

setzen, so hatte Herr Prof. Schkateloff die Freundlichkeit, mir brieflich in Kürze darüber zu berichten. Demnach wäre dem obigen Referat etwa Folgendes anzufügen.

Die Harze aller gewöhnlichen Coniferen, als *Pinus maritima*, *P. sylvestris*, *P. laricio*, *P. cembra*, *P. strobus*, *Abies excelsa* und wahrscheinlich auch *P. australis* und *P. palustris*, sowie alle Harze des Handels, als französischer Terpentin (Galipot), amerikanischer, deutscher, russischer Terpentin bestehen im frischen Zustand in der Hauptsache aus Sylvinsäureanhydrid, welch letzteres in drei verschiedenen isomeren Modificationen auftreten kann. Die erste (Schmelzp.  $143^{\circ}$ , s. o.), aus einem Krystallmehl oder aus Krusten, unter dem Mikroskop aus Lamellen bestehend, findet sich in den meisten Harzen, sowie in den hellen Colophoniumsorten. Die zweite (Schmelzp.  $159-160^{\circ}$ , s. o.) krystallisiert besonders leicht in Gegenwart von Mineralsäuren. Sie wurde im Harz von *Pinus cembra* aufgefunden. Die dritte Modification entsteht aus der ersten durch Destillation. Sie schmilzt noch höher als die zweite, krystallisiert in sechseckigen Prismen mit zugespitzten Enden und ist optisch inactiv oder unter gewissen Bedingungen rechtsdrehend. Diese Säure hatten wahrscheinlich Laurent<sup>11)</sup>, Kelbe<sup>12)</sup> und Valente<sup>13)</sup> in Händen.

Alle drei Säuren lassen sich wegen ihrer grossen Oxydationsfähigkeit nur in gut verschlossenen Gefässen oder noch besser in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. Durch die Sauerstoffaufnahme nehmen sie an Gewicht zu und färben sich gelb, während sie ursprünglich farblos waren. Beim Schmelzen blähen sie sich stark auf und verlieren Wasser, zuletzt hinterbleibt ein tiefgelbes, leicht schmelzbares Colophonium. Alle gelben Harze, z. B. Galipot, und alle dunklen Colophoniumsorten enthalten mehr oder weniger von jener oxydirten Säure, welche Schkateloff Pininsäure nennt, nach Unverdorben, der den nicht krystallisirbaren Antheil des Colophoniums so bezeichnete.

Schk. meint, dass alle bis jetzt publicirten Analysenzahlen mit seinen Formeln:  $C_{20}H_{30}O_3$  für die Sylvinsäure und  $C_{40}H_{58}O_5$  für deren Anhydrid übereinstimmen, u. A. auch die von mir gefundenen Moleculargewichte 313,5 und 313,9 (berechnet für  $C_{18}H_{30}O_3$  318, für  $C_{18}H_{30}O_2$  302), sowie die Säurezahlen 181,6 und 182,6 (berechnet für  $C_{40}H_{58}O_5$  181,2, für  $C_{20}H_{30}O_3$  185,4). Hierzu muss ich bemerken, dass die Substanzen, auf welche

sich die obigen vier Zahlen bezogen, noch nicht rein waren, sondern Autoxydationsproducte enthielten. Letzteres war meiner Ansicht nach auch bei dem gesammten Analysenmaterial Schk.'s der Fall. Beispielsweise stellte er die sämmtlichen Salze und den Äthylester aus dem Natronsalz dar und letzteres erhielt er durch Kochen der alkoholischen Sylvinsäurelösung mit Soda. Hierbei ist aber nach meinen Erfahrungen eine Oxydation absolut unvermeidlich. Für die Jodzahl seiner Säure fand Schk. Werthe von 154,4 bis 160 und schliesst daraus auf:  $C_{40}H_{58}O_5 + 8J$ , was mit meiner Annahme von zwei Doppelbindungen in dem Molecül  $C_{20}H_{30}O_2$  übereinstimmt. Moleculargewichtsbestimmungen hat Schk. nicht ausgeführt. Er glaubt indessen, seine Resultate dem Befund Mach's (Moleculargewicht 301) durch die Annahme anpassen zu können, dass dem unvollständigen Anhydrid  $C_{40}H_{58}O_5$  vielleicht die Formel  $C_{20}H_{30}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (Moleculargewicht 309) zkomme. Diese Annahme erscheint mir doch ziemlich gezwungen und bestärkt mich in der Überzeugung, dass auch Schk. in Wirklichkeit nur Säuren von der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  in Händen hatte.

