

ihm angeführten Zahlen lassen sich viel leichter aus der Dimensionierung der Apparate, der Betriebsführung, Kühlung usw. ableiten. Jedenfalls hängen sie mit der Stellung des Ventilators in keiner Weise zusammen.

## Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

(Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

Von Dr. PAUL LEVY.

(Eingeg. d. 21./8. 1905.)

Für die Abiätinsäure, welche bekanntlich den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildet und sich aus diesem nach verschiedenen Methoden darstellen läßt, führt die neuere Literatur — sowohl Lehrbücher als auch Zeitschriften — fast ausschließlich die von Mach<sup>1)</sup> aufgestellte Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  an. Dieselbe ist aber trotz der Bestätigung, die sie durch die Arbeiten von Tschirch und Studer<sup>2)</sup> und Easterfield und Bagley<sup>3)</sup> gefunden hat, falsch und muß, wie aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht, notwendigerweise durch die alte Trommsdorfsche<sup>4)</sup> Formel  $C_{40}H_{80}O_4$  in der einfacheren Form  $C_{20}H_{30}O_2$  ersetzt werden.

Für diese Formulierung ist übrigens schon Fahrion<sup>5)</sup> lebhaft eingetreten, indem er nachwies, daß die von Mach zu seinen Untersuchungen benutzte Abiätinsäure infolge ihrer leichten Autoxydation nicht rein war und bereits Sauerstoff aufgenommen hatte, und so bei der Analyse einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergab. Beiläufig sei bemerkt, daß Mach als Mittel aus 11 Verbrennungen für C 78,87 und für H 9,84 findet, welche Zahlen mit den für  $C_{19}H_{28}O_2$  berechneten C=79,16 und H=9,73 nicht sonderlich gut übereinstimmen. Gibt man sogar zu, daß durch Machs Analysen der Beweis für die Richtigkeit seiner Formel erbracht sei, so dürfen hingegen die sich aus seinen zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen ergebenden Zahlen nicht als Stütze herangezogen werden, da er als Mittelwert 301 erhält, während sich für  $C_{19}H_{28}O_2$  288 und für  $C_{20}H_{30}O_2$  302 berechnet. Es waren also lediglich die Analysenresultate, welche ihn zur Aufstellung einer neuen Abiätinsäureformel veranlaßten.

Tschirch und Studer<sup>2)</sup>, die unsere Kenntnis der Abiätinsäure durch den Nachweis von der Existenz dreier isomerer Säuren im amerikanischen Kolophonium erweiterten, bekennen sich zu der Machschen Formel hauptsächlich auf Grund ihrer Verbrennungszahlen. Da diese aber nicht gut stimmen, so wird man auch hier leicht zu der Annahme verleitet, daß zu der Untersuchung bereits oxydierte Säure vorgelegen hat, und dies umso mehr,

wenn man sich die Tschirch'sche Methode zur Darstellung der Kolophonsäuren, welche im sukzessiven Ausschütteln einer ätherischen Harzlösung mit wässrigem Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat und Kalihydrat besteht, vergegenwärtigt. Übrigens darf nicht unerwähnt bleiben, daß Tschirch<sup>6)</sup> an anderer Stelle ausdrücklich bemerkt, daß die Abiätinsäure möglicherweise der Pimarsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  nicht homolog, sondern isomer sei.

Easterfield und Bagley gründen ihre Ansicht über die Zusammensetzung der Abiätinsäure ausschließlich auf ihre Analysenresultate, denen aber wegen der nur unbedeutenden Unterschiede in den für die Formeln  $C_{20}H_{30}O_2$  und  $C_{19}H_{28}O_2$  berechneten Zahlen kaum ein Wert beizumessen ist. Es berechnet sich für  $C_{20}H_{30}O_2$  C=79,47, H=9,94 und für  $C_{19}H_{28}O_2$  C=79,16, H=9,73.

