

in den Resultaten nicht alle ganz genau übereinstimmen, doch hinreichend die Identität der Abietinsäuren erkennen lassen.

Was die Angabe von Elementaranalysen der Abietinsäure durch Wislicenus¹³⁾ anbetrifft, so war eine solche wenig am Platze, da man auf Grund des Mittelwertes der fünf Verbrennungsanalysen $C = 78,89\%$ und $H = 9,92\%$ schwerlich eine Entscheidung für die alte Machsche Formel¹⁴⁾ $C_{19}H_{30}O_2$ bzw. für die zuerst von mir als richtig erwiesene Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ¹⁵⁾ zu treffen in der Lage ist.

Maß- und ausschlaggebend war für meine diesbezügliche Auffassung, welche jetzt auch von sämtlichen Bearbeitern des Coniferenharzgebietes — mit Ausnahme von Sureda Blanes¹⁶⁾ und A. Madinaveitia¹⁷⁾ — geteilt wird, außer dem Ergebnis zahlreicher auf $C_{20}H_{30}O_2$ gut stimmender Analysen insbesondere das Resultat der Analyse von Silberabietinat und der Titrationsen reiner Abietinsäure. Das Molekulargewicht der Abietinsäure wurde von mir¹⁸⁾ ebullioskopisch bestimmt, wobei ich als Mittelwert 302,75 fand, berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$, M. G. 302. Hiermit stehen die von Wislicenus¹⁹⁾ erhaltenen Zahlen der Molekulargewichtsbestimmung von Kristallen aus Heißdampfdestillat des gewöhnlichen Kolophoniums (Mittel 308,0) in hinreichender Übereinstimmung, was bei Kristallen aus dem Destillat von frischem Kiefern-balsamharz (Mittel 518,6) nicht der Fall ist.

Bezüglich des letzten Absatzes der Wislicenus'schen Arbeit ist zu bemerken, daß hier ausschließlich von der Abietinsäure von Aschan unter Weglassung meines Namens die Rede ist, während dieser Forscher und seine Mitarbeiter sich doch stets mit der Pinabietinsäure²⁰⁾ beschäftigt haben. Allerdings erscheint diese irrthümliche Annahme von Wislicenus tatsächlich in etwas milderem Lichte durch eine jüngst von Aschan und mir²¹⁾ gemeinsam veröffentlichte Arbeit „Zur Kenntnis der Pinabietinsäure“. Durch diese wird nämlich zweifelsohne eine große Ähnlichkeit der Aschan'schen Pinabietinsäure aus „Kiefernöl“, wenn nicht sogar Identität mit der von mir stets aus Kolophonium dargestellten Abietinsäure festgestellt.

Aber hiervon abgesehen werden ebenfalls in dem letzten Absatz seiner Arbeit von Wislicenus Ausführungen gebracht über Tatsachen, die nicht zuerst von Aschan, sondern von mir²²⁾ veröffentlicht worden sind und Gegenstand meiner Abhandlung „Betrachtungen über die Konstitution der Abietinsäure“ in der A. Classen-Festschrift waren.

Dabei sei eines besonderen Irrtums von Wislicenus gedacht, der sich auf die Zahl der in der Abietinsäure bzw. Pinabietinsäure vorkommenden Doppelbindungen bezieht, über welche die Ansichten von Aschan und mir durchaus nicht übereinstimmen. So nimmt Aschan²³⁾ eine Äthylen- und eine Brückenbindung an, während ich²⁴⁾ der Auffassung bin, daß in der Abietinsäure zwei Doppelbindungen enthalten sind.

Daß an der gleichen Stelle unrichtigerweise auch von der Reindarstellung der Abietinsäure aus Rohharz über das Natronsalz durch Aschan die Rede ist, erwähne ich beiläufig und verweise dabei nur auf das mir seinerzeit erteilte D. R. P. 221 889, welches diesen Gedanken zum Gegenstand hat.

