

Sylvinsäure verhält sich nämlich auch in dieser Beziehung wie die Fettsäuren, d. h. neutrale und sogar noch schwach saure Harzseifenlösungen färben Lakmuspapier blau.

Die nähere Untersuchung der beiden oben erwähnten Muster von krystallisirter Sylvinsäure ergab nun, dass dieselben nicht nur oxydierte Harzsäuren, sondern auch noch eine geringe Menge Unverseifbares enthielten. Nachstehend die Analysenresultate.

	A	B
Säurezahl	181,6	182,6
Innerre Verseifungszahl	180,0	181,9
Oxydierte Harzsäuren, Proc.	2,5	1,4
Unverseifbares	0,8	0,7
Molekulargewicht der reinen Sylvinsäure	301,4	301,6

Ohne Zweifel bleiben die oxydierten Harzsäuren als nicht krystallisirbar zwar beim Umkristallisiren in den Mutterlaugen zurück, bilden sich aber beim Trocknen der Krystalle stets wieder von Neuem, wahrscheinlich gemeinsam mit geringen Mengen unverseifbarer Substanzen. Zum Überfluss hat Maly⁵²⁾ schon vor bald 30 Jahren constatirt, dass die krystallisirte (Abietin- bez.) Sylvinsäure beim Liegen an der Luft an Gewicht zunimmt.

Versuche, durch Trocknen der Krystalle in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre eine Oxydation zu verhindern, habe ich bis jetzt nicht angestellt. Das vorstehend Mitgetheilte dürfte genügen, zu bestätigen, dass nicht, wie Tschirch meint, die Namen Sylvin- und Abietinsäure schon für ganz verschiedene Substanzen angewendet wurden, sondern dass die Abietinsäure von Baup, Maly und Mach, sowie die Sylvinsäure von Unverdorben, Trommsdorf, Rose und Siewert eine und dieselbe Säure $C_{20}H_{30}O_2$ waren.

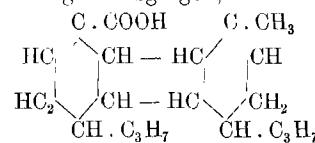
IX. Constitution der Sylvinsäure.

Trotzdem es noch nicht gelungen ist, Sylvinsäure und Pinen in einander überzuführen⁵³⁾, ist eine nahe Verwandtschaft derselben wohl ausser Zweifel. Da nun das Pinen beim Erhitzen mit Jod in Cymol übergeht⁵⁴⁾, so darf man wohl annehmen, dass auch die Sylvinsäure zwei theilweise

hydrirte Benzolringe, zwei Methylgruppen und, zu letzteren in p-Stellung, zwei Seitenketten mit dem Kern C_3 ⁵⁵⁾ enthält, nur mit der Abänderung, dass in einer der vier Seitenketten eine Methyl- zur Carboxylgruppe oxydiert ist. Über die Stellung der letzteren giebt der Umstand einen gewissen Anhaltpunkt, dass die Sylvinsäure beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, in den Äthylester übergeführt wird. Da nun nach Menschutkin die Geschwindigkeit der Esterbildung abnimmt, je nachdem die Carboxylgruppe an ein primäres, secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so darf man wohl für die Sylvinsäure den letzten dieser drei Fälle annehmen.

Für die Jodzahl der krystallisierten Sylvinsäure fand ich — allerdings neben höheren Werthen — 171,2 und 172,2. Ich glaube hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Sylvinsäure zwei Doppelbindungen hat, denn es berechnet sich hierfür die theoretische Jodzahl 167,9.

Den vorstehenden Bedingungen entspricht die Sylvinsäureformel, von welcher Bischoff und Nastvogel ausgingen, nämlich



Natürlich sind noch weitere Untersuchungen nothwendig, um diese Formel endgültig zu begründen. Immerhin erklärt sie die Analogien der Sylvinsäure mit den ungesättigten Fettsäuren, denn nach Baeyer⁵⁶⁾ verhalten sich die partiell hydrirten Säuren der aromatischen wie die ungesättigten Säuren der Fettreihe. Da ferner die ersten Säuren nach Baeyer stark zu molekularen Umlagerungen geneigt sind, so ist die obige Formel auch mit den Resultaten von Schreder¹⁵⁾, Ciamician¹⁶⁾ und Bruylants¹⁷⁾ in Einklang zu bringen.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Von R. Gnehm.

Eine Mühle, die im Laboratorium zum Pulverisiren von festen Körpern, zur Herstellung von Pasten u. s. w. angewendet werden kann, lässt sich ohne grosse Kosten nach

⁵²⁾ Lieb. Ann. **161**, 115.
⁵³⁾ Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern beide Terebinsäure. Bei der Reduction der Coniferenharzsäuren mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielt Haller (Ber. **18**, 2165) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Nach Vesterberg (Ber. **19**, 2167) ist derselbe indessen ein Gemisch von Colophen $C_{20}H_{32}$ und Colophendihydriin $C_{20}H_{34}$, welche bei der Reduction der Pimarsäure successive entstehen.

