

2% höher oder niedriger wären, als die einer anderen. Im allgemeinen weichen zwar die Resultate der einzelnen Methoden voneinander in geringem Maße ab, diese Abweichungen waren jedoch bei meinen Untersuchungen gewöhnlich ungefähr 0,2 bis 0,3%, nur ausnahmsweise 0,7—1,0%.

Um nun noch auf den Beweggrund meiner Untersuchungen zurückzukommen, ob es wohl angebracht sei, das Saatgut mit Formalin, besonders aber nach einer allgemeinen Vorschrift zu beizen, muß beim Beizen jedenfalls mit größter Vorsicht vorgegangen werden, keinesfalls darf jedoch ein allgemeines Rezept gebraucht werden. Die im Handel vorkommenden Formaldehydsorten enthalten nämlich sehr selten — nach meinen Untersuchungen nie — 40% Formaldehyd, können aber sogar bis auf 24—25% Formaldehydgehalt sinken; nun wird daher die nach demselben Rezept angefertigte Lösung einmal gute Ergebnisse geben, ein anderes Mal das Saatgut schädigen, endlich aber kann es vorkommen, daß die Lösung zu schwach ist, die Brandpilze nicht abtötet, und das Beizen demnach ganz nutzlos wird. Immerhin wäre es ratsam, daß der Landwirt sein Formalin vor dem Gebrauch auf dessen Formaldehydgehalt untersuchen ließe.

Magyarovár, Dezember 1906.

Kgl. ung. Versuchsstation für Pflanzenphysiologie und -Pathologie.

Über die Autoxydation des Kolophoniums.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 25.10. 1906.)

Auf Grund einer früheren Arbeit¹⁾) habe ich die Behauptung aufgestellt, daß das *Kolophonium*, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wird, aus dieser Sauerstoff aufnimmt und in einen petroätherunlöslichen Körper von peroxydartigem Charakter übergeht. Da diese Behauptung von anderer Seite²⁾) angezweifelt wurde, so habe ich zu ihrer Begründung noch weitere Versuche angestellt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, da sie aber wiederum für längere Zeit unterbrochen werden müssen, so mögen die seither erhaltenen Resultate nachstehend mitgeteilt sein.

Als Versuchsstoff diente wiederum ein amerikanisches Kolophonium, welches sich aber von dem früher verwendeten dadurch vorteilhaft unterschied, daß es keine leichtflüchtigen Bestandteile enthält. Es ließ sich daher die beim Liegen an der Luft stattfindende Gewichtszunahme direkt zeigen. 1 g gepulvertes Kolophonium wurde auf einem Uhrglas ausgebreitet und unter zeitweiligem, verlustfreiem Durchmischen der Luft ausgesetzt. Das Gewicht blieb zwei Tage lang konstant, um dann

¹⁾ Zur Kenntnis des Kolophoniums, diese Z. **14**, 1197 (1901); vgl. auch diese Z. **17**, 238 (1904).

²⁾ Tschirch und Studer, Über das amerikanische Kolophonium, Ar. d. Pharm. **241**, 495 (1903).

langsam aber stetig zu steigen. Die Gewichtszunahme betrug nach 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 Tagen bzw. 4, 9, 18, 26, 32,5, 36, 38,5, 42,5 mg, also insgesamt in zwei Monaten nur 4,2%. Daß sie nicht größer war, liegt ohne Zweifel an der zu großen Schichtdicke³⁾.

Zu weiteren Versuchen wurde ein größeres Stück Kolophonium, etwa 1 kg, ungefähr zur Hälfte pulverisiert und abgesiebt. Das Harzmehl wurde auf Filtrierpapier ausgebreitet und an einem vor Staub geschützten Orte unter öfterem Durchmischen lange Zeit der Luft ausgesetzt. Der Rest wurde als kompakte Masse aufbewahrt, deren glatte Flächen dem Luftsauerstoff keine Angriffspunkte bieten. Zur Analyse wurden jeweils kleine Stückchen abgetrennt und ev. pulverisiert. Die Versuche begannen nach sechs Monaten, bei einer zweiten Serie (B) war das Harzmehl 14 und bei einer dritten (C) 22 Monate und noch länger an der Luft gelegen.

Vergleichende Untersuchung des Kolophoniums und des oxydierten Kolophoniums.

Wie zu erwarten war, änderte das kompakte Kolophoniumstück auch bei monatelangem Liegen seine Zusammensetzung nicht, beim Harzmehl dagegen nahmen sukzessive die Säure- und die Jodzahl ab, die Verseifungszahl zu. Die nachfolgenden Zahlen sind die Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen

	Kolophonium Oxyd. Kol. (B)	
Säurezahl	159,0	151,2
Verseifungszahl ⁴⁾	165,8	174,7
Jodzahl ⁵⁾	132,9	72,6

Daß diese Veränderungen durch Sauerstoffaufnahme veranlaßt sind, geht auch aus den Resultaten einiger Verbrennungen hervor⁶⁾). Vom Kolophonium wurden kleine Stückchen mit glatter Oberfläche direkt verbrannt, das oxydierte Kolophonium (B) wurde, zur Entfernung etwaiger Feuchtigkeit, vorher einige Tage über H_2SO_4 gestellt.

1. 0,2121 g Kol. gaben 0,6040 g CO_2 u. 0,1823 g H_2O
2. 0,2188 g Kol. gaben 0,6266 g CO_2 u. 0,1904 g H_2O
3. 0,2115 g oxyd. Kol. gaben 0,5649 g CO_2 u. 0,1701 g H_2O .
4. 0,2242 g oxyd. Kol. gaben 0,6020 g CO_2 u. 0,1796 g H_2O .