Andererseits erscheint mir die Ansicht Schk.'s, dass alle in den gewöhnlichen Fichtenharzen vorkommenden Säuren Isomere der Sylvinsäure sind, sehr plausibel. Die Frage, ob die aus Colophonium erhaltene krystallisirte Säure nicht ein Gemisch verschiedener Isomeren ist, habe ich ja offen gelassen, weil einerseits nach Baeyer Säuren, welche Carboxylgruppen an theilweise hydrirten Benzolkernen enthalten, sehr stark zu molecularen Umlagerungen neigen und weil in zweiter Linie die Schmelzpunktangaben so ausserordentlich schwanken. Ferner scheint mir für die obige Annahme der Umstand zu sprechen, dass Vesterberg durch Behandlung der Dextropimarsäure mit Salzsäure eine Säure erhielt, welche „vielleicht“ Sylvinsäure ist, sowie dass Ducommun im Stammharz von *Pinus sylvestris* Pimarsäure, im Wurzelharz derselben Pflanze dagegen Abietinsäure fand. Dass die Anzahl der Isomeren nur drei betragen soll, erscheint mir allerdings zweifelhaft. Versuche in dieser Richtung bieten auch aus dem Grund Interesse, weil sie hoffen lassen, den Übergang von der Sylvinsäure zum Terpentinöl zu finden. Indessen liegen derartige Versuche von meinem Arbeitsgebiet zu weit ab und muss ich sie daher Berufeneren überlassen.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 9. Januar 1902. (Gemeinschaftlich mit der Section

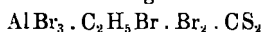
der Chemie des XI. Congresses russischer Naturforscher und Ärzte.)  
M. Konowaloff berichtet in N. Wassilieff's

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. 72, 399: Pyromarsäure, erhalten durch Vacuumdestillation aus der Pimarsäure und gleich zusammengesetzt wie diese, also  $C_{20}H_{30}O_2$ . Auch Cailliot hatte eine Pyromarsäure in Händen, welche nach Vesterberg ein Gemisch von Dextro- und Lävopimarsäure war, also ebenfalls  $C_{20}H_{30}O_2$ .

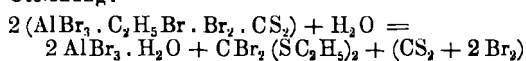
<sup>12)</sup> Ber. 1880, 888: Abietinsäure, dargestellt aus Harzöl, Formel  $C_{44}H_{64}O_5$ , Schmelzp.  $165^{\circ}$ , beides in Übereinstimmung mit Maly.

<sup>13)</sup> Ber. Ref. 1885, 190: Sylvinsäure aus Colophonium und wässrigem Alkohol, Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ , Schmelzp.  $146-148^{\circ}$ . Schon Valente gab an, dass die Maly'sche Säure  $C_{44}H_{64}O_5$  nicht existire.

