Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

99. Ueber das Harz von *Picea vulgaris* L. *var. montana* Schur.

Von Hans Binder.

(Eingegangen den 6. X. 1914.)

Von *Picea vulgaris* L. *var. mont.* Schur. wird Harz in Ungarn nirgends systematisch gesammelt, man benutzt nur das freiwillig aus dem Baume ausfließende Harz. Wohl gibt es in einigen Gegenden Ungarns Leute, die damit Handel treiben, doch sind es meist ältere Männer oder Kinder. Diese verwunden die Bäume sehr tief, um möglichst viel Harz in kurzer Zeit zu erhalten. Eine eigentümliche Methode der Harzung wird in der Umgegend von Jernest (Jogaroser Komitat) angewendet:

In die alten, zum Teile kranken Bäume wird ungefähr mannshoch eine ziemlich große Vertiefung angebracht, in diese Reisig gelegt und dieses angezündet. Darauf entzündet sich auch der obere Teil des Baumes, verbrennt langsam, das Harz schmilzt und fließt in großen Mengen aus. Es resultiert ein schönes, helles, aromatisch riechendes Produkt. — Daß natürlich solche Verfahren für den Holzwert nicht sehr vorteilhaft sind, ist natürlich, ebenso, daß sich die Forstleute gegen eine solche Harzung der Fichte sträuben.

Dr. Augustin befaßt sich schon lange mit der Frage, ob es nicht möglich wäre, in Ungarn eine Harzindustrie ins Leben zu rufen; er hielt zu diesem Zwecke mehrere Vorträge, sammelte das Harz aus verschiedenen Gegenden und untersuchte es. Natürlich waren die Forstleute sowohl pro als auch contra, doch wird, um die Frage wissenschaftlich und experimentell zu beantworten, wahrscheinlich ein Gebiet zu diesem Zwecke abgesteckt werden.

Untersucht wurde ein Siebenbürgisches Harz zum ersten Male von Tschirch und Koch¹⁾, dann 1910 von Erdei Aladár²⁾

¹⁾ Dieses Archiv 1902.

²⁾ Dissertation, Budapest 1910.

Schon bei der Untersuchung des siebenbürgischen Harzes¹⁾ fiel es auf, daß es sich abweichend von dem Juraterpentin verhielt, obwohl beide Produkte von *Picea vulgaris* L. stammten. Allerdings konnte von dem ersteren nur Handelsmaterial von nicht ganz bestimmter Herkunft untersucht werden. Daher wollten wir Harz von einer siebenbürgischen Fichte untersuchen, das teilweise eigenhändig, teilweise in unserem Auftrage von Herrn Apotheker Wittmoger in Topánfaha (Com. Forda Aranyos) gesammelt worden war. Außerdem wollten wir an diesem Harz, da ziemlich frisches Material vorlag, die Einwirkung der Wärme studieren; denn es war zu prüfen, ob die krystallinen Körper beim Schmelzen des Harzes in amorphe übergehen oder umgekehrt. Der Gang der Untersuchung wäre somit einfach gewesen; wir hätten nur eine Analyse des Rohharzes und eine Analyse des geschmolzenen Harzes machen brauchen, um jene Frage entscheiden zu können. Doch gerade darin lag die Schwierigkeit, denn die einzige Methode, ein Bild über die Zusammensetzung des ganzen Harzes zu erhalten, ist die Tschirch's. Da die Körper aber hierbei längeren chemischen Prozessen unterworfen werden, so wäre es leicht möglich, daß sie sich dabei verändern. Es ergab sich für uns daher eine zweite Aufgabe von selbst; es mußten die krystallinen Bestandteile beider Harze auf möglichst einfachem Wege, ohne vielfache Reinigung über Salze isoliert werden, d. h. es mußte die Frage erörtert werden:

Erleiden die Bestandteile bei ihrer Isolierung aus dem Harzkörper eine Veränderung durch verschiedene Gewinnungsmethoden?

Dies mußten wir zunächst feststellen.

Rohmaterial.

Das Rohmaterial stammte von *Picea vulgaris* Lk. var. *montana* Schur., und war alles auf unsere Veranlassung hin gesammelt worden. Unser Material entsprach der Gemme molle + Galipot der französischen Harzindustrie. Dasselbe stellte ein unsauberes Gemenge von Harz, Nadeln, Holz- und Rindenstücken und Sand dar, das angenehm und intensiv nach Vanillin roch und etwas kratzenden, aber aromatischen Geschmack besaß. Es bestand aus härteren und weicheren Stücken, dazwischen waren noch dunkelbraune, glänzende Körner eingebettet. Die ersteren waren rosenrot gefärbt und zeigten einen muscheligen Bruch, aber zwischen den Zähnen sowie den Fingern wurden sie weich. Die weicheren Stücke waren schneeweiß, ganz mit Oel durchtränkt; beide wiesen unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit auf. Die größten Ver-

¹⁾ Tschirch und Koch, l. c.

unreinigungen wurden ausgelesen und das ganze Material gleichmäßig gemischt und verrieben.

Nachweis des Vanillins.

Zum Nachweise desselben wurden 300 g Harz in 500 g Aether aufgelöst. Das Filtrat mit Natriumbisulfidlösung ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Schwefelsäure zerlegt. Nach Vertreiben der schwefligen Säure wurde das Vanillin mit Aether aufgenommen, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther gereinigt. Es blieben nur schwach gefärbte Tropfen zurück, die mit Phloroglucin-Salzsäure und Eisenchlorid die charakteristischen Reaktionen gaben.

Bitterstoff.