Zum Schlusse möchte ich indessen nochmals hervorheben, daß uns Wislicenus methodisch über die Gewinnung von Abietinsäure aus rohem Kolophonium einiges gebracht hat, was für die technische Darstellung von Bedeutung werden kann. Daß dieser Gedanke wissenschaftlich aber nicht neu ist, zeigt ein Passus im Referat einer Arbeit von Johansson²⁵⁾, wo es heißt: „Die Abietinsäure wurde aus Kolophonium durch fraktionierte Destillation mit überhitztem Wasserdampf dargestellt, wobei die letzte Fraktion (170—190° im Dampf, 220—240° im Harz) zum größten Teile aus Abietinsäure bestand, die nach dem Umkrystallisieren etwa 25% von dem Gewichte des angewandten Kolophoniums ausmachte.“

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1504 [1927].

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. 14, 186 [1893] u. 15, 627 [1894].

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1739 [1905].

¹⁶⁾ Anales Soc. Española Fisica Quim. 13, 176 [1915].

¹⁷⁾ Ebenda 20, 183 [1922].

¹⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1739 [1905].

¹⁹⁾ Ebenda 40, 1504 [1927].

²⁰⁾ LIEBIGS Ann. 424, 117 ff., 133 ff., 150 ff., [1921]. — Berl. Ber. 53, 2944 [1922]. ²¹⁾ Berl. Ber. 60, 1923 ff. [1927].

²²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 81, 145 [1913].

²³⁾ LIEBIGS Ann. 424, 185 [1921].

²⁴⁾ Berl. Ber. 42, 4305 ff. [1909] u. 50, 1302 ff. [1926].

²⁵⁾ Chem. Ztbl. 89, II, 1028—29 [1918].

Zu P. Levys Bemerkungen „zur Geschichte der Abietinsäure“.

Von Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt.

In vorstehendem Beitrag zur Geschichte der „Abietinsäure“ von P. Levy wird zunächst bemängelt, daß in meiner Mitteilung über Partialdruckdestillation mit hochüberhitztem Wasserdampf¹⁾ die vorausgegangene Literatur, namentlich der jüngsten Zeit, zu spärlich berücksichtigt sei.

Das ist wohl äußerlich richtig. Allein in dem Rahmen dieser Mitteilung über die so außerordentlich leicht durchführbare Gewinnung reinsten kristalliner Abietinsäure, an deren weiterer Untersuchung wir erst auf Grund dieser neuen einfachen Gewinnungsweise und wegen der merkwürdigen Mol- und Kristallform-Verschiedenheiten weiter teilnehmen werden, gehören zunächst alle Literaturangaben über solche Arbeiten nicht notwendig hinein, welche sich besonders um den chemischen Aufbau des Abietinsäure-Moleküles — bisher für dieses Endziel vergeblich — bemüht haben. Jene Vorarbeiten würden wir in einer Arbeit mit anderem Ziel auch mit größerem Raum genau berücksichtigt haben. Es handelte sich zunächst nicht um die Chemie des Moleküls, sondern um den eigentümlichen physikochemischen Aufbau und Abbau der verschiedenen Komolate von Abietinsäure-Molekülen und um einige gerade damit zusammenhängende auffallende tatsächliche Erscheinungen, zu deren neuer Anwendung und Aufklärung unsere Arbeiten einen Beitrag geben sollten.

Bei dieser Gelegenheit ist auf einen Druckfehler hinzuweisen, der sich durch die Korrektur hindurchgeschlichen hat. Es soll die Leitziffer, welche in der 15. Textzeile in der Gestalt „... Sinn“²⁾ angeführt ist, „... Sinn“³⁾ heißen, also nochmals auf unsere früheren Heißdampfdestillationsuntersuchungen mit Holz aus den Jahren 1909 bis 1911 verweisen, nicht auf die dritte Fußnote (Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges.).

