde bei 110—115° getrocknet und analysirt.

Säurezahl	163,2
Verseifungszahl	181,8
Innere Verseifungszahl	124,4
Unverseifbares	1,8 Proc.
P. U.	23,4

Für die (74,8 Proc.) petrolätherlöslichen Säuren berechnet sich aus der inneren Verseifungszahl das Moleculargewicht 336,8. Sie bestanden also wiederum zum grössten Theil aus Dioxysylvinssäure. Auch zeigte sich letztere wieder sehr oxydationsfähig und wurde schon durch die wiederholte Ausschüttelung ihrer neutralen Lösung mit Petroläther, zwecks Bestimmung des beim Trocknen gebildeten Unverseifbaren, in Petroläther theilweise unlöslich.

Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen oxydirten Harzsäuren — es war dies der grössere Theil des Ausgangsmaterials — wurden wiederum in überschüssiger alkoholischer Natronlauge gelöst und diese Lösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Salzsäure und Petroläther hinterliess der letztere einen beträchtlich geringeren Rückstand als bei der vorausgegangenen kalten Verseifung. Trotzdem das Gewicht dieses Rückstandes nach etwa 5 Stunden constant war, wurde er noch weitere 6 Stunden auf 110—115° erhitzt. Die Gewichtsabnahme in diesen 6 Stunden betrug nur 3 Proc. Die Analyse ergab

Säurezahl	158,5
Verseifungszahl	190,5
Innere Verseifungszahl	86,5
Unverseifbares	1,9 Proc.
P. U.	45,5

Das Moleculargewicht der (52,6 Proc.) petrolätherlöslichen Säuren berechnet sich zu 340,4, so dass also auch bei der zweiten energischeren Einwirkung der alkoholischen Lauge auf das Gemisch der Superoxyde vorwiegend Dioxysylvinssäure gebildet wurde.

Dieser Umstand, in Verbindung mit dem weiteren, dass sich das Superoxydgemisch niemals quantitativ in petrolätherlösliche Verbindungen überführen lässt, könnte es fraglich erscheinen lassen, ob die Tetraoxysylvinssäure überhaupt in Petroläther löslich ist, oder ob nicht vielmehr die für die Dioxysylvinssäure zu hohen Moleculargewichte 342,5, 336,8 und 340,4 (s. o.) auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Indessen halte ich es für wahrscheinlicher, dass die Tetraoxysylvinssäure zwar in Petroläther löslich und existenzfähig, aber aus dem Grunde schwer zu isoliren ist, weil sie leicht wieder in petrolätherunlösliche Verbindungen übergeht. Über die Natur dieser Verbindungen hoffe ich durch eingehende Versuche Aufschluss zu erhalten. Bis jetzt habe ich nur einen derartigen Versuch angestellt, welcher zeigt, dass die oxydirten Harzsäuren bei energischer Einwirkung von Natronlauge Wasser abspalten<sup>72)</sup>.

Die beim Versuch 3 trotz zweimaliger Behandlung mit alkoholischer Lauge in Petroläther unlöslich gebliebenen oxydirten Harzsäuren wurden zur Prüfung auf Anhydride mit wässriger Sodalösung erwärmt, in welcher sie sich jedoch vollständig auflösten. Sie wurden daher durch Salzsäure und Äther wieder abgeschieden. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde in einem Überschuss wässriger Natronlauge gelöst und diese Lösung 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sie mit Petroläther und Salzsäure durchgeschüttelt, wobei aber nur Spuren in den ersteren übergingen. Das im Scheidetrichter Zurückgebliebene wurde mit Äther behandelt, welcher einen geringen Rückstand liess. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde bei 110—115° getrocknet, bei welcher Temperatur er flüssig war. Nach dem Erkalten bildete er eine harte und spröde, colophoniumähnliche, aber dunkelroth gefärbte Masse, welche bei einer vorgenommenen Verbrennung Folgendes ergab

<sup>72)</sup> Auch hier liegt wieder eine Analogie mit den „oxydirten Fettsäuren“ vor, indem auch diese, wie ich seiner Zeit<sup>69)</sup> gezeigt habe, in den vorgeschrittenen Stadien der Autoxydation Wasser abspalten. Eine energische Einwirkung von Natronlauge auf die Autoxydationsproducte dürfte aber im Wesentlichen auf eine Beschleunigung des Autoxydationsprocesses hinauslaufen.