500 g Harz wurden mit Wasser mehrmals ausgekocht und die Auszüge filtriert. Die Filtrate waren opaleszierend und nur nach mehrmaligem Filtrieren mit Kieselgur konnte eine spiegelklare Flüssigkeit erhalten werden, die eingedampft wurde; der Rückstand war dunkel gefärbt, in Aether und Alkohol leicht löslich, schmeckte bitter und seine Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine schwache Trübung.

Für die weitere Untersuchung wurde folgender Arbeitsplan innegehalten:

A. Isolierung der Krystalle des nicht vorbehandelten Rohharzes auf rein mechanischem und physikalischem Wege.

B. Isolierung der Krystalle des geschmolzenen Harzes auf demselben Wege wie unter A.

C. Isolierung sämtlicher Bestandteile des Rohharzes nach der Methode Tschirch's.

D. Isolierung sämtlicher Bestandteile des geschmolzenen Harzes wie unter C.

A. Isolierung der Krystalle des Rohharzes auf mechanischem oder physikalischem Wege.

Allgemeine Eigenschaften: Das Rohharz löst sich in den allgemeinen Harzlösungsmitteln, in 70%igem Alkohol aber nur schwer.

Konstanten.

Säurezahl¹⁾

a) auf direktem Wege bestimmt:

1 g Säure braucht im Mittel (3) 4,33 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. 121,58,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel (3) 4,13 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. 115,97,

¹⁾ Bei den Titrationen teilen wir nur das Mittel aus drei Bestimmungen mit.

Sogenannte Verseifungszahl.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel (2) 4,25 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 119,84,

b) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 4,4 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 123,55;nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 4,7 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 131,96;nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 3,9 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 109,51.

Das Rohharz lieferte also, wie nicht anders zu erwarten war, keine sogenannten Verseifungszahlen. Es verhält sich wie ein *Picea*-Harz.

Zur Isolierung der Krystalle mußte eine Methode verwendet werden, bei der die Körper womöglich keinen chemischen Eingriffen unterworfen wurden, bei der aber namentlich alle Wärme über 20—25° C. ausgeschaltet war. Es gibt nun mehrere ältere Methoden, die wohl der ersten Anforderung, nicht aber der zweiten entsprechen; anlehnend an die Verfahren von Cailliot, Vesterberg, Flückiger wurde nun folgender Weg eingeschlagen:

100 g möglichst gut verriebenes Harz werden mit 1 Liter 70%igem kalten Alkohol in einem Kolben unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, dann wird vom unlöslichen Rückstande abfiltriert und dies Verfahren so oft wiederholt, bis der unlösliche Anteil fast weiß und das Filtrat farblos geworden ist. Jener wird in 90%igem Alkohol gelöst und zur Krystallisation gestellt. Die Filtrate waren anfangs dunkel gefärbt, und es schieden sich nach einigen Tagen aus allen weiche amorphe Massen ab. Aus dem dritten Filtrate setzten sich nach 9 Monaten Krystalle ab, die verhältnismäßig leicht zu reinigen waren; als Krystallisationsmittel wurde anfangs ein Gemisch von Aethyl-Methylalkohol verwendet, doch konnten wir diesmal damit keine guten Resultate erzielen; deshalb wurden die schmierigen Krystalle mit wenig starkem Alkohol mehrere Male gewaschen, dann in Aether aufgelöst und zur Lösung ein Viertel 85%iger Alkohol gegeben. Auf diese Weise resultierten ziemlich rasch schöne Krystalle, die weiß waren und sich an der Luft nicht veränderten. Die Krystalle waren Drusen, doch hatten sich auch einige Blättchen gebildet, ähnlich der γ -Piceapimarsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 140—144°; eine alkoholische Lösung drehte die Polarisationssebene nach links: $[\alpha]_D = -54^{\circ} 32'$; $n = 5,815$.

Aus der Lösung des Rückstandes schieden sich schon nach 3 Tagen wenige Krystalle ab, aber erst nach 3 Monaten hatten wir eine größere Menge beisammen.

Diese Krystalle wurden ebenfalls gereinigt.

Nach Vesterberg lohnt es sich erst dann die Krystalle auf Pimarsäure zu verarbeiten, wenn eine Probe reichlich die Ammonreaktion gibt. Zu diesem Zwecke krystallisiert man solange aus 86%igem Alkohol um, bis eben die erwähnte Reaktion sofort und reichlich eintritt. Wir mußten aber 89%igen Alkohol anwenden, da unsere Krystalle in 86%igem viel zu schwer löslich waren. Aber auch nach 39maligem Umkrystallisieren erhielten wir nur Krystalle, die erst nach 8 Stunden anfangen, ein wenig krystallinisches Ammonsalz zu bilden. Der Schmelzpunkt wurde nach jeder dritten Krystallisation untersucht, er variierte ziemlich, von der 36. bis 39. Umkrystallisation blieb er gleich, er betrug 124—136—139°. Da also auf diesem Wege kein besseres Resultat erreicht werden konnte, so wurde das übrige Material auf die schon erwähnte Art und Weise gereinigt; nach 10 maligem Umkrystallisieren erhielten wir schöne, weiße Krystalldrusen, deren Schmelzpunkt 140—144° betrug. In der Mutterlauge hatte sich ein feines Krystallmehl abgeschieden, das gesondert behandelt wurde.

Krystalle in Drusen.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 151°; die anfangs schön weißen Krystalle hatten nach einem Monat, trotzdem sie in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, ihre Form verloren und waren gelb geworden. Die Elementaranalyse der reinen Krystalle ergab sehr niedrige Werte, 78% C, während $C_{20}H_{30}O_2$ C = 79,47% verlangt; dies ist auch ein Zeichen, daß ein Gemisch vorliegt.

