

sam auf 120° gebracht. Die gesammte Anthraflavinsäure ist dann in wasserlösliche Form übergeführt. Die gebildete Sulfosäure bildet ein in überschüssiger Natronlauge leicht lösliches Natriumsalz. Diese Eigenschaft unterscheidet sie scharf von der ohne Zusatz von Quecksilber dargestellten Anthraflavinsulfosäure, deren Natriumsalz selbst in geringem Ueberschusse von Natronlauge unlöslich ist.

Die weiteren wissenschaftlichen Resultate dieser Arbeit beabsichtige ich später zu veröffentlichen.

Uerdingen a. Rhein, den 21. November 1903.

705. Alb. Vesterberg: Reten aus Abiëtinsäure.

(Eingegangen am 24. November 1903.)

Der Kohlenwasserstoff Reten, $C_{18}H_{18}$, findet sich bekanntlich theils in einigen fossilen Coniferenharzen aus Torf- und Braunkohlenlagern, theils wird er bei trockner Destillation von Nadelhölzern gebildet und kann daher aus Nadelholztheer gewonnen werden. Schon Kraus, wie später Fritsche, vermutheten daher genetische Beziehungen zwischen dem Reten und den Coniferenharzen; Letzterer suchte jedoch vergebens, Reten aus Colophonium durch trockne Destillation und Ueberhitzung der Dämpfe darzustellen¹⁾.

Für einen Zusammenhang zwischen Reten und Colophonium sprach indessen ein Versuch von Kelbe²⁾. Derselbe erhitzte die hochsiedenden Producte der trocknen Destillation des Colophoniums, das sogen. Harzöl, mit Schwefel auf etwa 200° , wobei sich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid entwickelten. Aus dem Rückstande erhielt Kelbe bei hoher Temperatur ein krystallinisch erstarrendes Destillat, das nach Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. $94-95^{\circ}$ ergab. Obgleich Kelbe keine Analyse dieser Substanz mittheilt, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie Reten gewesen ist. Nach Kelbe soll man dieselbe Substanz auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Harzöl erhalten. Eigentümlich ist jedoch, dass sie sich nicht unverändert destilliren liess, sondern dabei in einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86° überging, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirte

¹⁾ Wie schon Fritsche und Ekstrand angedeutet haben, ist es nicht unmöglich, obgleich auch nicht bewiesen, dass Pelletier und Walters sogenanntes Metanaphthalin, welches dieselben aus Harzöl vom Sdp. $280-350^{\circ}$ isolirt haben, hauptsächlich aus Reten bestanden hat.

²⁾ Diese Berichte 11, 2174 [1878].

und- etwa der Formel $(C_{10}H_{11})_n$ entsprach (Kelbe giebt selbst keine Formel an). Spätere Untersuchungen über diese Substanzen habe ich nicht finden können. Doch liegt ein Patent der Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau, Baden,¹⁾ vor, nach dem Reten aus Harzöl durch Erhitzen mit Schwefel dargestellt werden soll. Angeblich wird dasselbe dabei aus Tetrahydroreten des Harzöls gebildet.

Die Angaben von Kelbe haben den Verfasser veranlasst, die Einwirkung von Schwefel auf einen bestimmten, definirbaren Gemengtheil des Colophoniums, nämlich die Abiätinsäure, zu untersuchen. Beim ersten Versuche, bei dem die Säure mit $\frac{1}{3}$ Schwefel auf $200-250^{\circ}$ erhitzt und dann destilliert wurde, erhielt ich jedoch nur Spuren einer retenähnlichen Substanz. Durch folgende Abänderung des Verfahrens wurde aber eine bessere Ausbeute erzielt.