³⁾ W e g e r , Chem. Revue 1898, 240, erzielte auf anderer Weise bis zu 13,2% Gewichtszunahme.

⁴⁾ Über die Bestimmung vgl. diese Z. **14**, 1201 (1901). Bei verlängerter Einwirkung der Lauge stiegen im vorliegenden Falle die Verseifungszahlen bzw. Esterzahlen nicht unbeträchtlich. Daß die letzteren durch den petroätherunlöslichen Anteil des Kolophoniums bedingt sind, hat schon H e n r i q u e s (Chem. Revue 1899, 106) gezeigt.

⁵⁾ Daß der Jodzahl des Kolophoniums eine gewisse Unsicherheit anhaftet, ist bekannt, vgl. auch D i e t e r i c h , diese Z. **11**, 917 (1898). Wahrscheinlich sind die Chlorjodadditionsderivate gegen Wasser nicht ganz beständig. Im vorliegenden Falle schwankten die Resultate von fünf Bestimmungen beim Kolophonium zwischen 129,4 und 136,1, beim oxydierten Kolophonium zwischen 71,2 und 74,6.

⁶⁾ Die Verbrennungen habe ich von einer Versuchsstation ausführen lassen.

	% C	% H	% O	C : H
Kolophonium 1.	77,66	9,63	12,71	8,06 : 1
Kolophonium 2.	77,60	9,75	12,65	7,96 : 1
Oxyd. Kol.	3. 72,84	9,01	18,15	8,08 : 1
Oxyd. Kol.	4. 73,23	8,98	17,79	8,15 : 1

Während somit der O-Gehalt des Kolophoniums rund 12,7% beträgt, ist er bei dem 14 Monate an der Luft gelegenen Kolophonumpulver auf rund 18% gestiegen. Die O-Aufnahme beträgt also 5,3, oder, auf das Ausgangsmaterial zurückgerechnet, 5,6%. Rechnet man auch die Jodzahl des oxyd. Kol. auf das Ausgangsmaterial zurück, so wird aus 72,6 76,7, und es ergibt sich eine Abnahme der Jodzahl von $132,9 - 76,7 = 56,2$. Auf 2 Atome J kommen demgemäß nur 1,6 Atome O anstatt der von der Englerschen Autoxydationsregel verlangten 2 Atome. Die Differenz ist, wie später gezeigt werden wird, wahrscheinlich auf sekundäre Wasserabspaltung zurückzuführen, wie denn auch das Verhältnis C : H um ein geringes gestiegen ist. Von der Unsicherheit der Jodzahlen ist bei obiger Rechnung ganz abgesehen.

Daß infolge der Autoxydation die Menge der pul.⁷⁾ Anteile beträchtlich gestiegen ist, zeigt folgender Versuch: Je 2 g Kol. und oxyd. Kol. (B) wurden unter gelindem Erwärmen zunächst mit 25 dann noch zweimal mit je 10 ccm P. Ä.⁷⁾ behandelt. Der Rückstand wog im ersten Falle 0,0875 g = 4,4%, im zweiten 1,094 g = 54,7%. Um die Resultate noch besser vergleichbar zu machen, wurden weitere Versuche in folgender Weise ausgeführt. Zunächst 2 g Substanz wurden in 50 ccm $H_2O + 10$ ccm *n*. Natronlauge gelöst, diese Lösung im Scheide-trichter mit 25 ccm P. Ä. + 10 ccm *n*. HCl durchgeschüttelt und weiter wie bei der Analyse oxydierter Fette⁸⁾ verfahren. Die P. Ä.-Lösung wurde auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand eine Stunde lang auf 105° erhitzt. Infolge eingetretener Oxydation fallen die Resultate etwas zu hoch aus. Auch die pul. Säuren erleiden beim Erhitzen Veränderungen, während ihre Natriumsalze sich in scharfer Weise zum konstanten Gewicht bringen lassen. Die alkoholische Lösung wurde daher mit *n*. Natronlauge genau neutralisiert, eingedampft und der Rückstand bei 105° getrocknet. Ist a das Gewicht der Natriumsalze in Milligramm, b der Verbrauch an *n*. Natronlauge in Kubikzentimetern, so ist a — 22 b das Gewicht der freien Oxsäuren. Die aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen „Oxsäuren II“ wurden dagegen wegen ihrer geringen Menge wiederum direkt gewogen:

	(A)	(B)	Oxyd. (A)	Oxyd. (B)	Oxyd. (C)
Kol.	Kol.	Kol.	Kol.	Kol.	Kol.
%	%	%	%	%	%
Pl. Säuren . . .	93,0	92,5	38,1	29,2	20,7
Pul. Oxsäuren I	6,4	7,0	55,2	44,7	69,4
Pul. Oxsäuren II	1,7	1,4	5,1	4,7	6,8
Summe	101,1	100,9	98,4	98,6	96,9

Zwischen den beiden Kolophonumanalysen liegt ein Zeitraum von acht Monaten. Wie man sieht, ist sein Gehalt an pul. Substanzen während

⁷⁾ pl. = in Petroläther löslich, pul. = in Petroläther unlöslich, P.Ä. = Petroläther.