Konstanten.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,33 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 178,13;

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,17 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 173,25.

Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,11 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 171,56,

b) auf kaltem Wege:

nach 1×24 Stunden braucht 1 g Säure 6,285 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH =
V.-Z. k. 176,58,

nach 2×24 Stunden braucht 1 g Säure 5,95 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH =
V.-Z. k. 167,07,

nach 3×24 Stunden braucht 1 g Säure 5,41 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH =
V.-Z. k. 151,91.

J o d z a h l.

1 g Säure bindet im Mittel 32,42 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-J = 0,4117 J,
Jodzahl 41,17.

Eine alkoholische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Strahles nach links: $[\alpha]_D = -13^\circ 26'$; $c = 5,584$.

Es wurde nun eine Trennung mit Bleiacetat versucht, wie es später beschrieben ist. Die Krystalle konnten in einen mit Bleiacetat fällbaren und einen damit nicht fällbaren Teil zerlegt werden.

Laevopiceapimarsäure.

I. Mit Bleiacetat fällbarer Teil.

Das Bleisalz fiel in schneeweißen Flocken aus, war gelatinös, mit kleinen Krystallen durchsetzt. Es wurde nun mit HCl zerlegt, die Harzsäure mit Aether aufgenommen. Nach Verjagen derselben schieden sich schon nach einem Tage aus dem Rückstande schöne Nadelbüschelchen ab, die in eine hellgelbe amorphe Masse eingebettet waren. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant; er wurde zu 140 — 141° gefunden. Die Krystallform konnte nicht bestimmt werden, da sie nicht gut ausgebildet war, doch konnten wir die Drusenform feststellen. Auch nach 4 Monaten hatten sich diese Krystalle nicht verändert, trotzdem sie nur zwischen Filtrierpapier aufbewahrt wurden.

Die alkoholische Lösung drehte die Polarisationssebene nach links: $[\alpha]_D = -21^\circ 2'$; $c = 1,363$.

Die Substanz wurde wegen ihrer Linksdrehung *Laevopiceapimarsäure* genannt.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1214 g Substanz verbrannten zu 0,3525 g CO_2 u. 0,1108 g H_2O .
2. 0,1006 g Substanz verbrannten zu 0,2922 g CO_2 u. 0,0944 g H_2O .
3. 0,1300 g Substanz verbrannten zu 0,3785 g CO_2 u. 0,1170 g H_2O .

In Prozenten gefunden:				Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$:
C = 79,18	79,33	79,40	79,30	79,47
H = 10,13	10,10	10,00	10,07	9,94

Konstanten.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,846 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 192,28,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,426 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 180,44.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 7,59 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 218,12,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,74 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 189,25,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,28 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 176,25,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,81 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 163,15.

Im Mittel braucht

1 g Säure 6,67 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1306 K,

100 g Säure brauchen 13,06 K.

Die Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ braucht zur Bildung von $C_{10}H_{20}O_2K$ 12,958% K.

Die Laevopiceapimarsäure ist demnach eine einbasische Säure und gibt keine Verseifungszahlen.

Jodzahl.1 g Säure bindet im Mittel 67,85 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung
= 0,8617 J, Jodzahl 86,17.Eine Dijodverbindung $C_{20}H_{30}J_2O_2$ verlangt 84,1% J.

Die Säure enthält also eine doppelte Bindung.

Silbersalz der Laevopiceapimarsäure.

Zu einer mit verdünntem alkoholischen Ammoniak schwach alkalisch gemachten alkoholischen Lösung der Säure wurde eine auf die gleiche Weise bereitete Silbernitratlösung im Ueberschuß gegeben. Der entstandene schneeweiße Niederschlag wurde rasch zunächst zweimal mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Wasser vom Silbernitrat vollständig befreit. Das Silbersalz war leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Es wurde bei 70—80° getrocknet. Wo im folgenden nichts anderes angegeben ist, gilt diese Darstellungsweise für sämtliche übrigen Silbersalze.

0,1521 g Substanz ergaben

0,0575 g Ag_2SO_4 = 0,0398 g Ag = 26,16% Ag, $C_{20}H_{28}AgO_2$ verlangt. 26,40% Ag.

Bleisalz der Laevopiceapimarsäure.

Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit überschüssiger alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt; es bildete sich ein gelatinöser Niederschlag, der von Pb-Ionen befreit wurde; das Bleisalz wurde dann bei 70—75° C. im Vakuum getrocknet. Es war schneeweiß, in Alkohol und Äther nur in Spuren löslich.

0,1642 g Substanz ergaben

0,0607 g $\text{PbSO}_4 = 0,04146 \text{ g Pb} = 25,25\% \text{ Pb,}$

$(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2)_2\text{Pb}$ verlangt 25,57% Pb.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: himbeerrot, orange.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl_3 farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 orange; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orange.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: deutliches Grün, vorübergehend Blautich, dann grün mit einem Rotstich.