Recht bemerkenswert hingegen ist die übrigens neue Methode, welche diese Forscher zur Darstellung ihrer Abiätinsäure benutzten. Sie fanden nämlich, daß, entgegen den Angaben von Bisschoff und Nastvogel<sup>7)</sup>, die bei der Destillation von Kolophonium im Vakuum übergehende Hauptfraktion statt des erwarteten Isosylinsäureanhydrids  $C_{40}H_{80}O_3$  amorphe Abiätinsäure war. Von diesem Destillat, welches durch wiederholte Rektifikation unter vermindertem Druck wie auch durch nochmaliges Kristallisieren aus Alkohol gereinigt worden war, wurden die eben erwähnten Analysen ausgeführt.

Die Beobachtung von Easterfield und Bagley, welche als bequeme Methode zur Darstellung von Abiätinsäure sehr empfohlen werden kann, ist gleichfalls von mir — vor etwa 4 Jahren — gemacht, durch äußere Umstände aber nicht früher veröffentlicht worden. Meine diesbezüglichen Erfahrungen seien daher hier in etwas ausführlicherer Weise wiedergegeben.

Ca. 500 g Kolophonium<sup>8)</sup> wurden aus einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei gutem Vakuum destilliert. Nach einem unbedeutenden Vorlauf — aus Wasser, niederen Fettsäuren, Pinen, Dipenten usw. bestehend — erhielt ich eine hellgelb gefärbte, ziemlich zähflüssige Fraktion, aus der sich nach wiederholter Destillation ein konstant siedender indifferenten Körper erhalten ließ, auf den ich später nochmals zurückkommen werde. Bei 255—258° unter 13 mm, bzw. 248—250 unter 9,5 mm ging alsdann die in der Regel 75% vom Gewichte des Rohproduktes betragende Hauptfraktion über. Sie stellt äußerlich eine schwach gelbliche, amorphe, mitunter auch von Kristallen durch-

<sup>6)</sup> Ar. d. Pharmacie **241**, 588 (1903).

<sup>7)</sup> Berl. Berichte **23**, 1919 (1890).

<sup>8)</sup> Das von mir für die vorliegende Arbeit benutzte Kolophonium war teils gewöhnliches Handelsprodukt unbekannter Herkunft, teils amerikanisches Harz von der Firma Trainé & Hauff in Wiesbaden, teils Harz von Pinus palustris, welches letzteres ich durch Herrn Dr. Herbig, dem ich nochmals für seine Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle bestens danke, erhielt. Aus allen drei Sorten vermochte ich nur Abiätinsäure, welche übrigens keine bemerkenswerten Unterschiede zeigte, zu isolieren.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte **14**, 186 (1893); **15**, 627 (1894).

<sup>2)</sup> Ar. d. Pharmacie **241**, 495 (1903).

<sup>3)</sup> J. chem. soc. **85**, 1238 (1904).

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. **13**, 169 (1835).

<sup>5)</sup> Diese Z. **14**, 1197 (1901); **17**, 239 (1904).

setzte Masse dar, welche sich durch ihr großes Kristallisationsvermögen auszeichnet.

Versetzt man das glasartige Destillat mit Methylalkohol, so treten schon nach kurzer Zeit an Stelle der fast durchsichtigen Harzmasse dicke, glänzende Kristallkrusten, deren Schmelzpunkt bei 165° lag. Nach mehrmaligem Umkristallisieren — am besten eignet sich gewöhnlicher Methylalkohol — erhöht sich der Schmelzpunkt auf 182°. Ein Weichwerden der Substanz konnte ich jedoch bereits bei 178° beobachten. Beim Abkühlen erstarrt die Masse im Haarröhrchen kristallinisch und bleibt nicht durchsichtig harzartig; eine Erscheinung, welche Vesterberg<sup>9)</sup> bei der d-Pimarsäure,  $C_{20}H_{30}O_2$ , gleichfalls beobachtet hat, und welche er auf die Reinheit der betreffenden Harzverbindung zurückführt.