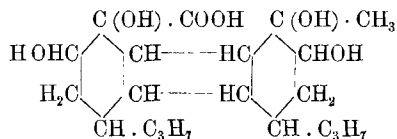
	Proc. C	Proc. H
Gefunden	71,9	7,9
Berechnet für $C_{20}H_{26}O_4$	72,7	7,9

Die gefundenen Zahlen stimmen somit mit den für ein doppeltes Anhydrid der Tetraoxysylvinssäure ( $C_{20}H_{30}O_6 - 2H_2O = C_{20}H_{26}O_4$ ) berechneten einigermassen überein und sprechen, wenn auch kaum eine einheitliche Substanz vorliegt, immerhin dafür, dass am Schluss des Autoxydationsprocesses auch bei der Sylvinssäure Anhydrisirungs- bez. Condensationsprocesse stattfinden. Derartige Processe dürften auch die Ursache des Unlöslichwerdens der oxydirten Harzsäuren in Äther und Alkohol sein.

#### XV. Oxydation der Sylvinssäure mit übermangansaurem Kali.

Nach der von Hazura<sup>73)</sup> aufgestellten Regel addiren die ungesättigten Fettsäuren, wenn sie in alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt werden, für jede Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen. Beispielsweise liefert die Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche wie die Sylvinssäure zwei Doppelbindungen enthält, eine Tetraoxystearinsäure  $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ , die Sativinsäure.

Wenn somit, wie ziemlich sicher anzunehmen, auch die Sylvinssäure der obigen Regel folgt, so muss aus dem Colophonium eine Tetrahydroxysylvinssäure  $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$  mit der folgenden Constitutionsformel entstehen



Was die Eigenschaften dieser Säure betrifft, so lässt sich zunächst vermuthen, dass sie in Petroläther unlöslich sein wird<sup>74)</sup>. Ferner macht das Verhalten der Chinasäure (s. unter Abschnitt XII und XIII) es wahrscheinlich, dass auch die Tetrahydroxysylvinssäure nur eine minimale Ester- und Jodzahl haben wird. Endlich berechnet sich aus dem Moleculargewicht 370 die Säurezahl 151,3.

Nun wurde die Sylvinssäure schon von zwei Seiten auf ihr Verhalten gegen übermangansaures Kali geprüft. Während Emmerling<sup>13)</sup> als Reactionsproducte nur Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure beobachtete, erhielt Mach<sup>23)</sup> ein amorphes weisses Pulver, welches bei der Verbrennung die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_3$  ergab und daher als eine Ketonsäure aufgefasst wurde.

Verdoppelt man die obige Formel, so ergibt sich anstatt  $C_{20}H_{34}O_6$  nur  $C_{20}H_{32}O_6$ .

<sup>73)</sup> D. Z. 1888, 313.

<sup>74)</sup> Vgl. Fahrion, Chem. Zeitg. 1893, 610.

