

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. cnebra*, *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°, s. o.), aus einem Kry stallmehl oder aus Krusten, unter dem Mikroskop ans Lamellen bestehend, findet sich in den meisten Harzen, sowie in den hellen Colophoniumsorten. Die zweite (Schmelzp. 159—160°, s. o.) krystallisiert besonders leicht in Gegenwart von Mineralsäuren. Sie wurde im Harz von *Pinus cnebra* 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 inaktiv oder unter gewissen Bedingungen rechtsdrehend. Diese Säure hatten wahrscheinlich Laurent¹¹⁾, Kelbe¹²⁾ und Valente¹³⁾ 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 Anteil 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 Molekulargewichte 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 Autoxydationsprodukte enthielten. Letzteres war meiner Ansicht nach auch bei dem gesammelten 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 Molekül $C_{20}H_{30}O_3$, übereinstimmt. Molekulargewichtsbestimmungen hat Schk. nicht ausgeführt. Er glaubt indessen, seine Resultate dem Befund Mach's (Molekulargewicht 301) durch die Annahme anpassen zu können, dass dem unvollständigen Anhydrid $C_{40}H_{58}O_5$ vielleicht die Formel $C_{20}H_{30}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (Molekulargewicht 309) zukomme. 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 erhältliche krystallisierte 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 molekularen 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

¹¹⁾ 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 $C_{20}H_{30}O_2$.

¹²⁾ Ber. 1880, 888: Abietinsäure, dargestellt aus Harzöl, Formel $C_{44}H_{64}O_5$, Schmelzp. 165°, beides in Übereinstimmung mit Maly.

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

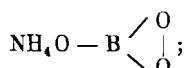
Namen über die Wirkung von Kupfernitrat auf Benzol. Die Reaction verläuft bei 170° bis 190° in 12—18 Stunden; es entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure, eine Säure der Reihe $C_n H_{2n-2}$ (Schm. 98—100°), deren Eigenschaften studirt wurden, deren Structur aber noch nicht festgestellt ist, und noch andere stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanzen, die noch nicht näher untersucht wurden. Derselbe Forscher macht in W. Plotnikoff's Namen Mittheilung über die Verbindung $AlBr_3 \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2 \cdot CS_2$

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

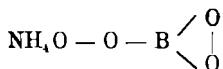
$$2(AlBr_3 \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2 \cdot CS_2) + H_2O = 2AlBr_3 \cdot H_2O + CBr_2(S_2C_2H_5)_2 + (CS_2 + 2Br_2)$$

zersetzt wird. — Weiter spricht M. Konowaloff über die Reaction von Grignard; der Verf. bemerkt, dass man bei der Synthese der tertiären Alkohole mit Hülfe der organischen Magnesiumverbindungen für Trockenheit der Substanzen und möglichst niedrige Temperatur Sorge tragen muss. — Derselbe Forscher berichtet weiter über Synthesen in der Terpenreihe mit Hülfe 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 Hülfe einer concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung wurden auch Salze der Überphosphorsäure dargestellt (NH_4PO_5 , Na_3PO_5 , Na_3PO_6).

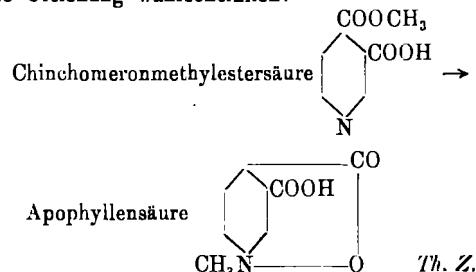
In N. Orloff's Namen wird über die grüne oder blonde Modification des Schwefels berichtet; nach dem Verf. ist die Modification ozonartig (S_3) und kann ebenfalls sehr schwer in reinem Zustande isolirt werden. Der Verf. bekam sie nur als Beimischung zu gewöhnlichem Schwefel bei einigen Reactionen, die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

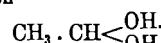
Prof. G. Goldschmidt überendet eine im Laboratorium der dentachen Prager Universität ausgeführte Arbeit von A. Kirpal: Über die Umlagerung von Cinchomeronmethylester-säure in Apophyllensäure und die Structur beider. Cinchomeronmethylester-säure wurde durch den Hoffmann'schen Abbau in Amidonikotinsäure übergeführt, die durch Kohlensäureabspaltung γ-

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



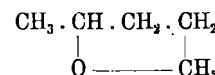
Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 14. Januar 1902.