1.	0,2128 g	Sbstz. lief.	0,1863 g	H <sub>2</sub> O u.	0,6206 g	CO <sub>2</sub>
2.	0,1564 g	„	0,1402 g	„	0,4543 g	„
3.	0,2196 g	„	0,2023 g	„	0,6389 g	„
4.	0,3419 g	„	0,2983 g	„	0,9927 g	„
5.	0,3695 g	„	0,3254 g	„	1,0757 g	„
6.	0,4336 g	„	0,3793 g	„	1,2615 g	„

Berechnet für	$C_{19}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{30}O_2$
C	79,16	79,47
H	9,73	9,93

Gefunden :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	79,54	79,22	79,35	79,19	79,40	79,35
H	9,73	9,96	10,24	9,69	9,79	9,72

Vorstehende Analysen<sup>10)</sup> liegen für die beiden Formeln  $C_{19}H_{28}O_2$  und  $C_{20}H_{30}O_2$  innerhalb der gültigen Fehlergrenzen, und es dürfte daher recht gewagt sein, wenn ich mich ausschließlich auf Grund der erhaltenen Zahlen definitiv für eine Formel entscheiden würde. Es war vielmehr mein Bestreben, Derivate der Abiätinsäure herzustellen, bei welchen der Unterschied in den berechneten Zahlen ein beträchtlicherer war.

Nach der Beckmannschen Siedemethode — Äthylalkohol diente als Lösungsmittel — wurden als Molekulargewicht gefunden 314, 301, 305 und 291, berechnet für  $C_{19}H_{28}O_2$  288 und für  $C_{20}H_{30}O_2$  302.

Zwei Titrationen ergaben auf eine einbasische Säure  $C_{20}H_{30}O_2$  berechnete stimmende Zahlen 0,4509 g Substanz erforderten zur Sättigung 1,68 ccm KOH, berechnet 1,70 ccm KOH, und 0,5493 g Substanz erforderten zur Sättigung 2,08 ccm KOH, berechnet 2,07 ccm KOH. (1 ccm methylalkoh. KOH entsprach 0,0493 g KOH.)

Wurden die vereinigten methylalkoholischen Kaliumabiätinatlösungen durch teilweises Abdestillieren des Lösungsmittels eingeeengt, so schied sich bei einer gewissen Konzentration das Kaliumsalz in Form einer halbfesten Masse — ähnlich den Schmierseifen — ab. Dasselbe zeigte durch dieses Verhalten einen auffallenden Unterschied gegenüber der Natriumverbindung, welche unter gleichen Bedingungen kristallinisch in Nadelchen ausfällt.

<sup>9)</sup> Berl. Berichte **19**, 2168 (1886).

<sup>10)</sup> Analysen 4, 5 und 6 wurden von Herrn cand. chem. Burkheiser ausgeführt, und sage ich ihm für seine Liebenswürdigkeit auch nochmals an dieser Stelle meinen besten Dank.

Wie bereits erwähnt, ist die Abiätinsäure in Methylalkohol löslich und wird aus der Lösung in prachtvollen, meßbaren Kristallen erhalten. Leicht löslich ist sie in Äther und Benzol, schwerer in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser. Sie ist eine schwache Säure, da schon Kohlensäure ihre wässrige Natriumsalzlösung zu zersetzen vermag.

Von den dargestellten Derivaten der Abiätinsäure sei in erster Linie die Natriumverbindung  $C_{20}H_{29}O_2Na$  genannt. Dieselbe entsteht beim Versetzen der alkoholischen Säurelösung mit der berechneten Menge Natrium in Form von Natrium-methylat oder -äthylat. Das in feinen weißen Nadeln auskristallisierende Reaktionsprodukt ist in Alkohol und ebenfalls in wenig Wasser löslich. Gibt man zu der farblosen wässrigen Lösung mehr Wasser, so tritt hydrolytische Spaltung ein. In Äther ist Natriumabiätinat sehr schwer löslich.

1.	0,1846 g	Substanz lieferten	0,0391 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2.	0,5737 g	„	0,1225 g	„
3.	0,4942 g	„	0,1047 g	„

als Glührückstand mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht

Berechnet für	$C_{19}H_{27}O_2Na$	$C_{20}H_{29}O_2Na$	Gefunden
			1. 2. 3.
Na	7,42	7,09	Na 6,86 6,92 6,86

Aus der wässrigen Natriumsalzlösung lassen sich durch Versetzen mit Chlorcalcium, Bleinitrat, Kupfersulfat, Silbernitratlösung usw. leicht die entsprechenden Metallverbindungen erhalten. Ohne Ausnahme sind sie in Äther und meist auch in Terpentinöl löslich. Auf Grund ihrer Ätherlöslichkeit kann man sie leicht in reinem Zustande gewinnen, da, wie bereits früher erwähnt wurde, das Natriumabiätinat in Äther unlöslich ist.