⁵⁴⁾ In der Harzessenz fand Kelbe (Lieb. Ann. **210**, 1) Metaisocymol.

⁵⁵⁾ Maly erhielt beim Schmelzen seiner krystallisierten Abietinsäure mit Kali Propionsäure.

⁵⁶⁾ Vergl. die Untersuchungen Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren, Lieb. Ann. **245**, **251**, **258**, **266**, **269**.

Art der Indigomühlen auf folgende Weise construiren.

Ein Stück Gasrohr *A* von entsprechenden Dimensionen (z. B. 127 mm lang und 103 mm weit, siehe Fig. 1) wird beim einen Ende an der Innenseite (*B*₁), beim andern von aussen (*B*₂) mit einem je 120 mm langen Gewindeeinschnitt versehen. Zwei Messing-

sionen sind aus Fig. 3 ersichtlich.) In das aus dem Kolben hervorragende Ende des Rohres *C* wird mit Hülfe eines Korkes *E* und des Glas- oder Metallrohres *F* die Rührwelle (an der z. B. ein Schultze'scher Rührer¹⁾ sitzt) durchgeleitet. An den Glassutzen *D*₂ ist der Rückflusskühler angegeschlossen; durch *D*₁ kann nach Bedarf flüssiges

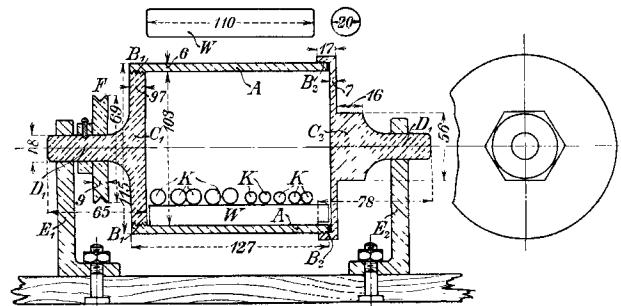


Fig. 1.

platten *C*₁ und *C*₂ werden so geformt, dass die eine bei *B*₁, die andere bei *B*₂ mit dem Eisenrohr verschraubt werden kann, wodurch eine geschlossene Trommel gebildet ist. Die beiden Messingböden besitzen Vorsprünge, die als Lagerzapfen *D*₁ und *D*₂ dienen und das Einsetzen in ein Eisengestelle *E*₁ *E*₂ ermöglichen.

Mit Hülfe der Seilrolle *F* kann der Tambour in Rotation gebracht werden.

Zum Chargiren und Entleeren ist die Messingplatte *C*₂ loszuschrauben. Gleichzeitig mit dem zu bearbeitenden Material werden mehrere Eisencylinder (*W*) oder Kugeln (*K*) oder beides zusammen eingegeben.

Der Cylinder lässt sich auch in eine Schüttelmaschine einspannen.

Die Einrichtung leistet z. B. gute Dienste beim Behandeln von Cellulose mit starker Natronlauge und ähnlichen Operationen.

Selbstredend eignet sich die Vorrichtung nur zur Bearbeitung solcher Substanzen, denen die Anwesenheit von Eisen und Messing keinen Schaden zufügt.

Für Operationen, welche continuirliches Rühren im Glaskolben neben Erhitzen am Rückflusskühler und gleichzeitige Zugabe an fester oder flüssiger Substanz bedingen, wird im hiesigen Laboratorium seit mehreren Jahren folgende einfache Einrichtung gebraucht, die sich für gewisse Arbeiten als ausserordentlich zweckmässig erwiesen hat.

In den Hals des Kolbens *A* (Fig. 2) wird vermittelst eines durchlochten Kautschuk- oder Korkpropfens *B* das Glasrohr *C* (Fig. 2 und 3) eingesetzt, an welches zwei Seitenstutzen *D*₁ und *D*₂ aus entsprechend weiten Glaskröpfchen angeschmolzen sind. (Die Dimen-

oder festes Material in das im Kolben befindliche Reactionsgemisch eingetragen werden.

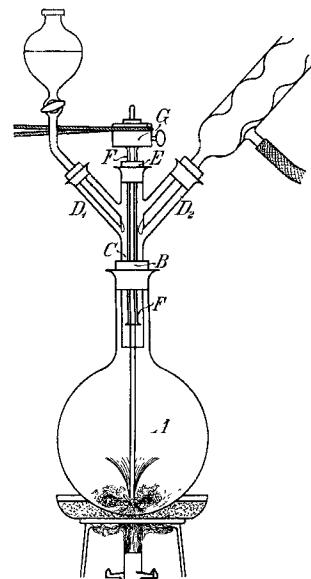


Fig. 2.

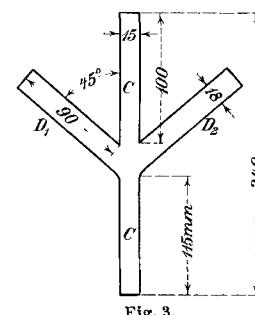


Fig. 3.

Der Antrieb des Rührers erfolgt durch die Rolle *G*.

¹⁾ Berl. Ber. 1896, 2883.