Namen über die Wirkung von Kupfernitrat auf Benzol. Die Reaction verläuft bei 170° bis 190° in 12—18 Stunden; es entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure, eine Säure der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  (Schm. 98—100°), deren Eigenschaften studirt wurden, deren Structur aber noch nicht festgestellt ist, und noch andere stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanzen, die noch nicht näher untersucht wurden. Derselbe Forscher macht in W. Plotnikoff's Namen Mittheilung über die Verbindung

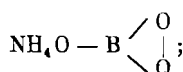


(Schmp. 69—71°), die durch Wasser nach der Gleichung:

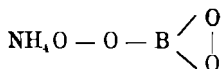


zersetzt wird. — Weiter spricht M. Konowaloff über die Reaction von Grignard; der Verf. bemerkt, dass man bei der Synthese der tertiären Alkohole mit Hilfe der organischen Magnesiumverbindungen für Trockenheit der Substanzen und möglichst niedrige Temperatur Sorge tragen muss. — Derselbe Forscher berichtet weiter über Synthesen in der Terpenreihe mit Hilfe von Haloidverbindungen; es wurde aus Chlorpinen und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Phenylidihydropinen (Sied. 286—291°) dargestellt.

G. Petrenko berichtet über überborsaures Ammonium



das Ammonium kann in dem Salze durch Ammoniumsuperoxyd substituiert werden, wobei die Verbindung



entsteht. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden  $B(OH)_3$ , Ammoniak und 11 Proc. Wasserstoffsuperoxydlösung im Überschusse genommen. Mit Hilfe einer concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung wurden auch Salze der Überphosphorsäure dargestellt ( $NH_4PO_5$ ,  $Na_3PO_5$ ,  $Na_3PO_6$ ).

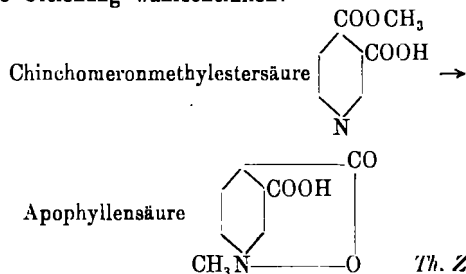
In N. Orloff's Namen wird über die grüne oder blaue Modification des Schwefels berichtet; nach dem Verf. ist die Modification ozonartig ( $S_3$ ) und kann ebenfalls sehr schwer in reinem Zustande isolirt werden. Der Verf. bekam sie nur als Beimischung zu gewöhnlichem Schwefel bei einigen Reactionen, die nicht bis zu Ende gehen — z. B. beim Erwärmen von Schwefelwasserstoffwasser in Einschmelzröhren. — In A. Lidoff's Namen wird über eine Methode zur Wägungsanalyse des gasförmigen Stickstoffs berichtet.

Sk.

**Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 9. Januar 1902.**

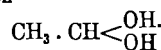
Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Laboratorium der deutschen Prager Universität ausgeführte Arbeit von A. Kirpal: Über die Umlagerung von Cinchomerommethylestersäure in Apophyllensäure und die Structur beider. Cinchomerommethylestersäure wurde durch den Hoffmann'schen Abbau in Amidonikotinsäure übergeführt, die durch Kohlensäureabspaltung  $\gamma$ -

Amidopyridin ergab. Es ist somit in der Estersäure die in  $\gamma$ -Stellung befindliche Carboxylgruppe esterificirt gewesen. Erhitzt man diese Estersäure längere Zeit auf 154°, so entsteht durch Umlagerung Apophyllensäure. Diese Umwandlung macht die Gleichung wahrscheinlich:



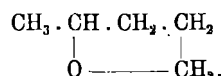
**Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 14. Januar 1902.**

Vortrag des Hofrath Prof. Ad. Lieben: Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole. Nach der Angabe Beilstein's bilden sich aus den Glycolen durch wasserentziehende Agentien Aldehyde und Ketone, eine eigenthümliche Reaction, da man Oxydbildung erwarten sollte. Doch trifft diese Bemerkung nur für 1,2-Diole zu, d. s. Glycole, deren Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen. So entsteht aus Äthylenglycol Acetaldehyd. Der Vortragende sucht diese Reaction durch folgende Annahme zu erklären.  $CH_2OH-CH_2OH$  spaltet zunächst Wasser ab, das sich wieder sofort anlagert unter Bildung von



Diese Verbindung, in der zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom stehen, spaltet natürlich Wasser ab, was auch von grosser Wärmeentwicklung begleitet sein muss. Nach dieser Erklärung muss sich, wie es auch thatsächlich geschieht, aus Methyläthylenglycol Propionaldehyd und Aceton bilden, während z. B. aus dem Glycol ( $CH_3$ )<sub>2</sub>COH .  $CH_2OH$  nur Isobutyraldehyd entstehen kann. So können sich manchmal nur Aldehyde, manchmal nur Ketone, manchmal aber auch beide gleichzeitig bilden und zwar entstehen dann Aldehyd und Keton in gleicher Menge.