Dextropiceapimarsäure.**II. Der mit Bleiacetat nicht fällbare Teil.**

Als sich aus der Lösung nichts mehr abschied, wurde diese in unangesäuertes Wasser gegossen. Es schieden sich schneeweiße Flocken ab, die mit Salzsäure zerlegt wurden; die Säure nahmen wir mit Äther auf. Nach Verjagen des Äthers blieb eine hellgelb gefärbte, weiche, klare Masse zurück, die lange Zeit keine Krystallbildung aufwies. Durch Reiben der Wand des Becherglases mit einem Glasstab bildete sich ein fester Krystallbrei, der wie gewöhnlich gereinigt wurde. Es hatten sich nur kleine Krystalle in Drusen gebildet. Die Säure drehte die Polarisations-ebene nach rechts, sie wurde deshalb Dextropiceapimarsäure genannt. $[\alpha]_D = +5^\circ 13'$; $c = 1,149$.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140—142°. Die sonstigen Eigenschaften sind dieselben wie die der Laevopiceapimarsäure; sie ist auch licht- und luftbeständig. Es mag noch erwähnt werden, daß sie in Petroläther etwas leichter löslich ist als die Laevopiceapimarsäure.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1260 g Substanz verbrannten zu 0,3647 g CO_2 u. 0,1130 g H_2O .
2. 0,1552 g Substanz verbrannten zu 0,4489 g CO_2 u. 0,1396 g H_2O .
3. 0,1062 g Substanz verbrannten zu 0,3078 g CO_2 u. 0,0954 g H_2O .

In Prozenten gefunden:				Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C = 78,93	78,88	79,04	78,95	79,47
H = 9,96	10,00	9,98	9,98	9,98

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,813 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 191,1,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,645 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 186,59.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 7,74 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 217,33,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,00 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 196,56,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,09 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 199,08,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,36 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 206,66.Im Mittel braucht 1 g Säure 6,8 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1331 g K.

100 g Säure brauchen = 13,31 g K.

 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$. . = 12,958% K.**Jodzahl.**1 g Säure braucht im Mittel 68,1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,8648 J; Jodzahl 86,48. $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt für $C_{20}H_{30}J_2O_2$ = 84,1% J.

Die Säure enthält also nur eine doppelte Bindung.

Silbersalz.

Gleich wie bei Laevopiceapimarsäure.

0,1514 g Substanz ergaben

0,0570 g Ag_2SO_4 = 0,03946 g Ag = 26,06 Ag $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26,40 Ag**Bleisalz.**

Das Bleisalz konnte nicht als Niederschlag erhalten werden, denn beim Hinzufügen von Bleiacetat trat wohl eine Trübung auf, aber es hatte sich kein Niederschlag gebildet. Es wurde daher filtriert und die klare Lösung in Wasser gegeben; im weiteren behandelten wir das Bleisalz wie früher. Zu bemerken ist, daß das Trocknen viel langsamer vor sich ging. In Alkohol ist es löslich.

0,1500 g Substanz ergaben

0,0554 g $PbSO_4$ = 0,03784 g Pb = 25,23% Pb $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25,57% Pb

Die Säure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen.

1. **Liebermann'sche Reaktion:** himbeerrot, orange.
2. **Salkowski-Hesse'sche Reaktion:** CHCl_3 = farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 orange; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.
3. **Mach'sche Reaktion:** Rückstand orange.
4. **Hirschsohn'sche Reaktion:** vorübergehend grün mit starkem Blaustich, blaurot.

Krystallmehl.

Das oben erwähnte **Krystallmehl**, das sich neben den Drusen abgeschieden hatte, war anfangs auch weiß, wurde aber gelb; Schmelzpunkt bei 138° . Nach mehreren Umkrystallisationen gelang es noch einige größere Stücke zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140° lag; die Hauptmenge blieb aber immer ein feines Krystallmehl.

Die **Drusen** waren auch optisch aktiv: $[\alpha]_D = -13^\circ 24'$; $c = 5,345$.

Das optische Drehungsvermögen des **Krystallmehles** betrug: $[\alpha]_D = -16^\circ$; $c = 5,836$.

Konstanten des Krystallmehles.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,65 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 186,78,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,325 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 177,05.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 7,70 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 218,74,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,68 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 215,65,

nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 8,10 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 227,448,

nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,90 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 198,89.

Eine Trennung mit Bleiacetat wurde auch durchgeführt, doch ergab es keine guten Resultate.

Die Ergebnisse sind nun kurz folgende: Es resultieren

1. amorphe Körper,

2. Krystalle durch Mazeration mit 70%igem Alkohol.

3. Krystalle durch Mazeration mit 90%igem Alkohol.

a) Krystalle in Drusen, schön weiß, dann gelb werdend, lassen sich durch Bleiacetat in Dextro- und Laevopiceapimarsäure trennen.

b) Krystallmehl läßt sich mit Bleiacetat nicht in schöne beständige Krystalle trennen.

B. Isolierung der Krystalle des geschmolzenen Harzes auf rein mechanischem und physikalischem Wege.

Das Rohharz wurde mit Hilfe von Wasserdampf in einem fest verschlossenen Topfe geschmolzen und das Oel aufgefangen. Das Harz befand sich auf einer Siebplatte; nach 2 Stunden war es ganz durchgetropft, zurückgeblieben waren nur Verunreinigungen. Das so erhaltene Material stellt eine homogene Masse dar, die spröde und leicht pulverisierbar ist und einen muscheligen Bruch aufweist. In 90%igem Alkohol löst es sich zu gleichen Teilen, in 75%igem beinahe alles leicht.

Nachweis des Vanillins.

Auch hier wurde genau in derselben Weise wie beim Rohharz der Versuch gemacht, Vanillin zu isolieren. Auch hier gelang es jedoch nur, das Vanillin durch Farbenreaktionen nachzuweisen.

Konstanten des geschmolzenen Harzes.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 4,13 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 115,97,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 4,40 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 123,55.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 4,805 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 188,90,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure 4,49 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 126,07,

nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure 4,69 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 131,69,

nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure 4,55 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 125,09.

Die Isolierung der Krystalle erfolgte auch hier nach derselben Methode wie beim Rohharz, nur mußte die Konzentration des Alkohols geändert werden. Es wurde daher

1. mit 60%igem Alkohol,
2. mit 68%igem Alkohol,
3. mit 75%igem Alkohol,
4. mit 90%igem Alkohol

mazert.