Man muss daher vermuthen, dass das Machsche Oxydationsproduct durch eine ähnlich zusammengesetzte, ebenfalls in Petroläther unlösliche, aber wasserstoffärmere Substanz verunreinigt war. Als solche kommt in erster Linie in Betracht das Doppelsuperoxyd  $C_{20}H_{30}O_6$ , denn für ein Gemisch gleicher Theile des letzteren und der Tetrahydroxysylvinsäure  $C_{20}H_{34}O_6$  berechnet sich die von Mach gefundene Zusammensetzung  $C_{20}H_{32}O_6$  bez.  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Thatsächlich ist nun auch beider Oxydation der Sylvinsäure mit Chamäleonlösung eine nebenhergehende Autoxydation gar nicht zu vermeiden. Dasselbe gilt, wie ich früher wiederholt constatirte, nur in viel geringerem Maasse, für die ungesättigten Fettsäuren. Bei diesen lassen sich aber die amorphen Autoxydationsproducte von den krystallisirbaren Producten der Permanganatoxydation leicht trennen. Bei der Sylvinsäure dagegen ist eine solche Trennung schwierig, weil allem Anschein nach auch die Tetrahydroxysylvinsäure amorph ist. Mach reinigte seine vermeintliche Ketonsäure durch wiederholtes Auflösen in Äther und Fällen mit Petroläther. Hierdurch wird aber, wie aus Abschnitt XIV, Versuch 1 hervorgeht, hauptsächlich das Doppelsuperoxyd  $C_{20}H_{30}O_6$  gefällt, so dass auch dieser Umstand dafür spricht, dass Mach ein Gemisch dieses Doppelsuperoxyds mit Tetraoxysylvinsäure in Händen hatte.

Auch die Resultate der beiden nachstehend beschriebenen Versuche stehen mit obiger Annahme im Einklang.

1. 5 g Colophonium wurden in bekannter Weise von den oxydirten Harzsäuren und vom Unverseifbaren befreit. Die neutrale, wässrig-alkoholische Lösung des sylvinsäuren Natrons wurde mit Wasser auf ungefähr 300 ccm verdünnt, in dieser Lösung noch 1 g Ätznatron aufgelöst und dann 5 g übermangansaures Kali in wässriger Lösung allmählich zugesetzt. Nach längerem Stehen wurde vom Mangandioxyd abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung unoxydirtter Sylvinsäure im Scheidetrichter mit Petroläther und Salzsäure durchgeschüttelt. Das eigentliche Oxydationsproduct schied sich hierbei in Form weisser Flocken ab. Sie wurden in Äther gelöst, diese Lösung durch Filtriren von einem geringen unlöslichen Rückstand befreit, eingedampft und der Rückstand bei 110—115° getrocknet. Er war bei dieser Temperatur nicht eigentlich flüssig, wurde aber weich und hinterblieb in Form einer gelben, porösen, spröden Masse, welche bei der Analyse finden liess

Säurezahl	164,8
Verseifungszahl	194,6
Jodzahl	42,8

Die Säurezahl liegt somit wesentlich höher als diejenige der Tetrahydroxysylvinsäure (151,3) und anstatt einer minimalen zeigt das Oxydationsproduct eine beträchtliche Äther- und Jodzahl. Auch der Umstand, dass seine alkalische Lösung durch Chlorbaryum nur theilweise fällbar ist, spricht für die Gegenwart von Autoxydationsproducten. Noch wahrscheinlicher wird die Bildung der letzteren durch den folgenden Versuch, welcher sich an die von Mach eingehaltenen Bedingungen anlehnt.

2. 10 g feingepulvertes Colophonium wurden mit kaltem Petroläther behandelt und die filtrirte Lösung mit 500 ccm einer 2-proc. wässrigen Natronlauge ausgeschüttelt, welche nur die Sylvinsäure — allerdings einschliesslich der geringen Menge petrolätherlöslicher Oxysylvinsäuren — aufnimmt. Die alkalische Lösung wurde in der Kälte mit 500 ccm einer 2-proc. Permanganatlösung unter Umrühren allmählich versetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat im Scheidetrichter mit Petroläther und Salzsäure durchgeschüttelt. Das Oxydationsproduct schied sich hierbei in schwach gelblich gefärbten Flocken aus, welche sich leicht zusammenballen. Sie wurden noch einmal mit kaltem Petroläther behandelt, alsdann in Alkohol gelöst, diese Lösung mit überschüssiger wässriger Natronlauge versetzt und unter Petroläther 48 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure durchgeschüttelt. Der Petroläther hinterliess nahezu 1 g Rückstand, welcher durch mehrstündiges Erwärmen auf 110—115° wieder theilweise in Petroläther unlöslich wurde. Hierdurch dürfte bewiesen sein, dass das Product der Permanganatoxydation Superoxyde enthalten hatte, welche durch die Verseifung theilweise in petrolätherlösliche Oryxysylvinsäuren übergegangen waren.