Weiter weist Levy auf ein scheinbares Versehen hin, das ohne weiteres hätte richtig verstanden werden können und aus der Aschan'schen Namenbildung „Pinabietinsäure“ von pinus abies sich herleitet. Mit pinus abies wird aber meistens die im finnisch-skandinavischen Norden nicht mehr heimische Weißtanne bezeichnet; die Fichte meistens mit pinus picea oder picea excelsa, was Herrn Prof. Aschan wie mir, da wir beide mit den forstlichen Holzarten reichlich beschäftigt sind, sehr wohl geläufig ist, wie auch die offenbar von Levy bei seiner Kritik übersehene Tatsache, daß das „Kiefernöl“, eben auch dem harzreichsten Koniferenholz, dem Holz der Kiefer, pinus silvestris, entstammt. Die von uns benutzten selbst gewonnenen Kolophonium- und Balsamarten sind auch ausdrücklich als unserer „gemeinen Kiefer“, pinus silvestris, selbst entnommen von uns angegeben. Die Kolophoniumarten aus allen Pinus-Arten, — auch z. B. der österreichischen Schwarzkiefer, pinus laricio austriaca, der französischen pinus maritima, der amerikanischen pinus palustris usw. —, scheinen qualitativ identisch zu sein. Levy⁴⁾ bezeichnet übrigens die Fichte (oder Rottanne) mit pinus abies und verstrickt sich damit in die durch die neuere Übung (pin. picea od. picea excelsa) vermiedene ehemalige Verwirrung der botanischen Nomenclatur.

Weitere Bemängelungen Levys wenden sich schließlich gegen die Wiedergabe der Verbrennungsanalysen und der Abbildung der Abietinsäurekristalle. Die Elementaranalysen dienten uns zunächst nur zur Prüfung und zum Nachweis, daß die beobachtete geringe, aber regelmäßige CO_2 -Abspaltung nicht, wie es zunächst hätte angenommen werden können, dem wesentlichen, von Levy angegebenen Zerfall⁵⁾ entspricht, und daß in der Kristallmasse eben unzersetzte Abietinsäure vorliegt, was nachzuweisen war. Wenn Ruzickas und Levys (nicht ganz einfache) Hochvakuumdestillation „in der Regel 75% vom Gewichte des Kolophoniums“ und als „Hauptfraktion eine schwach gebildete amorphe, mitunter auch von Kristallen durchsetzte Masse“ ergibt, so ist demgegenüber die besonders starke Kristallisationsfähigkeit und Reinheit der mit Heißdampf übergetriebenen Harzsäure — namentlich derjenigen Massen, die merkwürdigerweise von einer ersten Wasservorlage in die zweite übergehen — hervorzuheben, während nur in der ersten

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1500 [1927].

²⁾ Berl. Ber. 59, 3043 [1906].

³⁾ l. c.

⁴⁾ Ebenda 39, 3045 [1906].

Vorlage, je nach dem Reinheitsgrade verwendeten Kolophoniums, etwas Öl die auch hier schon kristallisierende Harzsäure gelblich färbt und etwas verschmiert. Die Heißdampfdestillation kann so geleitet werden, daß die Hauptmasse in die zweite stark gekühlte Wasservorlage übergeht. Dort erhält man eine farblose Kristallmasse mit den schon recht gut ausgebildeten schifförmigen (oder „kahnörmigen“) Kristallen. Diese sind so typisch für die Hauptmasse der übergegangenen Harzsäure, daß es sich lohnte, ohne die selbstverständlich viel vollkommeneren und wohlbekannten kristallographischen Messungen sie auch einmal in einer charakteristischen Mikrophotographie vorzuführen. Wir prüfen zur Zeit die Anwendung hochehitzierter mehr oder weniger inerte Gase für die Demolation „hochmolekularer“ Stoffe, haben aber dabei die allgemeine Erfahrung gemacht, daß man hierbei nicht, wie mit Wasserdampf, kristalline, sondern nur geschmolzene amorphe Destillate erhält. Wir behalten uns auch vor, diese

Heißdampf-Partialdruckdestillation mit genau eingestellten Temperaturen zur Ermittlung der Molekül- bzw. Komolatforme auszuwerten. Im letzten Satz seines „Beitrages usw.“ macht Levy noch auf eine von uns in der Tat übersehene Mitteilung von Johansson aufmerksam, die zwar die Möglichkeit der fraktionierten Destillation der Abietinsäure mit überhitztem Wasserdampf auch erkannt und angewendet hat, aber nicht die eigentümliche Tatsache beobachtet hat, daß aus einer ersten wasserhaltigen Kondensatvorlage bei 100° mit Wasser ein weiter gereinigtes farbloses und sofort kristallisierendes Hauptdestillat in eine zweite nachgeschaltete, gut gekühlte Wasservorlage übergeht. Das geschieht aber nur in unmittelbarer Kupplung der beiden Vorlagen, während natürlich nachträgliche Destillation bei 100° nicht mehr möglich ist. Darin sind eigenartige Erscheinungen zutage getreten, deren theoretische (kolloidchemische) und praktische (technisch-chemische) Erörterung den Inhalt meiner ersten Mitteilung bildeten.