1. Die Filtrate waren ziemlich hell gefärbt; nach Verdunsten des Alkohols blieb eine graue, weiche, undurchsichtige Masse zurück.

2. Die Filtrate waren schon dunkler, aber nicht in dem Maße wie beim Rohharz; es schieden sich hier aus der Lösung bei längerem Stehen helle, klare, ölige Tropfen ab. Wenn diese mit Alkohol gemischt wurden, so konnten wir nach längerer Zeit kleine Krystalle bemerken, doch war die Menge zu gering für eine Untersuchung.

3. Die Auszüge mit 75%igem Alkohol waren schwach gelb gefärbt. Nach 4 Monaten erst begannen sich Krystalle zu bilden, — 4—5% der angewendeten Menge —, die aber noch von einer hellen, amorphen Masse umgeben waren.

Die Reinigung ging aber ziemlich glatt von statten; schon nach dreimaligem Umkrystallisieren erhielten wir schöne, weiße, luft- und lichtbeständige Krystalle. Schmelzpunkt 138—143°.

Ueber die Krystallform teilte uns Herr Adrian mit:
„Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig mit großem Achsenwinkel. Auslöschung schief zu den beobachteten Spaltbarkeiten. (Wegen Fehlens einer guten Krystallbegrenzung ist die Beobachtung der Auslöschung meist unmöglich.)

Monoklin oder triklin,
optischer Charakter: negativ,
kleinerer Brechungsexponent: $\alpha = 1,55$,
größerer Brechungsexponent: $\gamma = 1,56$,
Doppelbrechung: 0,01,

Krystallform: die Krystalle sind spießig und verfilzt, zerbröckeln leicht. Schlecht begrenzt, selten zwei spitzwinkelig aufeinander stehende Spaltbarkeiten zu beobachten.“

Das optische Drehungsvermögen wurde auch hier untersucht und ergab die interessante Tatsache, daß es beinahe gleich ist, wie das der entsprechenden Krystalle des Rohharzes: $[\alpha]_D = -54^\circ 28'$; $c = 6,549$.

4. Der in 75%igem Alkohol unlösliche geringe Rückstand war nicht ganz weiß, sondern schwach gefärbt; er war ziemlich schwer und sandartig. In 90%igem Alkohol war er mit gelber Farbe löslich und bildete auch nach 9 Monaten keine Krystalle, sondern nur eine amorphe Masse.

Die E n d r e s u l t a t e sind also beim geschmolzenen Harz:

80% amorphe Körper in 68%igem Alkohol löslich,

4—5% krystallinische Körper in 75%igem Alkohol löslich,

15% amorphe Körper in 90%igem Alkohol löslich.

C. Isolierung der Bestandteile des Rohharzes nach der Methode von Tschirch.

Die Methode Tschirch's beruht bekanntlich auf der fraktionierten Erschöpfung der ätherischen Harzlösung mit 1% Ammonkarbonat — 1% Soda — 1% Kalihydrat. Die so erschöpfte Aetherlösung wird vom Aether befreit, der Rückstand mit Wasserdampf vom Oel befreit. Zurück bleibt das Resen. (Näheres siehe die früheren Publikationen Tschirch's in diesem Archiv.)

I. Ausschüttelung mit 1%iger Ammonkarbonatlösung.

84 Ausschüttelungen waren nötig, bis die ätherische Harzlösung an Ammonkarbonat nichts mehr abgab; sie nahmen sehr viel Zeit in Anspruch, da die Scheidung nur äußerst langsam vor sich ging. Dabei fanden fortwährend Ausscheidungen statt. Diese bestanden zum Teil aus den Ammonsalzen der Harzsäuren, zum Teil aus Resen, wie dies schon Tschirch und Koch beobachtet hatten.

Die aus den ersten Ausschüttelungen gewonnene Säure war braunschwarz, Rektifizieren half auch nichts. Erst von der sechsten Ausschüttelung konnte auf Rohsäure gearbeitet werden. Die so isolierte Säure bildet ein feines, lockeres, amorphes Pulver, das ziemlich gefärbt war. Die Menge betrug 30% des angewendeten Harzes. Krystallisationsversuche waren ohne Erfolg. Die Säure wurde deshalb wiederholt in Aether aufgelöst und mit KOH ausgeschüttelt, dabei blieb ein in Aether unlöslicher, rot gefärbter Körper zurück. Nach sechsmaliger Rektifikation war die Säure noch immer nicht ganz farblos.

Eine 2,5%ige alkoholische Lösung war optisch inaktiv. Eine Trennung mit Bleiacetat wurde auch hier versucht, doch bewirkte sie nur eine Reinigung; eine Trennung in mehrere Harzsäuren gelang nicht.

Bevor nun näher auf die einzelnen Bestandteile eingegangen wird, soll die Methode der Zerlegung der Bleisalze noch mitgeteilt werden, da wir diesmal eine Aenderung vorgenommen haben. Früher wurden die harzsauren Bleisalze meistens mit H_2SO_4 zerlegt, doch mußte dies immer mit besonderer Vorsicht geschehen, deshalb entschlossen wir uns, die Salze mit HCl zu zerlegen, um

so eher, als auch Seidel¹⁾ dies sehr empfiehlt. Zu diesem Zwecke wird das erhaltene Salz im Scheidetrichter mit Aether überschichtet und mit konzentrierter Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, zerlegt. Nach dem Schütteln fällt das körnige Bleichlorid rasch zu Boden. Um die Salzsäure zu entfernen, wäscht man den Aether mit Wasser, bis Cl mit Silbernitrat nicht mehr nachweisbar ist. Die Aetherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether bei 37° C. abdestilliert, bis im Kolben die Flüssigkeit Honigkonsistenz angenommen hat, und dann in einem Becherglase zur Krystallisation beiseite gestellt.