Das durch die Verseifung nicht petrolätherlöslich gewordene Oxydationsproduct schied sich auffallenderweise beim Ansäuern in Form eines hellbraunen schweren Öls ab. Auch beim Auflösen in Äther und Wiederabscheiden durch Petroläther blieb es ölig. Dagegen wurde es bei 110—115° wieder hart und spröde. Da es indessen ohne Zweifel noch das Superoxyd  $C_{20}H_{30}O_6$  bez. Derivate desselben enthielt, so wurde es nicht weiter untersucht.

#### XVI. Schlussbemerkungen.

Trotzdem ich zu meinen Versuchen nur eine einzige Sorte Colophonium benutzte, glaube ich doch, die erhaltenen Resultate in folgender Weise verallgemeinern zu dürfen.

1. Das amerikanische Colophonium besteht im Wesentlichen aus der Sylvinsäure  $C_{30}H_{30}O_2$ . Die von Mach aufgestellte (Abietinsäure-) Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  ist falsch.

2. Die Sylvinsäure ist im Colophonium in Form einer amorphen Modification enthalten, welche durch Behandlung mit wässrigem Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung in die kristallisierbare Modification mit beträchtlich höherem Schmelzpunkt übergeht. Wahrscheinlich besteht die letztere aus verschiedenen Structurisomeren. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen geht sie ihrerseits wieder in die amorphe Modification über.

3. In Folge ihrer beiden Doppelbindungen ist die Sylvinsäure — und zwar in Form ihrer Salze noch mehr als in freiem Zustand — in hohem Grade zur Autoxydation geneigt. Diese geht in der Weise vor sich, dass die beiden Doppelbindungen sich successive lösen und an Stelle derselben je ein Sauerstoffmolekül addirt wird. So entstehen zunächst die in Petroläther unlöslichen Superoxyde  $C_{30}H_{30}O_4$  und  $C_{20}H_{30}O_6$ , welche sich aber leicht umlagern zu den petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren  $C_{20}H_{29}(OH)O_3$  und  $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$ . Beide Arten von Autoxydationsproducten kommen im Colophonium in wechselnden Mengen vor und erklären die verschiedene Zusammensetzung verschiedener Colophoniumsorten.

4. Die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren sind nicht die Endproducte der Autoxydation. Die Dioxysylvinsäure ist sehr geneigt, durch Aufnahme eines weiteren Sauerstoffmoleküls wiederum in ein petrolätherunlösliches Superoxyd überzugehen, und auch die Tetraoxysylvinsäure liefert im weiteren Verlauf der Autoxydation — unter Wasserabspaltung — petrolätherunlösliche Verbindungen, über deren Natur noch nichts Näheres bekannt ist.

5. Als secundäre Oxydationsprocesse treten Zersetzungen ein, als deren Producte in erster Linie petrolätherlösliche, neutrale, unverseifbare, beim Erwärmen theilweise flüchtige Substanzen entstehen, welche ebenfalls im Colophonium vorkommen.

6. Endlich enthält das Colophonium noch eine geringe Menge eines petrolätherlöslichen, neutralen, aber

verseifbaren Körpers, wahrscheinlich eines Säureanhydrids.

7. Wird die Sylvinsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalioxydirt, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Autoxydationsproducten wahrscheinlich Tetrahydroxysylvinsäure  $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$ .