50 g krystallisierte Abiätinsäure, mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefel gemengt, wurde in einer geräumigen Retorte erhitzt. Gegen 200° begann eine lebhafte Entwicklung an Schwefelwasserstoff, während eine geringe Menge widerlich riechender Oeltropfen nebst Spuren von Wasser und einer farblosen, krystallisirenden Substanz überdestillirte. Sowie die Gasentwicklung nachliess, wurde die Temperatur allmählich bis auf 250° gesteigert, dann aber wurde die Destillation im Vacuum (bei etwa 20 mm Druck) vorgenommen. Die Siedetemperatur blieb jetzt eine Zeit lang bei etwa $260-270^{\circ}$ constant, und es setzte sich im Retortenhalse eine gelbliche, krystallinische, an Theertalg erinnernde Masse ab. Die Menge derselben betrug etwa 11—12 g. Beim Fortsetzen des Destillirens stieg die Temperatur allmählich, während das Destillat, welches nicht mehr krystallinisch erstarrte, immer zähflüssiger und zuletzt ganz pechähnlich wurde.

Das genannte krystallinische Destillat wurde, in Aether gelöst, mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, wodurch amorphe, dunkelgefärbte, saure Verunreinigungen entfernt wurden. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei eine kleine Menge gelbbraunen Oels zurückblieb. Die alkoholische Lösung aber erstarrte bald durch Ausscheidung von tafelförmigen Krystallen. Durch ein paar Krystallisationen aus heissem Alkohol wurde so eine ziemliche Menge (etwa 3.2 g) ganz reinen Retens erhalten. Mit Einberechnung des in den Mutterlaugen gebliebenen durfte die Gesamtausbeute auf etwa 8—10 pCt. geschätzt werden können.

Das Reten wurde in folgender Weise identificirt. Es schmolz bei $98-99^{\circ}$ und bildete in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht lösliche Krystallblätter von schönem, perlmutterartigem Glanz. Die Pikrinsäureverbindung, nach Ekstrand dargestellt, bildete orange gelbe

¹⁾ Diese Berichte 21, 553 (Ref.) [1888].

Krystallnadeln, die bei 127° schmolzen (Ekstrand giebt $123-124^{\circ}$ an) und (auf Grund der Titration mit Natron in alkoholischer Lösung) fast genau die berechnete Menge Pikrinsäure enthielten. 1 g des Kohlenwasserstoffs, nach Bamberger und Hooker in Eisessig mit Chromsäure oxydirt, gab eine reichliche Menge an Retenchinon als schön orangerothe, fast metallglänzende Blätter und platte Prismen¹⁾, die nach einigen Krystallisation aus Chloroform und Alkohol constant bei 198° schmolzen und beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge genau die von Bamberger und Hooker angegebene Orthodiketonreaction gaben.

Man dürfte also berechtigt sein, in der Abiëtinsäure wenigstens eine der Muttersubstanzen des Retens zu erblicken und zwar sowohl des natürlichen Retens, als des im Nadelholztheer vorkommenden.

Da nun das Reten dank den schönen Untersuchungen von Bamberger und Hooker ein Körper von genau bekannter Constitution ist, darf man sicher erwarten, dass durch die Umwandlung von Abiëtinsäure in Reten einiges Licht geworfen werden wird auf die Constitutionsfragen der Coniferenharzsäuren, sowie der unzweifelhaft mit diesen zusammenhängenden Diterpene.

Ich beabsichtige, die Untersuchung bei Gelegenheit fortzusetzen und dabei auch das Verhalten von anderen Harzsubstanzen und von Diterpenen zu Schwefel zu studiren.

Ultuna bei Upsala, im November 1903.

706. Rudolf Schenck: Untersuchungen über den Phosphor. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Im März dieses Jahres berichtete ich²⁾ über eine fein vertheilte, hellrothe Modification des Phosphors und über ihre merkwürdigen Eigenschaften. Die Eigenthümlichkeit, sich mit Ammoniak und anderen Basen schwarz zu färben und bei der Behandlung mit Säuren die Farbe zu regeneriren, ist eine besonders charakteristische. Es war

¹⁾ Bamberger und Hooker beschreiben (Ann. d. Chem. 229, 117) das Retenchinon als Nadeln oder platte Prismen und erhielten die Substanz nur unter besonderen Umständen als Blätter, während meine Substanz aus Alkohol und Chloroform fast immer in Blätter krystallisirte. Eine Erklärung dieser Abweichung kann ich zur Zeit nicht finden.

²⁾ Diese Berichte 36, 979 [1903].