Die klare Lösung des löslichen Bleisalzes wurde in unangesäuertes Wasser gegossen. Es entsteht ein schön weißer Niederschlag, der dann auf die oben erwähnte Art zerlegt wird.

Als wir die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzten, entstand ein tief gefärbter Niederschlag, aber in geringer Menge. Wir zerlegten ihn, doch resultierte kein reiner Körper, sondern nur zwei amorphe Massen, von denen die eine in Aether löslich war, die andere nicht. Wegen der geringen Menge wurden sie nicht näher untersucht. Das Filtrat gossen wir in Wasser, wobei hell gefärbte Flocken entstanden; diese wurden abgenutscht und mit Aether überschichtet. Ein großer Teil war löslich, während nur wenig ungelöst blieb. Diesen zerlegten wir mit Salzsäure und erhielten ein rötlichgelb gefärbtes Pulver. Um die spätere Uebersicht zu erleichtern, bezeichneten wir diesen Körper vorläufig mit Säure α I. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Natronlauge.

Der ätherlösliche Teil erwies sich nicht als Bleisalz, es war also eine Substanz isoliert worden, die mit Bleiacetat versetzt in Gegenwart anderer Substanzen kein Salz bildet. Die ätherische Lösung wurde, um noch überschüssiges Blei zu entfernen, mit Salzsäure geschüttelt, dann wurde der Aether gewaschen, abdestilliert und der Rückstand zur Krystallisation gestellt. Selbst nach mehreren Monaten hatten sich keine Krystalle gebildet. Eine Trennung mit festem Kali war auch nicht durchführbar. Diese Säure, die ebenfalls nur vorläufig mit Säure β I bezeichnet werden möge, löste sich leicht in Aether, Alkohol. Sie bildet auch ein Bleisalz, das in Alkohol und Aether löslich ist. Wiederholtes Reinigen führte auch hier nicht zu einem ganz weißen Körper.

Das optische Drehungsvermögen war: $[\alpha] = -7^{\circ}54'$; $c = 2,1141$.

Schmelzpunkt = 116—120—126°.

(Schluß folgt.)

¹⁾ Dissertation, Heidelberg 1913.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1650 g Substanz verbrannt zu 0,4645 g CO_2 und 0,1313 g H_2O .
2. 0,1354 g Substanz verbrannt zu 0,3785 g CO_2 und 0,1071 g H_2O .

In Prozenten gefunden:			Berechnet für
1.	2.	im Mittel:	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$:
C = 76,78	76,74	76,76	76,59
H = 8,84	8,85	8,85	8,81

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,36 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 178,00,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,123 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 171,98.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,466 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 181,56,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,76 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 189,72,

nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,46 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 209,47,

nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,58 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 184,88.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,315 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1235 K

100 g Säure brauchen 12,35 K

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{KO}_3$ brauchen 11,88% K

Jodzahl.

1 g Säure braucht im Mittel 35,55 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,4514 J, Jodzahl 45,14.

Die Säure ist also auch eine einbasische Säure, gibt keine sogenannten Verseifungszahlen, gehört also in die Pimarsäuregruppe.

Um Vergleiche zwischen den amorphen Körpern des Rohharzes und des geschmolzenen Harzes anstellen zu können, wurden Bleisalze dargestellt. Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß damit nicht gesagt sein will, daß der betreffende Körper kein Gemisch sei und in ganz reinem Zustande ebenfalls ein Bleisalz derselben Zusammensetzung bildet, sondern nur, daß dieser Körper in diesem Grade der Reinheit eine Verbindung mit Blei eingeht, die so und soviel Prozent Blei enthält.

Das Bleisalz wurde dargestellt, indem eine alkoholische Lösung der „Säure β I“ mit Bleiacetat versetzt wurde. Es entstand eine Trübung. Nach einigen Tagen hatte sich ein gefärbter Niederschlag gebildet, während die darüber stehende Schicht spiegelklar war. Diese wurde nach Filtration in H_2O gegossen und das ausgeschiedene, beinahe farblose Bleisalz von Bleionen befreit.

0,1526 g Substanz ergaben 0,0366 g $PbSO_4 = 0,02295 Pb = 15,04\% Pb$.

Das Salz war in Aether löslich.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: kirschrot — grün — grüngelb.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: $CHCl_3$ sehr schwach blau gefärbt; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 hell rotbraun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orange.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: saftgrün — grün mit rotem Stich.

II. Ausschüttelung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung.

Zur völligen Erschöpfung der ätherischen Harzlösung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung waren 36 Ausschüttelungen notwendig. Die Ausbeute betrug ca. 45% des in Arbeit genommenen Harzes. Die Ausschüttelungen selbst gingen im großen und ganzen glatter vor sich als diejenigen mit Ammonkarbonat. Konnten doch schon die ersten Ausschüttelungen auf die Rohsäure verarbeitet werden; Ausscheidungen fanden auch hier statt, sie waren anfangs weich, wurden jedoch später härter, an Wasser gaben sie nichts ab. Da sie außerordentlich stark nach Vanillin rochen, wurde hier der Versuch, es zu isolieren, gemacht. Die Ausscheidungen lösten wir in Aether auf, wobei ein Teil ungelöst blieb, und behandelten auf die schon erwähnte Art mit Sulfitlauge. Nach Abdestillieren des Aethers blieb eine braun gefärbte Masse zurück, die mit wenigen Krystallen durchsetzt war. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten wir einige wenige reinere Vanillinkrystalle; der Schmelzpunkt derselben lag bei 80° , sie gaben auch die charakteristischen Reaktionen mit $FeCl_3$ und mit Phloroglucin-Salzsäure.