Das abiätinsäure Calcium zeigt die Eigentümlichkeit, zuerst von Äther aufgenommen zu werden und nach kurzer Zeit aus der ätherischen Lösung wieder auszufallen.

0,3024 g Substanz hinterließen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht als Glührückstand 0,062 g CaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für	$C_{38}H_{54}O_4Ca$	$C_{40}H_{58}O_4Ca$	Gefunden
Ca	6,51	6,23	Ca 6,03.

Das Silbersalz wird aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Alkohol als weißes, amorphes Pulver erhalten, welches sich, im Dunkeln aufbewahrt, beliebig lange unzersetzt erhält. Am Lichte wird es sowohl in festem Zustande, als auch in ätherischer Lösung schnell reduziert, wobei in letzterem Falle häufig die Bildung blanker Silberspiegel beobachtet wurde. Für die Analyse war es erforderlich, das Silbersalz zur Entfernung hartnäckig anhaftenden Alkohols kurze Zeit auf 70—80° zu erhitzen.

1.	0,2838 g	Sbstz. liefert.	0,1772 g	H <sub>2</sub> O u.	0,6079 g	CO <sub>2</sub>
2.	0,4641 g	„	0,1217 g	Ag	als Glührückst.	
3.	0,3834 g	„	0,1008 g	Ag	„	„
4.	0,2985 g	„	0,0787 g	Ag	„	„

Berechnet für

	$C_{19}H_{27}O_2Ag$	$C_{20}H_{29}O_2Ag$
C	57,72	58,68
H	6,84	7,09
Ag	27,34	26,40

Gefunden			
1.	2.	3.	4.
C 58,42			
H 6,94			
Ag	26,22	26,29	26,37

Aus Natrium wie auch aus Silberabiätinat entstehen durch Erhitzen mit Jodalkylen bei Gegenwart der entsprechenden Alkohole die zugehörigen Säureester, welche farb- und geruchlose, dicke Flüssigkeiten sind. Der Siedepunkt des Methyl-esters liegt bei 220—221° unter 13 mm und des Äthylesters bei 236—238° unter 17,5 mm.

Bei der Analyse des Methylabiätinats wurden folgende Zahlen erhalten.

1. 0,1908 g Sbstz. erg. 0,1713 g H <sub>2</sub> O u. 0,5572 g CO <sub>2</sub>	
2. 0,2096 g „ „ 0,1859 g „ „ 0,6095 g „	
3. 0,17765 g „ „ 0,1583 g „ „ 0,519 g „	

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.	2.	3.
C 79,47	79,75	C 79,65	79,31	79,68
H 9,94	10,13	H 9,98	9,86	9,90

Die Analyse des Abiätinsäureäthylesters lieferte folgende Zahlen:

1. 0,2100 g Sbstz. lief. 0,1887 g H <sub>2</sub> O u. 0,6155 g CO <sub>2</sub>	
2. 0,20105 g „ „ 0,1824 g „ „ 0,5911 g „	
3. 0,1925 g „ „ 0,1743 g „ „ 0,5638 g „	

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.	2.	3.
C 79,74	80,00	C 79,94	80,18	79,88
H 10,12	10,30	H 9,98	10,08	10,06

Das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Abiätinsäure entstehende Chlorid ist nicht in analysenreiner Form zu erhalten, da es schon bei der Destillation im Vakuum Zersetzung erleidet. Durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Salzsäure geht es in einen Kohlenwasserstoff über, der auf Grund seines Siedepunktes mit dem bei der Destillation von Kolophonium im Vakuum erhaltenen indifferenten Produkt identisch zu sein scheint. Die hierüber gemeinsam mit Herrn cand. chem. Steinschneider angestellten Versuche sind zurzeit noch nicht abgeschlossen und werden daher erst später veröffentlicht werden.