⁸⁾ Vgl. diese Z. 15, 1262 (1902).

dieses Zeitraumes so gut wie konstant geblieben. Dagegen hat er beim Harzmehl sukzessive so zugenommen, daß nach 22 Monaten nur noch etwa ein Fünftel in P. Ä. löslich war. Zieht man in Betracht, daß mit dem Anwachsen des Pul. ein Sinken der Säure- und Jodzahl, sowie eine Vermehrung des O-Gehaltes Hand in Hand gingen, so wird man füglich zugeben, daß die petroätherunlöslichen Säuren nicht durch molekulare Umlagerung, sondern durch Oxydation aus den petroätherlöslichen entstanden und somit als „Oxyabiëtinsäuren“⁹⁾ anzusprechen sind.

Untersuchung der Oxyabiëtinsäuren.

Nachdem eine größere Menge des oxydierten Kolophoniums (A) unter wiederholtem Pulverisieren mit kaltem P. Ä. erschöpft worden war, präsentierte sich die Oxyabiëtinsäuren als ein hellgelbes lockeres, amorphes Pulver, welches sich von frisch gepulvertem Kolophonium durch eine beträchtlich geringere Klebrigkei unterscheidet. In Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig ist es leicht löslich, in Wasser, besonders in angesäuertem, nicht unlöslich. Versuche, es, analog der Abietinsäure, durch Behandlung mit 70%igem Alkohol, wenn auch nur teilweise, in den krystallisierten Zustand überzuführen, schlugen vollständig fehl. Um seine Superoxydnatur zu zeigen, wurden folgende Versuche angestellt. Je 0,5 g pulverisiertes Kol., oxydierte Kol., (A) und Oxyabiëtinsäuren wurden mit 5 ccm einer frisch bereiteten, 2%igen, mit H_2SO_4 schwach angesäuerten und mit Stärkelösung versetzten Jodkaliumlösung¹⁰⁾ geschüttelt. Im erstenen Falle trat erst nach läng r Zeit eine schwache, im zweitenen nach kürzerer Zeit eine stärkere und im drittenen sofort eine starke Blaufärbung ein. Ferner wurde je 1 g der drei obigen Körper mit 5 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen, hierauf rasch filtriert und das Filtrat mit Titanschweifelsäure versetzt. Das Kol. ergab keine, das oxydierte Kol. und die Oxyabiëtinsäuren eine deutliche Gelbfärbung. Auch die Peroxydreaktionen mit Äther und Chromsäure, sowie mit Vanadinsäure wurden einige Male erhalten, nachdem die Oxyabiëtinsäuren, ihrer Schwerlöslichkeit entsprechend, sehr lange mit angesäuertem Wasser geschüttelt worden waren. Die Oxyabiëtinsäuren verhalten sich somit genau wie die Autoxydationsprodukte der Fulvene¹¹⁾, und es kann nicht mehr zweifelhaft sein, daß die Abietinsäure als primäre Autoxydationsprodukte Peroxyde liefert. Diese Peroxyde sind indessen sehr unbeständig, schon beim Liegen an der Luft läßt die KJ-Reaktion nach. Beim Auflösen der Oxyabiëtinsäuren in kalter Sodalösung und sofortigem Wieder-

⁹⁾ Ich habe früher den Ausdruck Sylvin-säure benutzt, weil er von älteren Autoren einer Säure $C_{20}H_{30}O_2$ beigelegt wurde, während man seit Mach unter Abietinsäure eine Säure $C_{19}H_{28}O_2$ verstand. Es kann indessen heute kaum mehr einem Zweifel unterliegen, daß beide identisch sind, und daß nur die erstere Formel die richtige ist, vgl. P. Levy, diese Z. 18, 1739 (1905); Köhler und Klason, J. prakt. Chem. 73, 337 (1906).

¹⁰⁾ Bei allen Versuchen mit KJ wurde gleichzeitig ein blinder Versuch ausgeführt.

¹¹⁾ Vgl. Engler und Frankenstein, Berl. Berichte 34, 2933 (1901).

abscheiden mit Säure scheint die obige Reaktion nicht geschwächt zu werden, wohl aber, wenn anstatt Na_2CO_3 NaOH genommen wird. Durch längere Einwirkung kalter Natronlauge werden die Peroxyde vollkommen zerstört, ebenso durch kurzes Erhitzen auf 100°.

Über die Vorgänge bei der Autoxydation habe ich frühere folgende Ansicht geäußert. Die Abietinsäure enthält zwei Doppelbindungen und addiert demgemäß im Maximum vier Atome O. Diese Addition erfolgt aber nicht auf einmal, vielmehr entsteht zunächst eine *Dioxyabietinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$, welche noch eine Doppelbindung enthält.¹²⁾ und erst aus dieser durch weitere O-Anlagerung die *Tetraoxyabietinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Auf Grund der nachstehend beschriebenen weiteren Versuche glaube ich diese Ansicht auch heute aufrecht erhalten zu können, hinzuzufügen ist nur, daß gemäß dem Befunde von Tschirch und Studer, nach welchem die Abietinsäure aus drei verschiedenen Isomeren besteht, letzteres wohl auch für die Oxyabietinsäuren zutrifft.