Die Rohsäure reinigten wir durch wiederholtes Ausschütteln, wie die an Ammonkarbonat gehende Säure, wobei auch diesmal ein in Aether unlöslicher Teil gefunden wurde; dieser bildete ungleichmäßig gefärbte härtere Stücke, die sich leicht zerreiben lassen. Mit $FeCl_3$ gab ihre alkoholische Lösung einen schmutziggelben

Niederschlag. Ohne mit der Rohsäure direkt Krystallisationsversuche anzustellen, schritten wir zur Trennung mit Bleiacetat. Vorher prüften wir jedoch das optische Drehungsvermögen; es wurde gefunden: $[\alpha]_D = -3^{\circ} 53'$; $c = 2,992$.

Die alkoholische Lösung war dunkel gefärbt, weshalb die Fehlergrenzen bei 10 Ablesungen auch ± 1 Minute betrug. Zur Trennung der einzelnen Harzsäuren wurde eine alkoholische Lösung dargestellt. Ein Teil der Rohsäure löste sich ziemlich schwer in Alkohol auf; unter dem Mikroskop betrachtet, erwies er sich als krystallinisch; einen Teil davon reinigten wir durch nochmaliges Umkrystallisieren, der Schmelzpunkt lag bei $144-145^{\circ}$, die Krystalle bildeten kleine Drusen. Eine 5%ige alkoholische Lösung war optisch inaktiv, wie dies auch schon früher von Tschirch und Koch beobachtet worden war.

Mit Hilfe von Bleiacetat gelang es uns diesmal, die Rohsäure in 3 Teile zu zerlegen: I. Mit Bleiacetat fällbar, ätherunlöslich; II. mit Bleiacetat nicht fällbar, ätherunlöslich; III. mit Bleiacetat nicht fällbar, ätherlöslich.

β -Piceapimarsäure.

I. Mit Bleiacetat fällbarer, in Aether unlöslicher Teil.

Die Fällung ging glatt von statten, doch war der Niederschlag schwach gefärbt; die Untersuchungen ergaben, daß tatsächlich ein Bleisalz gebildet worden war. In der gewohnten Weise gewannen wir aus dem Salze die Säure zurück, die sich in Aether mit gelber Farbe löste. Nach Verjagen des Aethers stellten wir die dunkelbraune dickflüssige Masse zur Krystallisation. Schon nach 3 Tagen beobachteten wir schöne Nadeln, zu Büscheln vereinigt, die sich unter dem Mikroskop als dreieckige Blättchen erwiesen. Mit einem Glasstabe geritzt, erstarrte die ganze Masse zu einem festen krystallinen Brei, der gereinigt wurde.

Herr Adrian war so liebenswürdig, die Krystalle zu untersuchen. Wir teilen hier mit, was für Methoden er dabei anwendete.

Die Lichtbrechung wurde mit dem Schroeder-van der Kolk'schen Flüssigkeitensatz gemessen, der optische Charakter mit Hilfe eines Achsenbildes und eines Kompensators bestimmt. Ueber die reinen Krystalle selbst teilte er uns mit: „Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig, mit großem Achsenwinkel. Auslöschung wurde bei flacher Lage der Plättchen gerade, bei aufgestellten schief, 24° , beobachtet:

Monoklin,

optischer Charakter negativ,

kleinerer Brechungsexponent $\alpha = 1,53$,

größerer Brechungsexponent $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0,03$,

Krystallform: Tafelige Ausbildung nach dem Orthopinakoid. Schlechte Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid. Die Plättchen sind meist unregelmäßig begrenzt im Gegensatz zur γ -Piceapimarsäure.“

Diese Krystalle wurden β -Piceapimarsäure genannt. Sie waren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und behielten ihre Form auch nach langem Stehen an der Luft bei und wurden auch nicht gelb — ein Zeichen hoher Reinheit bei Harzsäurekrystallen. Eine alkoholische Lösung drehte die Polarisations-ebene nach links: $[\alpha]_D = -11^\circ 30' \pm 0,3$; $c = 5,790$. Schmelzpunkt = $157-162,5^\circ$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1003 g Substanz verbrannten zu 0,2943 g CO_2 u. 0,0922 g H_2O .
2. 0,1230 g Substanz verbrannten zu 0,3614 g CO_2 u. 0,1105 g H_2O .
3. 0,1045 g Substanz verbrannten zu 0,3065 g CO_2 u. 0,0945 g H_2O .

In Prozenten gefunden:					Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel:		$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C = 80,02	80,14	79,99	80,05		79,47
H = 10,21	9,98	10,04	10,07		9,93

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,611 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 185,88,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,719 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 188,66.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,863 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 192,72,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,623 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 185,88,

nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,780 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 190,88,

nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,618 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 185,68,

im Mittel braucht 1 g Säure 6,618 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1294 g K,

100 g Säure brauchen 12,94%

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ verlangt zur Bildung von $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{KO}_2$ 12,958%.

Säure- und Verseifungszahlen stimmen somit überein, die β -Piceapimarsäure gehört also auch zur Pimarsäuregruppe. Sie ist eine einbasische Säure.

Jodzahl.

Im Mittel braucht 1 g Säure 60,17 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,7642 g J. Jodzahl 76,42.

