

hinzu, so entsteht eine teils milchige, teils ölige Suspension. Diese wird mit Äther aufgenommen und der nach Abdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121°.

0.2660 g Sbst.: 23.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.18.

1.2-Dimethoxy-4-benzaloxim, $C_6H_5(OCH_3)_2.CH:N.OH$.

Methylvanillin, in möglichst wenig Alkohol gelöst, wurde mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung versetzt. Die allmählich in quantitativer Menge sich ausscheidenden Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz beginnt bei 87° zu sintern und schmilzt bei 90°.

0.2283 g Sbst.: 16.2 ccm N (26°, 755 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.81.

1.2-Dimethoxy-4-benzylamin-Chlorhydrat,

$C_6H_5(OCH_3)_2.CH_2.NH_2.HCl$.

In die alkoholische Lösung des Oxims wurden portionsweise Natriumamalgame in starkem Überschuß eingetragen und durch Essigsäurezusatz die Reaktion stets sauer gehalten, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und aus der mit Ätzkali getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorhydrat desamins ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 257—258°.

0.2566 g Sbst.: 16.6 ccm (25°, 751 mm).

$C_9H_{14}O_2NCl$. Ber. N 6.99. Gef. N 7.11.

12. Alb. Vesterberg: Zur Kenntnis der Coniferenharzsäuren. VI¹⁾.

Die empirische Formel der Abietinsäure.

Durch Zusammenstellung von älteren und eigenen Elementaranalysen der Abietinsäure versuchte Mach²⁾ den Beweis zu erbringen, daß die ältere Formel dieser Säure $C_{20}H_{30}O_2$ durch $C_{19}H_{28}O_2$ zu ersetzen sei. Weil aber die Elementaranalysen hier nur schwerlich den entscheidenden Ausschlag geben können — $C_{20}H_{30}O_2$ entspricht C = 79.47, H = 9.94 pCt., während $C_{19}H_{28}O_2$ C = 79.16,

¹⁾ Siehe diese Berichte **38**, 4125 [1905].

²⁾ Monatsh. für Chem. **14**, 186 [1893].

$H' = 9.72$ pCt. gibt —, habe ich es kurz nachher versucht, eine Entscheidung zu finden nach einer Methode, die mir früher bei der Dextropimarsäure gute Resultate ergeben hatte, nämlich durch die acidimetrische Titrierung in alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator. Ich habe für die folgenden, zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Titrierungen einige sorgfältig gereinigte Präparate der Säure verwendet¹⁾.

I. 0.6735 g Abietinsäure (aus dem Piperidinsalz), 1 Stunde bei 100° getrocknet²⁾, mit alkoholischem Kali titriert, gab ein Äquivalentgewicht der Säure von 300.4.

II. 0.7377 g Säure (welche zwei Mal in das Piperidinsalz übergeführt worden war), im Exsiccator getrocknet, gab beim Titrieren mit Barytlauge Äq.-Gew. = 301.2.

III. 0.6812 g Säure (dieselbe wie in II), exsiccator trocken, in 25 cem. Alkohol (von 96 Vol.-pCt.) gelöst, mit alkoholischem Kali (etwa $\frac{1}{10}$ -normal) titriert, gab Äq.-Gew. = 303.4.

IV. 0.4769 g Säure (aus umkrystallisiertem, saurem Natriumsalz), kurze Zeit in gelinder Wärme getrocknet, verbrauchte 15.82 cem $\frac{1}{10}$ -alkoholische Natronlauge: Äq.-Gew. = 301.5.

Äq.-Gew. für $C_{19}H_{28}O_2$. Ber. 288.22.

» » » $C_{20}H_{30}O_2$. » 302.24.

Gef. 300.4, 301.2, 303.4, 301.5.

Die Titrationsen sprechen also entschieden zugunsten der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Und da neuerdings auch Paul Levy³⁾ zu derselben Formel gekommen ist, sowohl durch zwei Titrationsen der freien Säure, als durch drei Natriumbestimmungen im krystallisierten Natriumabietinat, dürfte die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ wohl endgültig zu streichen sein und die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ als festgelegt betrachtet werden können.

Oxydation von Abietinsäure durch Hypobromit.

Nachdem Diels und Abderhalden⁴⁾ durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Cholesterin eine krystallisierende Säure $C_{27}H_{44}O_4$ erhalten hatten, machte ich einige Versuche, die Abietinsäure durch dasselbe Mittel zu oxydieren. Es wurden dabei erhalten:

¹⁾ Eine Reihe krystallisierender Salze der Abietinsäure, von denen einige (z. B. das saure Natriumsalz und die neutralen Salze von Lithium, Dipropylamin und Piperidin) zur Reinigung der Säure geeignet sind, werde ich später näher beschreiben.

²⁾ Bei längerem Trocknen färbte sich die Säure unter Gewichtsvermehrung gelblich.