Die direkte Titration der lufttrockenen Oxyabietinsäuren ergibt für deren Molekulargewicht zu hohe Werte, z. B. wurde die Säurezahl 135,8, entsprechend dem Mol.-Gew. 412,4 gefunden. Bessere Resultate wurden erhalten, als die frisch abgeschiedenen Oxysäuren in die Natriumsalze übergeführt und als solche gewogen wurden (s. o.). Ist b der Verbrauch an n. Natronlauge in Kubikzentimetern, a das Gewicht der Salze in Milligrammen,

$\frac{a-22b}{b}$ so ist $\frac{a-22b}{b}$ das mittlere Mol.-Gew. Folgende Werte wurden auf diese Weise gefunden:

	a	b	Mol.-Gew.
Oxyabietinsäuren (A)	1171	3,02	365,8
Oxyabietinsäuren (A)	1217,5	3,15	364,5
Oxyabietinsäuren (B)	1688	4,33	367,7

Diese Zahlen stimmen sehr gut für die Tetraoxyabietinsäure (Mol.-Gew. 366), sie müssen aber zu hoch sein, da die Oxysäuren noch Jod absorbieren. Die Jodzahl wurde zu 54,7 bzw. 49,6 gefunden. In der Tat enthalten die Oxyabietinsäuren eine geringe Menge von *Neutralkörpern*.

Daß die im Kolophonium vorkommenden pul. Neutralkörper (von Tschirch als *Kolophonresen*, von mir früher als *Unverseifbares* bezeichnet) eine beträchtliche Jodzahl zeigen, hatte ich schon früher gefunden. Daß sie infolgedessen am Autoxydationsprozeß teilnehmen, zeigt folgender Versuch. Genau 5 g Kolophonium wurden in Alkohol gelöst, die Lösung genau neutralisiert, mit Wasser auf 50% Alkohol verdünnt und dreimal mit P. A. ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden, nach dem Waschen mit 50%igem Alkohol in einer kleinen Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wurde eine Stunde lang auf 105° erhitzt, er wog alsdann 0,390 g = 7,8% des Kolophoniums. Nachdem die Schale 4 Wochen an der Luft gestanden hatte, war das Gewicht um 25 mg gestiegen, gleichzeitig war der Inhalt in P. A. so gut wie unlöslich und schwach sauer geworden. Im Einklang hiermit ergab das oxydierte Kol. an-

statt 7,8 nur mehr 2,5 (B) bzw. 1,7% (C) pl. Neutralkörper.

Als die Oxysäuren in Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt wurden, hinterließ letzterer stets stark saure Körper. Dieser Befund steht im Widerspruch mit einer Angabe von Heniques¹³⁾, nach welcher die Salze der Kolophoniumsäuren durch Wasser nicht dissoziiert werden, er wurde aber durch öfters wiederholte Versuche — auch für das unoxydierte Kol. — sichergestellt. Es blieb somit nur übrig, die stark alkalische Lösung der Oxysäuren mit Äther auszuziehen. Um hierbei eine weitergehende Veränderung der ersten nach Möglichkeit hintanzuhalten, wurde erwärmen tunlichst vermieden und rasch gearbeitet. Das Kol. ergab 0,9%, das oxydierte Kol. 5,1 (B) bzw. 4,7% (C) pul. Neutralkörper und nach Entfernung der letzteren ließen die Oxyabietinsäuren niedrigere Molekulargewichte finden:

	a	b	Mol.-Gew.
Oxyabietinsäuren (B)	1240	3,35	348,1
Oxyabietinsäuren (B)	1018	2,80	341,4
Oxyabietinsäuren (C)	1361,5	3,72	343,3

Diese Zahlen weisen auf ein Gemisch von Di- und Tetraoxyabietinsäure (Mol.-Gew. 334 bzw. 366) hin, und auch die Resultate einiger Verbrennungen stehen damit in Einklang. Das Material für diese Verbrennungen wurde in folgender Weise gewonnen. 20 g oxydiertes Kol. (B) wurden in 50 cm Äther gelöst und diese Lösung mit 100 ccm P. A. vermischt. Der Niederschlag setzt sich über Nacht vollständig zu Boden und wurde noch zweimal in derselben Weise behandelt. Hierauf wurde er in Äther gelöst, die Lösung mit etwas Alkohol gemischt, genau neutralisiert, mit Wasser stark verdünnt und tüchtig geschüttelt. Die wässrige Lösung wurde noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, schließlich ausgesäuert und ausgeäthert. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand eine Stunde lang auf 105° erhitzt, wobei er nur sinterte. Es resultierten, da mit den Neutralkörpern auch viel von der Säure verloren gegangen war, nur etwa 2 g eines orangegelben Pulvers, dessen Jodzahl zu 52,0 ermittelt wurde. Da diejenige der Dioxyabietinsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$, bei 75,4 liegt, so entspricht obiger Wert einem *Gemisch von ungefähr sieben Teilen Di- und drei Teilen Tetraoxyabietinsäure*, und in der Tat passen die erhaltenen Zahlen für ein solches Gemisch.

1. 0,2114 g Substanz gaben 0,5381 g CO_2 u. 0,1584 g H_2O ;
2. 0,2105 g Substanz gaben 0,5411 g CO_2 und 0,1620 g H_2O .

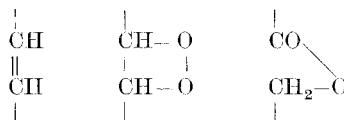
	% C	% H	% O	C : H
Gefunden	1. 69,42	8,40	22,18	8,26 : 1
	2. 70,11	8,63	21,26	8,12 : 1
Ber. für $7\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4 + 3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$	70,08	8,76	21,16	8,00 : 1

Da durch das Erhitzen auf 105° die Peroxyde sicher zerstört waren, so sprechen die obigen Zahlen weiterhin dafür, daß die erste Veränderung der Peroxyde lediglich in einer molekularen Umlagerung besteht. Was die Natur der Umlagerungsprodukte

¹²⁾ Auch bei der Autoxydation des Dimethylfulvens werden von drei Doppelbindungen nur zwei abgesättigt; vgl. Berl. Berichte 34, 2940 (1901).