Will man die obigen Resultate für die Analyse des Colophoniums als Handelswaare nutzbar machen, so hat man zunächst zu fragen, ob seine grosse Oxydationsfähigkeit erwünscht ist oder nicht. In den meisten Fällen dürfte diese Frage zu bejahen sein, besonders bei der hauptsächlichsten Anwendung des Colophoniums, in der Firnis- und Lackindustrie, denn das Trocknen der Lacke und Firnisse dürfte fast ausschliesslich auf Autoxydationsprocessen beruhen.

Es wäre also von einem guten Colophonium zu verlangen, dass seine Säurezahl möglichst hoch, bez. möglichst nahe an derjenigen der reinen Sylvinsäure: 185,4, liege, dass dagegen seine Ätherzahl, sowie sein Gehalt an Petrolätherunlöslichem und Unverseifbarem möglichst niedrig seien.

Diese sämtlichen Forderungen stehen unter sich in einem gewissen Zusammenhang und dürften im Allgemeinen von einem Colophonium um so besser erfüllt werden, je heller seine Farbe ist.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren, wenigstens in der Hauptsache ähnlich verläuft wie diejenige der Sylvinsäure. Zwar habe ich bei den ersteren bis jetzt nur petrolätherunlösliche Autoxydationsproducte (Superoxyde) und keine Neubildung unverseifbarer Substanzen constatiren können, doch liegt es ja auf der Hand, dass im Einzelnen verschiedene ungesättigte Säuren sich auch verschieden verhalten können. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass beim Colophonium mit nur einer Säure die Sache naturgemäss wesentlich einfacher liegt als bei den trocknenden Ölen und Thranen, welche ausser stark ungesättigten auch stärker und ganz gesättigte Fettsäuren enthalten, die nebenbei noch an Glycerin gebunden sind.

Nachdem ich aber an dem Beispiel der Sylvinsäure die Vorgänge bei der Autoxydation ungesättigter Säuren in ihren Hauptzügen aufgeklärt zu haben glaube, dürfte einige Aussicht vorhanden sein, auch das Dunkel zu lichten, das über anderen Autoxydationsprocessen, in erster Linie über dem

Trockenprocess des Leinöls, noch schwebt. Ich behalte mir vor, auf dieses Thema später zurückzukommen.

## Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen.

Von Herm. Thiele und Hans Deckert.

Obwohl schon seit lange bekannt ist, dass die Titerstellung der Permanganatlösungen mit Eisen deswegen an Ungenauigkeit leidet, weil der Eisenwerth des angewandten Metalls mehr oder minder unsicher ist, so blieb doch noch vielfach wegen der grossen Bequemlichkeit das Eisen für diesen Zweck in Gebrauch. Treadwell<sup>1)</sup> hat seiner Zeit festgestellt, dass der Eisenwerth bis zu 100,38 Proc. steigen könne, so dass mit der Annahme von 99,8 Proc. ein Fehler von fast 0,6 Proc. verknüpft wäre<sup>2)</sup>. Dies Resultat wird den Leser geneigt machen, anzunehmen, dass es sich in dem betreffenden Falle um ein aussergewöhnlich stark verunreinigtes Eisen gehandelt habe, dass man aber bei Benutzung der im Handel allem Anschein nach speciell für solche Zwecke unter dem Namen „Chem. reines Eisen etc.“ erhältlichen Eisensorten derartige Fehler nicht begehen könne. Nachstehende Erörterungen nun sollen erweisen, dass dieser letztere Schluss unzutreffend ist.

Es wurden untersucht:

Zum Vergleich: „Oxalsäure Kahlbaum“. Dieselbe wurde frisch umkrystallisirt und so lange zwischen Filtrirpapier in einer Witt'schen Presse abgepresst, bis gerade an der trocknen Glaswand der Aufbewahrungsflasche nichts mehr hängen blieb. (Bezeichnung: Oxalsäure I.)

„Oxalsäure“ von Merck; ebenso behandelt, aber bereits vor ca. 5 Jahren hergestellt und seit dieser Zeit in einem gewöhnlichen Stöpselglase aufbewahrt. (Bezeichnung: Oxalsäure II.)