Versamlungsberichte.

Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, der Medizin und der Technik am Niederrhein.

(Gegründet im Dezember 1911.)

Arbeitsbericht über das Jahr 1927.¹⁾

Im Jahre 1927 sind in 12 öffentlichen Sitzungen 30 fachgeschichtliche Vorträge (laufende Nummern 228 bis 257 in 10½ Arbeitsjahren) in Bonn, Düsseldorf, Leverkusen und Höchst am Main vor zusammen 1037 Zuhörern veranstaltet worden. Die einzelnen Vorträge dauerten 20 bis 60 Minuten und waren gewöhnlich mit Lichtbildern oder Vorlagen unterstützt. Auf die Aussprachen nach den Vorträgen wurde wie früher Wert gelegt. Der 15. größere „Sammelbericht“ kann hoffentlich 1928 gedruckt werden. Mehr oder weniger ausführliche Vortragsauszüge in Fach- und Tagespresse sind wie in den Vorjahren erfolgt.

Die Höchstmitgliederzahl von 630 im Jahre 1922 ist leider noch nicht wieder erreicht. Am 31. Dezember 1927 waren zusammen 596 Mitglieder und seit 1913 ein Ehrenmitglied (Herr Sudhoff). In der Sitzung zu Höchst am Main am 8. 12. gründete der Vorsitzende der Gesellschaft, unterstützt vor allem von Herrn W. Haberling als Mitvortragendem und von Herrn E. Bryk von den Höchster Farbwerken, die neue Ortsgruppe Höchst-Frankfurt a. M. der Gesellschaft.

Der Gesamtvorstand bestand 1927 aus folgenden Herren: Vorsitzender, geschäftsführendes Vorstandsmitglied und Schatzmeister P. Diergart, Chemiker in Bonn; ferner A. Dyroff, o. Prof. der Philosophie, derz. Prorektor der Universität Bonn; H. Fühner, o. Prof. der Pharmakologie, derz. Dekan der medizinischen Fakultät der Universität Bonn; E. Gallus, Augenarzt in Bonn; K. Schmiz, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Universität Bonn; F. Lejeune, Priv.-Doz. für Medizingeschichte an der Universität in Köln; F. Gartenschläger, Chemiker und Abteilungsvorsteher der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Leverkusen, und W. Haberling, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Medizinischen Akademie in Düsseldorf und Obermedizinalrat in Koblenz.

Es folgt nun das Wichtigste über die 12 Sitzungen mit 30 Vorträgen des Jahres 1927:

96. Sitzung, Bonn, Chemisches Institut der Universität, gemeinsam mit der Naturwissenschaftlichen und Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn, 9. Februar. 160 Teilnehmer. Vorsitz O. Wilckens, Bonn. H. Rheinboldt, Bonn: „Hundert Jahre Aluminium“ mit Versuchen, Vorlagen und L.²⁾

97. Sitzung, Bonn, Institut für geschichtliche Landeskunde der Rheinlande an der Universität, 21. Februar, 10 Teilnehmer. Vorsitz P. Diergart, Bonn. 1. P. D.³⁾, Bonn: „Hinweisende Worte auf die Bedeutung der strengen mathematisch-natur-

wissenschaftlichen Methode für Spinozas System, anlässlich seines heutigen 250. Todestages“ (L.). 2. P. D., Bonn: „Edmund O. von Lippmann, dem Meister der Chemiegeschichte, zum 70. Geburtstag“ (L.). 3. F. Steinbach, Bonn: „Beziehungen zwischen der Entstehung der Siedlungstypen und den Fragen agrarischer Betriebstechnik“ (L.).