¹³⁾ Über die Zusammensetzung des Kolophoniums, Chem. Revue 1899, 306.

betrifft, so hat man wohl in erster Linie an die Bildung von Lactongruppen zu denken¹⁴⁾:



In der Tat hat ja auch Henriques¹³⁾ die Oxyabiëtinsäuren wegen ihres Verhaltens gegen Alkali als *Lactonsäuren* aufgefaßt. Es spricht aber auch Verschiedenes gegen diese Auffassung. Zunächst reagieren sie mit Natriumbisulfit gar nicht. Mit Phenylhydrazin reagieren sie zwar: erhitzt man sie mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin einige Stunden auf dem Wasserbad und kocht das Produkt wiederholt mit schwacher Salzsäure aus, so bleibt eine amorphe, schoko!adebraune, bei der Temperatur des siedenden Wassers geschmolzene Masse, welche aber nur 3,3% N finden ließ (berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ 6,3, für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$. $2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ 9,6%). Außerdem dürfte die Reaktion in der Hauptsache auf die noch vorhandenen Doppelbindungen zurückzuführen sein, da auch das unoxydierte Kolophonium eine ähnliche Verbindung liefert. Schließlich reagieren die Oxyabiëtinsäuren auch mit Essigsäureanhydrid: 10 ccm des letzteren wurden mit 5 g Oxyabiëtinsäuren zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das gereinigte Acetyl-derivat stellte eine rote, kolophoniumähnliche, bei der Temperatur des siedenden Wassers geschmolzene Masse dar, aus welcher in bekannter Weise (Verseifung mit alkoholischer Lauge, Zersetzung der alkoholfreien Seife durch H_2SO_4) die Essigsäure abgespalten und im Wasserdampfstrom übergetrieben wurde. Zur Kontrolle wurden auch das Kol. und das oxydierte Kol. (C) in derselben Weise behandelt. Nachstehende Resultate wurden gefunden:

	% COCH ₃
Kolophonium	2,3
Oxydiertes Kolophonium (C)	5,7
Oxyabiëtinsäuren	5,9
Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_4$ (COCH ₃) . . .	11,4
Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (COCH ₃) ₂ . . .	19,1

Somit enthalten die umgelagerten Oxyabiëtinsäuren jedenfalls auch O, der weder als COOH, noch als COO, noch als CO, noch als OH vorhanden ist. Abgesehen von einfachen Oxyden hat man hier wohl auch an Polymerisation zu denken, wie sie sowohl Wolffenstein¹⁵⁾, als auch Baeeyer und Villiger¹⁶⁾ beim Acetonsperoxyd konstatierten. Hierüber mußten Molekulargewichtsbestimmungen Aufschluß geben. Sie wurden von maßgebender Seite durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung ausgeführt, und erhielt ich darüber folgenden Bescheid: „Drei der Versuche ergaben die Werte 267, 254, 271, da aber andere Versuche noch niedrigere Werte ergaben, so ist mit Sicherheit eine Dissoziation oder eine Spaltung der Substanz anzunehmen“. In der Tat ist, wie ich nachträglich fand, auch das Dimethylfulvendiperoxyd in Eis-

essig nicht ohne Veränderung löslich¹⁷⁾. Die Bestimmungen müssen daher mit einem indifferenten Lösungsmittel wiederholt werden.

Anhydroderivate der Oxyabiëtinsäuren.

Schon Henriques¹³⁾ konstatierte, daß der pul. Anteil seines Versuchskolophoniums bei längerer Einwirkung alkoholischer Lauge teilweise wieder pl. wurde. Ich habe alsdann gefunden^{1),} daß der Zerfall der Oxyabiëtinsäuren in einen pl. und einen pul. Anteil schon beim bloßen Erhitzen eintritt. Die Ursache dieses Zerfalls ist, wie hier vorausgeschickt werden soll, eine Wasserabspaltung, ich nenne daher das pl. Spaltungsprodukt α , das pul. β -Anhydrooxyabiëtinsäuren. Unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel findet die Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Läßt man eine alkoholische Lösung der Oxyabiëtinsäuren längere Zeit stehen, gießt sie dann in viel Wasser und schüttelt mit P. A. aus, so hat letzterer — auch nach dem Waschen mit Wasser — merkliche Substanzmengen aufgenommen. Ähnlich wirkt in wässriger Lösung Kochsalz, wie folgende Versuche zeigen.

2 g oxydiertes Kol. (C) wurden in 50 ccm Wasser + 10 ccm n. Lauge gelöst. Des weiteren wurden in dieser Lösung noch 6 g NaCl unter geringem Erwärmen aufgelöst und das Ganze über Nacht stehen gelassen. In dem abfiltrierten und mit 10%iger Kochsalzlösung ausgewaschenen Niederschlag wurden — bezogen auf das Ausgangsmaterial — 29,7% pl. Substanzen gefunden. Ein Kontrollversuch ergab 29,6, derselbe Versuch ohne NaCl 19,6%. Die Ausbeute an pl. Substanzen war somit durch das NaCl um 10% erhöht worden.