Eisen I, Stahldraht, sogen. Claviersaitendraht von 0,4 mm Durchmesser.

Eisen II bis Eisen IIIa, vergl. Tabelle.

Eisen IV, sogen. Blumendraht von 0,26 mm Durchmesser.

Reducirtes Eisen. Eisen II wurde gelöst, nach den üblichen Methoden von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und von Mangan getrennt, nochmals mit Am-

moniak gefällt, geglüht, zuerst im Rosetiegel und dann im schwerschmelzbaren Rohr (Porzellanschiffchen) bei der höchsten zulässigen Temperatur reducirt. Der verwendete Wasserstoff wurde aus platinirtem „Zincum metallic. absolut chemisch rein“ und reiner Schwefelsäure entwickelt, mit verdünnter Silbernitratlösung gewaschen und durch conc. Schwefelsäure getrocknet.

Die verschiedenen Eisensorten, mit Ausnahme von Eisen IIIa, wurden in Kölbchen mit Bunsenventil gelöst. Bei IIIa wurde die Lösung in einem mit einem doppelt gebogenen Glasrohr, dessen freies Ende in eine Bicarbonatlösung tauchte, versehenen Kölbchen vorgenommen und entsprechend der in Kühling's Lehrbuch der Maassanalyse gegebenen Vorschrift nur schwach, d. h. nicht bis zum Sieden erhitzt. Es wurde zu allen Versuchen dieselbe Schwefelsäure und auch in gleichen Mengen benützt. Die Versuche wurden in zwei 4 Wochen auseinander liegenden Versuchsreihen (in der Tab. bez. I u. II) ausgeführt. Der Titer der Permanganatlösung, die vor dem Gebrauche nach acht-tägigem Stehen im Dunkeln durch Asbest filtrirt worden war, hatte sich in diesen 4 Wochen um 0,0009 seines Werthes geändert.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

100 cem Kaliumpermanganatlösung  
entsprechen Grammen:

Versuchsreihe	Temperatur ° C.	Oxal- säure I	berechnet als Eisen: 63,024:56,0	reducirt auf 20,0° C.	Mittel- werthe	Versuchsreihe I reducirt auf 20,0° C.	Versuchsreihe II
I	23,3	1,1110	0,9872	0,9879	0,9877	0,9868	
	23,4	1,1109	0,9871	0,9879			
	23,5	1,1107	0,9869	0,9877			
	23,2	1,1107	0,9869	0,9876			
	24,0	1,1105	0,9867	0,9876			
	23,8	1,1105	0,9867	0,9876			
	23,8	1,1104	0,9866	0,9875			
II	19,7	1,1110	0,9872	0,9871	0,9870	0,9870	
	19,7	1,1109	0,9871	0,9870			
	20,5	1,1107	0,9869	0,9870			
	20,6	1,1107	0,9869	0,9870			
		Oxal- säure II					
	19,7	1,1096	0,9859	0,9858	0,9856	0,9856	
	19,8	1,1090	0,9854	0,9854			
I	22,8	Eisen I 0,9934		0,9940	0,9941	0,9932	
	22,9	0,9935		0,9941			
	23,4	0,9933		0,9941			
	23,5	0,9931		0,9939			
	23,4	0,9933		0,9941			
	23,5	0,9933		0,9941			
	23,3	0,9935		0,9942			
II	19,7	0,9929		0,9928	0,9929	0,9929	
	20,7	0,9929		0,9930			
	20,7	0,9929		0,9930			

<sup>1)</sup> Nach Lunge-Böckmann's Techn. Untersuchungsmethoden I, 101: „Chem. Unters. d. Heilquellen von Passugg, Zürich 1898“.

<sup>2)</sup> Dies Resultat ist, wie wir nach Fertigstellung dieser Arbeit aus einem Referat dieser Zeitschr. (Jahrg. 1901, S. 1030) ersahen, auch durch die Untersuchungen von Wagner und Friedrich bestätigt worden.