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. **18**, 1739 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 3177 [1903]; **37**, 3092 [1904].

teils in geringer Menge eine in Nadeln krystallisierende Säure, die bei 199° schmolz, teils in etwas größerer Menge ein ebenfalls in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz, das aus natriumhydrathaltigem Wasser umkrystallisiert werden konnte. Letzteres enthielt nach einer Analyse in lufttrocknem Zustande: 4.55 pCt. Natrium, 31.3 pCt. Wasser. Die hieraus durch Chlorwasserstoffsäure freigemachte Säure ist nicht krystallisiert erhalten worden. Bisher habe ich leider, weil passende Anordnungen für Ausführung von Elementaranalysen nicht zur Verfügung stehen, eine nähere Untersuchung von diesen Oxydationsprodukten nicht vornehmen können. Wahrscheinlich wird bei der Oxydation eine Äthylenbindung angegriffen. Wenigstens eine solche Bindung muß sich in der Abietinsäure finden, denn dieselbe hat mir eine »Jodzahl« von 77.0 gegeben, während eine Äthylenbindung theoretisch 83.8 verlangt.

Verhalten der Dextropimarsäure beim Destillieren im Vakuum.

Weil Klason und Köhler gegen meinen Nachweis, daß sich die Dextropimarsäure im Vakuum unverändert destillieren lasse¹⁾, den Einwand gemacht haben, daß nicht untersucht worden ist, ob auch das optische Drehungsvermögen dabei unverändert bleibt²⁾, habe ich meine Versuche in dieser Richtung ergänzt und dabei gefunden, daß die Säure beim Destillieren auch in bezug auf das Drehungsvermögen keinerlei Veränderung unterliegt.

Drehungsbestimmungen. Eine alkoholische Lösung von Dextropimarsäure (nicht destilliert, Schmp. 210—211°), welche in 100 ccm 1.6168 g Sbst. enthielt, drehte bei 17° im 2 dcm-Rohr 2° 21' nach rechts.

Eine Lösung derselben Säure, nach Destillieren im Vakuum, 100 ccm = 1.228 g Sbst., drehte bei 17° im 2 dcm-Rohr 1° 32' nach rechts.

$$[\alpha]_D \text{ vor dem Destillieren} = + 62.9^\circ$$

$$\text{» nach » » » } = + 62.4^\circ$$

Die Differenz 0.5° ist also nicht größer, als daß sie durch Versuchsfehler verursacht sein könnte. Daß die verwendete Säure, obgleich von richtigem Schmelzpunkte, gegen meine frühere Bestimmung, $[\alpha]_D = 72.5^\circ$, sich ein wenig schwächer rechtsdrehend gezeigt hat und daher wohl nicht völlig rein gewesen ist, dürfte für die vorliegende Frage ohne Belang sein. Vielleicht könnte man in der genannten Abweichung eine Andeutung der Existenz einer Linksform der Dextropimarsäure sehen.

¹⁾ Diese Berichte **19**, 2172 [1886].

²⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **2**, 10 [1905].

Im Gegensatz zur Abietinsäure, welche sich an der Luft unter Gelbfärbung allmählich oxydiert, ist die Dextropimarsäure durchaus luftbeständig. Sogar an fast zwanzigjährigen Präparaten ist keinerlei Veränderung zu beobachten.

Siedepunkt der Dextropimarsäure. Beim Sieden im Vakuum zeigt die Säure einen konstanten Siedepunkt, und zwar bekam ich einen solchen von 282° (unkorr.) bei etwa 15—20 mm Druck. Die Bestimmung ist jedoch nur als vorläufig anzusehen, weil mir bei deren Ausführung kein genaues Vakuummeter zur Verfügung stand.

Ultuna. Upsala, Dezember 1906.

13. Arthur Slator:

Über Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung.

(Eingeg. am 17. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

In einer Mitteilung an die Chemical Society¹⁾ habe ich einige Messungen der Geschwindigkeit alkoholischer Gärung veröffentlicht. Die Untersuchungsmethode bestand darin, die Geschwindigkeit in sehr kleinen Bereichen der Reaktion zu messen, so daß die Konzentration der Lösung während eines Versuches praktisch unverändert blieb. Die Geschwindigkeit der Gärung wurde durch den Druck der entwickelten Kohlensäure gemessen. Die wenigen, in der Notiz angegebenen Messungen wurden mit dem Apparat ausgeführt, der in meiner früheren Abhandlung beschrieben ist. Zweck der vorliegenden Bemerkungen ist es, die von Buchner und Meisenheimer²⁾ ausgesprochene Ansicht, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt der Vergärung von Glucose durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure sei, einer Kritik zu unterwerfen. Die folgenden Punkte beweisen, daß die Milchsäure kein solches Zwischenprodukt sein kann.

Erstens wird die Milchsäure durch Hefe überhaupt nicht oder nur sehr langsam und unvollständig vergoren. Wenn dagegen die Milchsäure ein Zwischenprodukt ist, muß sie eben so schnell vergoren werden, als sie durch die Reaktion gebildet wird, da sie sich sonst in der Lösung anhäufen würde. Es müßte also die Milchsäure in Berührung mit Hefe mindestens ebenso schnell wie Glucose vergären. Es wäre allerdings denkbar, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 128 [1906].

²⁾ Diese Berichte 37, 417 [2904]; 38, 620 [1905].