Das beste Mittel, den Oxyabiëtinsäuren Wasser zu entziehen, ist indessen alkoholische H_2SO_4 (4 : 1). Läßt man die Lösung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen¹⁸⁾, gießt sie alsdann in viel Wasser und schüttelt mit P. A. aus, so nimmt letzterer bis zu 60% des Ausgangsmaterials auf. Viel geringer ist die Ausbeute an α -Anhydrosäuren, wenn man die Oxyabiëtinsäuren für sich oder mit wässriger oder alkoholischer Lauge erhitzt. Der Grund hierfür liegt, wie ich schon früher¹⁾ mitteilte, darin, daß das α -Derivat wiederum unbeständig ist und bei weiterem Erhitzen für sich oder mit Alkalien in P. A. teilweise wieder unlöslich wird.

Frühere Untersuchungen der α -Anhydrooxyabiëtinsäuren, welche in ihrem Aussehen einem sehr hellen Kolophonium ähneln, hatten die Säurezahlen 163,2 und 158,5 ergeben. Die COOH-Gruppe kann somit an der Wasserabspaltung nicht oder nur in sehr geringem Grade beteiligt sein. Aus dem Na-Gehalt der Natriumsalze waren die Molekulargewichte 333,9, 342,5, 336,8 ermittelt worden, welche zu der Vermutung Anlaß gaben, daß eine Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3(\text{OH})$ vorliege. Indessen sprechen die nunmehr erhaltenen Verbrennungsresultate deutlich für eine stattgehabte Wasserabspaltung. Substanz I wurde in der Weise gewonnen, daß die Oxy-

¹⁴⁾ Vgl. Baeeyer und Villiger, Berl. Berichte **32**, 3627 (1899).

¹⁵⁾ Berl. Berichte **28**, 2264 (1896).

¹⁶⁾ Berl. Berichte **32**, 3632 (1900).

¹⁷⁾ Vgl. Engler und Frankenstein, Berl. Berichte **34**, 2936 (1901).

¹⁸⁾ Eine Veresterung der Abietinsäure findet hierbei bekanntlich nicht statt.

abiëtinsäuren wiederholt längere Zeit auf 120° erhitzt, dann pulverisiert und mit kaltem P. A. ausgezogen wurden. Substanz II wurde in ähnlicher Weise durch wiederholtes Kochen der Oxyabiëtinsäuren mit wässriger Natronlauge dargestellt. Beide Präparate zeigten wiederum einen geringen Gehalt an Neutralkörpern, von welchen sie in bekannter Weise befreit wurden. Vor der Verbrennung wurden sie eine Stunde auf 105° erhitzt, wobei Schmelzung eintritt.

I. 0,2149 g Subst. gaben 0,6189 g CO₂ u. 0,1693 g H₂O
II. 0,2102 g Subst. gaben 0,6025 g CO₂ u. 0,1621 g H₂O

	% C	% H	% O	C : H
I.	78,54	8,51	12,95	9,23 : 1
II.	78,17	8,64	13,19	9,05 : 1

Ber. für C₄₀H₅₄O₅
(2C₂₀H₃₀O₄ — 3H₂O) 78,18 8,80 13,02 8,88 : 1

Es ist wohl Zufall, daß die beiden Verbrennungen trotz der verschiedenen Darstellungsweise übereinstimmende Resultate lieferten, denn eine einheitliche Substanz liegt keinesfalls vor. Die Jodzahl berechnet sich für C₄₀H₅₄O₅ zu 82,7, gefunden wurde 71,9 (I) bzw. 76,4 (II). Die aus den Natriumsalzen ermittelten Molekulargewichte stimmten wie die früheren für eine einbasische Säure C₂₀H₃₀O₄ (berechnet 334) :

ccm n-Natronlauge	g Salz	Mol.-Gew.
1,70	0,616	340,4
1,91	0,668	327,7
2,10	0,726	333,3

Ähnliche Resultate, nämlich die Jodzahl 80,9 und das Mol.-Gew. 339,7 (2,92 ccm n-Lauge, 1,056 g Salz) wurden auch für die mittels alkoholischer H₂SO₄ dargestellte α-Anhydrosäure gefunden, trotzdem hier die Wasserabspaltung weniger weit gegangen war.

0,2542 g Subst. gaben 0,7022 g CO₂ u. 0,2039 g H₂O
0,2523 g Subst. gaben 0,7039 g CO₂ u. 0,2128 g H₂O

% C	% H	% O	C : H
75,34	8,97	15,69	8,51 : 1
76,10	9,43	14,47	8,07 : 1

Ber. für C₂₀H₂₈O₃
(C₂₀H₃₀O₄ — H₂O) 75,95 8,86 15,19 8,57 : 1

Die α-Anhydrooxyabiëtinsäuren reagieren noch mit Essigsäureanhydrid und mit Phenylhydrazin, das Acetyl derivat ließ 2,6% COCH₃, das Hydrazon 1,4% N finden.