Aus dem nach Entfernung des Phosphoroxychlorids als Rückstand verbleibenden rohen Abiätinsäurechlorid lassen sich durch Einwirkung von Alkoholen bzw. Ammoniak die betreffenden Säureester und das Säureamid erhalten.

Als hauptsächliches Resultat der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß die Abiätinsäure zweifellos eine Säure ist, der die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> zukommt, und daß somit die Machsche Formel falsch ist.

Über die Konstitution der Abiätinsäure wird demnächst berichtet werden.

Jedoch sei hier bereits bemerkt, daß die von Tschirsch<sup>11)</sup>, Easterfield und Bagley<sup>12)</sup> und Endemann<sup>13)</sup> aufgestellten Kon-

stitutionsformeln der Abiätinsäure nicht richtig sein können, da sie sich sämtlich auf die als falsch erwiesene Machsche Formel C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> gründen.

Aachen, den 12. August 1905.

## Die elektrochemischen Industrien der Niagarafälle<sup>1)</sup>.

Nach FRANÇOIS A. J. FITZ-GERALD.

Der im Juliheft der Electrochemical and Metallurgical Industry erschienene Auszug von Fitz-Gerald auf der letzten Generalversammlung der Am. Chem. Society zu Buffalo gehaltenen Vortrages enthält eine ganze Anzahl von bisher unbekannt gebliebenen Tatsachen.

Aluminium. Diese Industrie ist an den Niagarafällen vor nunmehr 10 Jahren begründet und hat sich seitdem in so enormer Weise entwickelt, daß sich die Pittsburg Reduction Co. veranlaßt gesehen hat, zwei weitere große Etablissements zu Massena und Shawing an Falls zu errichten. Gegenwärtig wird in den Vereinigten Staaten von Amerika mehr Aluminium produziert als in der ganzen übrigen Welt zusammengerechnet. Die billige elektrische Kraft hat verschiedene Einzelheiten des Gewinnungsverfahrens erheblich beeinflußt. So bildet die Zubereitung der Rohmaterialien einen kostspieligen Teil der Produktion: Bauxit bedarf einer komplizierten sorgfältigen chemischen Behandlung, um störende Verunreinigungen, wie Eisen, Silicium usw. zu entfernen. C. M. Hall hat vorgeschlagen, einen elektrischen Ofen für die Reinigung des Bauxits zu verwenden, in welchem der Bauxit geschmolzen und Aluminium, zwecks Reduktion der Verunreinigungen, zugesetzt wird; letztere sinken auf den Boden des geschmolzenen Bades und lassen den Bauxit in reinem Zustande zurück.

Ebenso hat die an den Fällen verfügbare billige Kraft die Herstellung der Kohlelektroden, welche einen anderen bedeutenden Ausgabeposten ausmachen, beeinflußt. Hall hat ein Verfahren ausgearbeitet, auch diese im elektrischen Ofen zu brennen. Es besteht darin, daß die Elektroden aus einer Mischung von pulverisierter Kohle und Pech geformt und sodann in einem Ofen um einen zentralen Kohleresistor, durch welchen der elektrische Strom geleitet wird, plaziert werden. Die in dem Resistor erzeugte Hitze wird in die darum gelagerten Kohlelektroden geleitet, welche dadurch auf eine höhere Temperatur gebracht werden, als in einem gewöhnlichen gefeuerten Ofen in ökonomischer Weise erzielt werden kann. Auf diese Weise wird ein bedeutender Vorteil erreicht, da die elektrische Leitungsfähigkeit der Kohle und ihr Widerstand gegen Oxydation Funktionen der Temperatur sind, auf welche sie gebracht worden ist.

Carborundum und Aluminium. Die Entwicklung der Carborundumindustrie wird durch die nachfolgenden Produktionszahlen illustriert: In

<sup>11)</sup> Ar. d. Pharmacie **241**, 523 (1903.)

<sup>12)</sup> J. chem. soc. **85**, 1238 (1904.)

<sup>13)</sup> Am. chem. J. **33**, 523 (1905.)

<sup>1)</sup> Electrochemical and Metallurgical Industry **3**, 253—255. Juli 1905.