98. Sitzung, Bonn, Akademisches Kunstmuseum, gemeinsam mit der Bonner Anthropologischen Gesellschaft, 25. Februar. 75 Teilnehmer. Vorsitz P. D., Bonn und J. Sobotta, Bonn. 1. J. Sobotta, Bonn: „Neues über Otto Friedrich Karl Deiters, den Bonner Anatomen, 1834 bis 1863“. 2. R. Koch, Frankfurt a. M.: „Die Leistungen der Medizin der Primitiven.“

99. Sitzung, Düsseldorf, Zoologischer Garten, Wirtschaftsgebäude, 19. März. 23 Teilnehmer. Vorsitz P. D., Bonn. 1. R. Hennig, Düsseldorf: „Ein Flugversuch in Rom im Jahre 67 nach Chr.“ 2. J. Herting, Düsseldorf-Grafenberg: „Drei Entlassungsscheine, sogenannte Kundschaften der Handwerksgezellen vom Ende des 18. Jahrhunderts.“ 3. F. P. Liesegang, Düsseldorf: „Die Begründung der Reihenphotographie vor fünfzig Jahren.“ 4. P. D., Bonn: „Aus den Anfängen der Gerichtschemie, 1771 bis 1811.“ 5. G. Aulmann, Düsseldorf: „Die technischen Einrichtungen der neuen großen Leuchtfondäne im Zoologischen Garten der Stadt Düsseldorf“, mit Besichtigung. 6. R. Hofschlaeger, Krefeld: „Heilkunst und Zierkunst, ein Beitrag zur Urmedizin.“ 7. F. Lejeune, Köln: „Sinn und Ziel der Leibesübungen, geschichtlich betrachtet.“

100. Sitzung, Bonn, Akademisches Kunstmuseum, 2. Mai. 120 Teilnehmer. Vorsitz P. D., Bonn. K. Sudhoff, Leipzig: Festrede über „Kos und Knidos, zwei alte Pflegestellen des Arallichen im ägäischen Meere“ (L.). Anschließend Festessen im Neuen Bergischen Hof.

101. Sitzung, Düsseldorf, Aula der Städtischen Luisenschule, 5. Mai. 120 Teilnehmer. Vorsitz K. Nörrenberg, Düsseldorf. Feier anlässlich des 150. Geburtstages von Johann Friedrich Benzenberg, gemeinsam mit dem „Düsseldorfer Geschichtsverein“ und dem „Naturwissenschaftlichen Verein“ zu Düsseldorf. 1. J. Heyderhoff, Düsseldorf: „B. als Politiker.“ 2. W. Erpelt, Düsseldorf: „B. als Naturforscher.“

102. Sitzung, Bonn, Orientalisches Seminar der Universität, 19. Juli. 25 Teilnehmer. Vorsitz P. D., Bonn. 1. A. Schott, Bonn: „Naturwissenschaft und Technik in der Sargonidenzeit (7. Jahrhundert v. Chr.).“ 2. P. D., Bonn: „Johann Christian Poggendorff und die Naturforschung, anlässlich seines 50. Todesjahres.“

103. Sitzung, Bonn, Akademisches Kunstmuseum, 26. Juli, zugleich 9. Hauptversammlung. Vorsitz P. D., Bonn. 45 Teilnehmer. 1. F. M. Feldhaus, Berlin-Tempelhof: „Über die technischen Leistungen des Altertums“ (L.). 2. Jahres- und Kassenbericht, Vorstandswahl, besondere Wünsche der Mitglieder, kürzere Fassung des Gesellschaftsnamens; berichtet v. P. D., Bonn.

104. Sitzung, Leverkusen, Großer Vortragssaal im Hauptverwaltungsgebäude der I. G. Farbenindustrie A.-G., 27. Juli. 100 Teilnehmer. Vorsitz P. D., Bonn, und H. Fühner, Bonn. 1. W. Haberling, Koblenz-Düsseldorf: „Der Kampf um die Einführung chemischer Heilmittel, besonders des Anti-

¹⁾ Jahresbericht über das Jahr 1928 siehe Ztschr. angew. Chem. 40, 210 u. 211 (1927).

²⁾ L. bedeutet Lichtbilder.

³⁾ P. D. bedeutet im folgenden „Paul Diergart, Bonn“.