Von den pul. β-Anhydrooxyabiëtinsäuren habe ich schon früher eine Verbrennung mit 71,9% C und 7,9% H angeführt. Einige neuerdings ausgeführte Verbrennungen, zu denen das Material durch Kochen der Oxyabiëtinsäuren mit Natronlauge dargestellt wurde, ergaben ähnliche Resultate. Die geringe Menge der Neutralkörper wurde nicht abgeschieden, bei 105° trat lediglich Sintern ein, nach dem Zerkleinern resultierte ein braunes Pulver. 0,3489 g Subst. gaben 0,9262 g CO₂ u. 0,2502 g H₂O
0,2214 g Subst. gaben 0,5859 g CO₂ u. 0,1613 g H₂O

% C	% H	% O	C : H
72,40	7,85	19,75	9,20 : 1
72,17	8,17	19,66	8,83 : 1

Ber. für C₂₀H₂₆O₄
(C₂₀H₃₀O₆ — 2H₂O) 72,72 7,88 19,40 9,23 : 1

Die Substanz kann noch weniger einheitlich sein als das α-Derivat, sie muß vor allen Dingen,

wie die Jodzahl 64,4 beweist, auch noch Derivate der Dioxyabiëtinsäure enthalten.

Die alkoholische Lösung der β-Anhydrosäuren ist rot gefärbt und läßt sich nicht mehr scharf titrieren. Es wurde daher das *Barytsalz* dargestellt und durch Extrahieren mit Alkohol von den neutralen und etwaigen sauren Beimischungen befreit. 0,753 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,201 g BaSO₄. Hieraus berechnet sich das Mol.-Gew. 368,8, das also wiederum nicht für C₂₀H₂₆O₄ (330), sondern für C₂₀H₃₀O₆ (366) stimmt.

Auch die β-Anhydrooxyabiëtinsäuren reagieren wiederum sowohl mit Essigsäureanhydrid als mit Phenylhydrazin, das *Acetyl derivat* ließ 5,2% COCH₃, das *Hydrazon* 4,0% N finden.

Es war zu vermuten, daß die Oxyabiëtinsäuren schon beim bloßen Lagern allmählich Wasser abspalten, daß somit auch das oxydierte Kolophonium-pulver schon α- und β-Anhydrooxyabiëtinsäuren enthält. In der Tat ergaben die pl. Säuren aus dem Kol. die Jodzahl 142,8, diejenigen aus dem oxydierten Kol. (C) nur mehr die Jodzahl 91,9. Auch die erstere Zahl liegt noch beträchtlich unter dem für die Abiëtinsäure berechneten Wert 168 und spricht dafür, daß auch das Kolophonium selbst schon Anhydrooxyabiëtinsäuren enthält. Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß es zum Abtreiben des Terpentinöls längere Zeit erhitzt wurde. Wenn somit das Kolophonium des Handels außer Abiëtinsäure, wechselnde Mengen von Neutralkörpern, Oxyabiëtinsäuren und deren Anhydroderivaten enthält, so werden die großen Schwankungen der Säure- und Jodzahl vollkommen verständlich.

Reduktion der Oxyabiëtinsäuren.

Ich habe früher¹⁹⁾ erwähnt, daß die Oxyabiëtinsäuren, in alkoholischer Lösung mit naseierendem H behandelt, in P. A. wieder teilweise löslich werden. Da letzteres aber in geringem Grade schon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung stattfindet, so muß es fraglich erscheinen, ob bei der obigen Behandlung überhaupt eine Reduktion stattfindet. In der Tat war auch die Ausbeute an pl. Säuren stets nur eine geringe, und sie zeigten große Ähnlichkeit mit den α-Anhydrooxyabiëtinsäuren. Das in üblicher Weise dargestellte und analysierte Natriumsalz ergab das Mol.-Gew. 320,7 (2,65 ccm n-Lauge, 0,908 g Salz), die Jodzahl wurde zu 66,7 ermittelt. Weitere Reduktionsversuche wurden bis jetzt nicht angestellt.

Neutralkörper des Kolophoniums.

Daß die pl. Neutralkörper des Kol. an der Autoxydation teilnehmen und dabei in der Hauptsache in pl. Neutralkörper übergehen, wurde schon erwähnt. Aber auch an der Wasserabspaltung müssen sie beteiligt sein, da auch die Anhydrosäuren von einer geringen Menge von Neutralkörpern begleitet sind. Entfernt man die letzteren und erhitzt die Säuren, so werden geringe Mengen von Neutralkörpern neu gebildet und aus diesem Grunde zu niedrige Säurezahlen gefunden. Dem Aussehen nach sind die neutralen Begleitsubstanzen bei den pl. Säuren dicke, gelbe Öle, bei den pul. dunklere, zähe, klebrige Massen. Daß sie zu den betreffenden

¹⁹⁾ Diese Z. 17, 241 (1904).

Säuren in naher Beziehung stehen, zeigen die Jodzahlen.

	Jodzahl der Säuren	Jodzahl der Neutral- körper
Pl. Anteil des Kol.	142,8	142,5
Pl. Anteil des oxyd. Kol. (C)	91,9	88,6
Oxyabiëtinsäuren (C)	72,7	73,0
α -Anhydrooxyabiëtinsäuren, erhalten mittels Erhitzen . .	71,9	66,2
erhalten mittels NaOH . . .	76,4	68,1
erhalten mittels alkoh. H_2SO_4	80,9	84,0
β -Anhydrooxyabiëtinsäuren . .	69,3	64,7

Die pl. Neutralkörper des Kolophoniums wurden — durch Ausschütteln der neutralen, wässrig-alkoholischen Lösung mit P-Ä. — in etwas größerer Menge dargestellt und in Form eines hellgelben dicken Sirups erhalten. Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

0,2248 g Subst. gaben 0,6713 g CO_2 u. 0,2124 g H_2O
0,2583 g Subst. gaben 0,7722 g CO_2 u. 0,2388 g H_2O
% C % H % O C : H
81,44 10,59 7,97 7,69 : 1
81,53 10,36 8,11 7,87 : 1