Über die 1,4- und 1,5-Diole war nur wenig bekannt. Fröbe und Hochstetter, die auf Veranlassung des Vortragenden verdünnte Säuren auf sie einwirken liessen, fanden, dass sich hierbei ringförmige Oxyde bilden. Der Vortragende ist der Ansicht, dass aus dem Glycol  $CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  zunächst ein ungesättigter Alkohol  $CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  entstehe und sich dann die Hydroxylgruppe an die doppelte Bindung anlagere unter Bildung des Oxyds



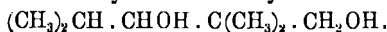
So sei auch die Lactonbildung aufzufassen.

Die Einwirkung von Säuren auf 1,3-Diole, über die nichts in der Litteratur vorlag, wurde durch mehrere Jahre im Lieben'schen Laboratorium untersucht. Diese Glycole verhalten sich im Allgemeinen verschieden, nur die ähnlich

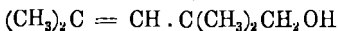
gebauten zeigen analoges Verhalten wie z. B.  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,  
 aus Propion- und Acetaldehyd erhalten, und  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$   
 aus Propion- und Benzaldehyd. In beiden Fällen  
 entstehen Aldehyde, was den Gedanken nahe legt,  
 dass z. B. in

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$   
 eine Wanderung der Hydroxylgruppe stattfindet;  
 es entsteht das 1,2-Diol

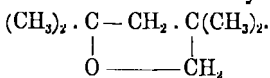
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,  
 woraus sich ja nach dem früheren nur Methyl-  
 äthylacetaldehyd bilden kann. Doch ist manch-  
 mal diese Wanderung der Hydroxylgruppe unmög-  
 lich, so beim Glycol des Isobutyraldols:



Da spaltet sich Wasser ab, es bildet sich

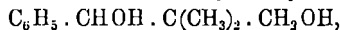


und daraus nach Früherem das Oxyd:

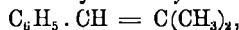


Immer treten auch bei den früher erwähnten  
 1,3-Diolen, mit Ausnahme derer, die eine aroma-

tische Gruppe besitzen, Oxyde von doppelter  
 Molecularformel auf, geradezu ein Characteristicum  
 dieser Glycole, da die 1,2-, 1,4- und 1,5-Diole  
 solche Doppeloxyde nie bilden. Der Vortragende  
 erwähnt noch zwei bemerkenswerthe Fälle: Beim  
 Glycol aus Benz- und Isobutyraldehyd



bei dem ja diese Art der Wasserabspaltung nicht  
 eintreten kann, wird Formaldehyd abgespalten, es  
 bildet sich ein methylieres Styrol



der Formaldehyd lagert sich an ein zweites Mo-  
 lecül Glycol an unter Bildung eines Acetals.  
 Ferner gibt das Glycol aus Isobuty- und Form-  
 aldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  eine merkwürdige  
 Reaction. Neben dem Doppeloxyd bildet sich  
 Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd, wobei  
 wohl als Zwischenproduct das Glycol



entsteht, das dann diese beiden Producte liefern  
 müsste. Der Vortragende hofft, dass diese Unter-  
 suchungen dazu führen werden, ähnliche, aber bis  
 jetzt ganz unaufgeklärte Reactionen, wie die Ent-  
 stehung der Lävulinsäure aus Zucker, aufzuklären.