Vortrag des Hofrath Prof. Ad. Lieben: Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole. Nach der Angabe Beilstein's bilden sich aus den Glycoolen durch wasserentziehende Agentien Aldehyde und Ketone, eine eigenthümliche Reaction, da man Oxybildung 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 tatsächlich geschieht, aus Methyläthylenglycol Propionaldehyd und Aceton bilden, während z. B. aus dem Glycol $(CH_3)_2COH \cdot CH_2OH$ 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 $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ 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



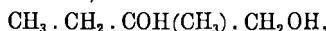
So sei auch die Lactonbildung aufzufassen.

Die Einwirkung von Säuren auf 1,3-Diole, über die nichts in der Literatur 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



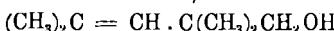
eine Wanderung der Hydroxylgruppe stattfindet; es entsteht das 1,2-Diol



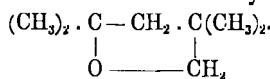
woraus sich ja nach dem früheren nur Methyläthylacetraldehyd bilden kann. Doch ist manchmal diese Wanderung der Hydroxylgruppe unmöglich, so beim Glycol des Isobutyraldols:



Da spaltet sich Wasser ab, es bildet sich

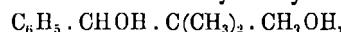


und daraus nach Früherem das Oxyd:

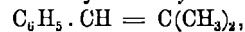


Immer treten auch bei den früher erwähnten 1,3-Diolen, mit Ausnahme derer, die eine aroma-

tische Gruppe besitzen, Oxyde von doppelter Molecularformel auf, geradezu ein Charakteristicum dieser Glycole, da die 1,2-, 1,4- und 1,5-Diole solche Doppeloxide 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 methylirtes Styrol



der Formaldehyd lagert sich an ein zweites Molecul Glycol an unter Bildung eines Acetals. Ferner gibt das Glycol aus Isobutyraldehyd ($\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) 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 Untersuchungen dazu führen werden, ähnliche, aber bis jetzt ganz unaufgeklärte Reactionen, wie die Entstehung der Lävulinsäure aus Zucker, aufzuklären.

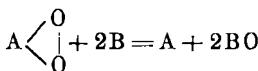
Th. Z.

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 Mitarbeitern in der Weise aufgeklärt worden, dass bei diesen Oxydationen Sauerstoffmoleküle angelagert 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 eintreten, 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 eintheilen:

1. Edelmetalle und Halbedelmetalle,
2. Oxyde und Salze von Elementen leichtwechselnder Valenz,
3. Oxydationsfermente des thierischen und pflanzlichen 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. vorzugsweise 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 geglühter, sowie mit Salzsäure behandelter Platinmohr (aus dem das wirksame Platinperoxyd 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 unwirksam gemachte Platinmohr oxydiert sich an der Luft, besonders leicht beim Erhitzen auf dem Wasserbade, ja sogar unter Wasser im Wasserstoffstrom, und erlangt dadurch seine sauerstoffübertragenden Eigenschaften wieder. Dagegen ist geblühter Platinmohr, der in der Rothgluth compact metallisch wird, völlig inaktiv und wird erst nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf $200-300^\circ$ wieder wirksam. Ein sehr actives Präparat lässt sich auch auf chemischem Wege aus vorher unwirksam gemachtem Platinmohr erhalten, indem man denselben 2-3 mal mit Salpetersäure 1,52 abdampft. — Als weitere Beweise für die Oxydnatur des wirksamen Platins führen Verf. an,