Ber. für $C_{40}H_{58}O_3$. 81,91 9,90 8,19 8,28 : 1

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Zahlen nicht allzu schlecht für ein Abietinsäureanhydrid. Bischoff und Nast vogel²⁰) erhielten einen Körper von derselben Zusammensetzung (Isosylvinsäureanhydrid) bei der Vakuumdestillation des Kolophoniums, wogegen Easterfield und Bagley²¹) sowie auch Levy²²) hierbei, abgesehen von einem Kohlenwasserstoff, nur Abietinsäure erhielten. Jedenfalls kann die von mir untersuchte Substanz kein reines Anhydrid sein, ihre Verseifungszahl betrug nur 15,2. Durch wässrige Lauge wird sie auch beim Kochen kaum angegriffen und auch durch längere Behandlung mit alkoholischer Lauge wird sie nur zum Teil in saure Körper übergeführt. Ferner reagiert sie sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Phenylhydrazin, das Acetyldecarboxylat (rote, siegellackähnliche Masse) ergab 5,4% $COCH_3$, das Hydrazon (rot, amorph) 1,9% N. Schließlich spricht der hohe H-Gehalt auch für die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs. Wenn somit in den Neutralkörpern ein Gemisch verschiedener Substanzen vorliegt, so kann es doch kaum zweifelhaft sein, daß unter diesen Substanzen auch Säureanhydride sind.

Zusammenfassung der Resultate.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit glaube ich, folgende Sätze aufstellen zu können:

Die Formel der Abietinsäure ist nicht $C_{19}H_{28}O_2$, sondern $C_{20}H_{30}O_2$, sie enthält zwei Doppelbindungen. An diese Doppelbindungen lagern sich bei der Autoxydation Sauerstoffmoleküle an, und es entstehen als Primärprodukte zwei amorphe, in Petroläther unlösliche Peroxyde, $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$. Diese Peroxyde sind aber sehr unbeständig und geneigt zu molekulärer Umlagerung. Die Umlagerungsprodukte sind ihrerseits sehr zur Wasserabspaltung geneigt und liefern Anhydroderivate, welche zum Teil in Petroläther löslich sind. Bei der Wasserabspaltung ist die Carboxyl-

gruppe nur in geringem Maße beteiligt, immerhin enthalten alle Autoxydationsprodukte, wie auch das Kolophonium selbst, geringe Mengen von Säureanhydriden.

Schlussbemerkungen.

Bekanntlich ist die industrielle Verwendung des Kolophoniums eine vielseitige. In erster Linie dürfte die Lack- und Firnisindustrie in Betracht kommen. Das Kolophonium wird indessen hier nur selten für sich allein verwendet, sondern meist im Gemisch mit anderen Harzen bzw. mit Leinölfirnis, d. h. zusammen mit anderen ungesättigten Säuren. Da nun das Trocknen der Lacke und Firnis auf der Autoxydation jener ungesättigten Säuren beruht, so kann in diesem Falle die Oxydationsfähigkeit des Kolophoniums nur erwünscht sein²³).

Auch in der Seifenfabrikation wird das Kolophonium regelmäßig im Gemisch mit Fetten und Ölen, d. h. wiederum mit ungesättigten Fettsäuren, verwendet, und seine Oxydationsfähigkeit wirkt nicht hinderlich, im Gegenteil könnte man den primär entstehenden Peroxyden eine bleichende Wirkung zuschreiben.

Anders in der Papierindustrie, wo das Kolophonium — für sich oder in Form von Seife — in großen Mengen zur Leimung verbraucht wird. Hier wäre im Interesse der Haltbarkeit der Papierfaser eine möglichst große Indifferenz des Leimes erwünscht, und meines Wissens wurde auch schon die Befürchtung ausgesprochen, daß durch das Kolophonium im Laufe der Zeit die Qualität des Papiers ungünstig beeinflußt werde. In dieser Beziehung dürfte vielleicht die nachstehende Beobachtung von einem gewissen Interesse sein. Von den zwei Bogen Filtrierpapier, auf welchen das Harzmehl — im ganzen 2½ Jahre — zur Autoxydation gelagert hatte, waren die Ränder des oberen, welche mit dem Harz nicht in Berührung gewesen waren, vollkommen intakt, die inneren Partien dagegen hatten sich gelblich gefärbt und waren ganz mürb und brüchig geworden. Dieselbe Erscheinung, wenn auch in viel schwächerem Maße, zeigte der untere Bogen.

Es kann heute kaum mehr bezweifelt werden, daß auch die ungesättigten Fettsäuren bzw. ihre Glyceride, bei der Autoxydation zunächst Peroxyde liefern. Auch im weiteren Verlauf der Autoxydation dürften sie sich ähnlich wie die Abietinsäure verhalten, und ich beabsichtige, von diesem Gesichtspunkte aus meine Versuche über den Trockenprozeß des Leinöls wieder aufzunehmen.

Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik“.¹⁾

Von J. d' Ans.

Mitteilung aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. den 29./1. 1907.)

Rohland teilt in seiner Arbeit mit, daß sich in dem Kolonnenapparat einer Ammoniak-

²⁰) Berl. Berichte 23, 1919 (1891).

²¹) J. chem. soc. 85, 1238.

²²) Diese Z. 18, 1739 (1905).

²³) Vgl. auch Weger, Chem. Revue 1898, 237.

¹⁾ Privatdozent Dr. Rohland, diese Z. 19, 1895—1897 (1906).