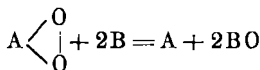
Th. Z.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

C. Engler und L. Wöhler. Pseudokatalytische  
 Sauerstoffübertragung. (Zeitschr. anorgan.  
 Chem. 29, 1.)

Eine Reihe von bisher als katalytisch bezeichneten  
 Autoxydationen ist von Engler und seinen Mit-  
 arbeitern in der Weise aufgeklärt worden, dass  
 bei diesen Oxydationen Sauerstoffmoleküle ange-  
 lagert werden, deren Sauerstoffgehalt zur Hälfte  
 wieder abgegeben wird, und zwar entweder an  
 dritte Körper, Acceptoren, oder an die Ueberträger  
 selbst, wobei entweder innere Oxydation eintritt,  
 oder der abgegebene Sauerstoff auf bisher nicht  
 in Reaction getretene Moleküle des Autoxydators  
 wirkt. Nun kann aber ein besonderer Fall ein-  
 treten, wenn das Oxyd des Autoxydators (das also  
 bereits die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs  
 abgegeben hat) von dem Acceptor weiter reducirt  
 wird, der Bruttoverlauf der Reaction sich also so  
 darstellt, dass der ganze aufgenommene Sauerstoff  
 übertragen wird, ein Vorgang, den Verf. durch  
 das Schema



ausdrücken. Die hierbei in Betracht kommenden  
 Sauerstoffüberträger lassen sich in 3 Gruppen ein-  
 theilen:

1. Edelmetalle und Halbedelmetalle,
2. Oxyde und Salze von Elementen leichtwechseln-  
 der Valenz,
3. Oxydationsfermente des thierischen und pflan-  
 zlichen Organismus.

Der bekannteste Sauerstoffüberträger der ersten  
 Gruppe ist das Platin, dessen Wirkung bisher meist

als katalytische bezeichnet wurde, von den Verf.  
 aber durch intermediäre Bildung von Platinperoxyd  
 erklärt wird.

Dieses Platinperoxyd liegt nach Verf. vorzugs-  
 weise im Platinmohr vor, welcher aus gewöhnlichem,  
 fein vertheiltem Platin durch Sauerstoffaufnahme  
 entsteht. Die Oxydnatur dieses Productes geht  
 daraus hervor, dass der Sauerstoffgehalt desselben  
 beim Erhitzen auf geringere Temperaturen nicht  
 entweicht, die Sauerstoffabgabe vielmehr erst bei  
 350° beginnt und erst bei Rothgluth vollständig  
 wird, dass Platinmohr saure Jodkaliumlösung sehr  
 stark bläut und von Salzsäure theilweis gelöst wird.  
 Direct oder im Wasserstoffstrom stark geglüht,  
 sowie mit Salzsäure behandelter Platinmohr (aus  
 dem das wirksame Platinoxyd durch die Salzsäure  
 herausgelöst worden ist) reagirt auf Jodkalium  
 nicht mehr, zeigt aber auch nicht mehr die  
 sogenannten katalytischen Wirkungen des Platins,  
 bringt Knallgas nicht mehr zur Explosion und  
 zersetzt auch das Wasserstoffsuperoxyd nur wenig.

Der durch Behandeln mit Salzsäure unwirk-  
 sam gemachte Platinmohr oxydirt sich an der  
 Luft, besonders leicht beim Erhitzen auf dem  
 Wasserbade, ja sogar unter Wasser im Sauerstoff-  
 strome, und erlangt dadurch seine sauerstoffüber-  
 tragenden Eigenschaften wieder. Dagegen ist ge-  
 glühter Platinmohr, der in der Rothgluth compact  
 metallisch wird, völlig inactiv und wird erst nach  
 dem Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 200–300°  
 wieder wirksam. Ein sehr actives Präparat lässt  
 sich auch auf chemischem Wege aus vorher un-  
 wirksam gemachtem Platinmohr erhalten, indem  
 man denselben 2–3mal mit Salpetersäure 1,52  
 abdampft. — Als weitere Beweise für die Oxyd-  
 natur des wirksamen Platinmohrs führen Verf. an,