$C_{20}H_{30}O_2$ braucht zur Bildung von $C_{20}H_{30}J_2O_2$ 84,1%.

Silbersalz.

0,1604 g Substanz ergaben

0,0619 g Ag_2SO_4 = 0,04285 Ag = 26,80% Ag,

$C_{20}H_{28}AgO_2$ verlangt 26,40% Ag.

Das Salz war anfangs schön weiß, doch erhält es beim Trocknen einen grauen Ton; sämtliche im folgenden beschriebenen Silbersalze zeigten diese Eigenschaft, weshalb sie später nicht mehr speziell erwähnt wird.

Bleisalz.

Die Darstellung erfolgte wie die der Laevopiceapimarsäure. Das Salz ist aber in Alkohol schwer löslich.

0,1534 g Substanz ergaben

0,0568 g $PbSO_4$ = 0,03879 Pb = 25,29% Pb,

$(C_{20}H_{28}O_2)_2Pb$ verlangt 25,57% Pb.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: vorübergehend rot — violett — violett mit grünem Ton.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: $CHCl_3$ hellblau; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 rotbraun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rotviolett.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: vorübergehend grün — blau — rötlich.

Als sich aus der Mutterlauge der β -Piceapimarsäure keine Krystalle abschieden, wurde der amorphe Körper isoliert. Er bildete ein hellgrau gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 88—93°. Eine 2,0%ige alkoholische Lösung war optisch inaktiv. Vorläufige Bezeichnung: Säure γ I.

γ -Piceapimarsäure.

II. Mit Bleiacetat nicht fällbarer, ätherunlöslicher Teil der an Soda gehenden Säure.

Das Filtrat der Bleisalzlösung wurde in unangesäuertes Wasser gegossen, es entstand der bekannte rahmige Niederschlag, der vom ätherlöslichen Anteil befreit wurde; der Rückstand war ein

Bleisalz. Die Harzsäure wurde nun aus diesem zurückgewonnen, der Aether abdestilliert und die dickflüssige Masse zur Krystallisation gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich reichlich Krystalle derselben Form gebildet wie bei der β -Piceapimarsäure; diese wurden gereinigt und γ -Piceapimarsäure genannt.

Ueber die Form der Krystalle theilte uns Herr Adrian folgendes mit:

„Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig, mit großem Achsenwinkel. Die Auslöschung ist bei flacher Lage der Plättchen gerade, bei aufgestellten Plättchen — auf die schmale Kante beobachtet — schief, im Maximum 39° beobachtet.

Krystallsystem monoklin,

optischer Charakter negativ,

kleinerer Brechungsexponent $\alpha = 1,53$,

größerer Brechungsexponent $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0,03$.

Krystallform: Tafelig nach dem Orthopinakoid $\alpha P\bar{x}$ ausgebildet; die Tafeln zeigen deutliche Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid $\alpha P\bar{x}$ und nach einem Klinodoma $P\bar{x}$, dessen Spaltrisse sich unter 90° schneiden und die Spaltrisse des Klinopinakoides unter 45° treffen. Spaltungsstücke haben dagegen meist die Form von rechtwinklig-gleichschenkeligen Dreiecken:

Schmelzpunkt $168-169^\circ$; $[\alpha]_D = -12^\circ 46'$; $c = 3,131$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1088 g verbrannten zu 0,3185 g CO_2 und 0,0960 g H_2O .
2. 0,1702 g verbrannten zu 0,4986 g CO_2 und 0,1533 g H_2O .
3. 0,1664 g verbrannten zu 0,4868 g CO_2 und 0,1495 g H_2O .

In Prozenten gefunden:				Berechnet für	
1.	2.	3.	im Mittel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	
C = 79,83	79,92	79,78	79,84	79,47	
H = 9,80	10,02	9,98	9,93	9,83	

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,65 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 186,81,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,67 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 187,29.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 7,00 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 196,56,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,336 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 177,91,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,911 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 194,05,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,807 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. 191,14.Im Mittel braucht 1 g Säure 6,653 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1298 K.

100 g Säure brauchen 12,98%,

 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{28}KO_2$ 12,958%.**Jodzahl.**Im Mittel braucht 1 g Säure 64,865 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung =
0,8236 J. Jodzahl 82,86%. $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{30}J_2O_2$ 84,1% J.

Die Säure enthält also eine doppelte Bindung.

Silbersalz.

Darstellung und Eigenschaften wie früher.

0,0930 g Substanz ergaben

0,0358 g Ag_2SO_4 = 0,02477 Ag = 26,62% Ag. $C_{20}H_{28}AgO_2$ verlangt 26,40% Ag.**Bleisalz.**

Die Darstellung war nicht so einfach, wie bei dem β -Piceapimarsauren Blei, weil sich zwar auch diesmal ein Niederschlag bildete, doch nicht in großer Menge, der Hauptteil schien dagegen in Lösung geblieben zu sein. Wir hatten schon anfangs erwartet, daß kein Niederschlag entstehen würde, doch ist das reine Bleisalz wahrscheinlich schwerer löslich als das unreine. Wir filtrierten vom Niederschlag ab und gossen das klare Filtrat, das Bleiacetat im Ueberschuß enthielt, in destilliertes H_2O , worin sich das Salz in schönen, schneeweißen Flocken abschied. In Alkohol war es im Verhältnis zum Salze der β -Piceapimarsäure ziemlich leicht löslich.

0,1541 g Substanz ergaben

0,0579 g $\text{PbSO}_4 = 0,03948 \text{ g Pb} = 25,65\% \text{ Pb.}$

$(\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2)_2\text{Pb}$ verlangt 25,57% Pb.

Die Säure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: vorübergehend rot — violett — grünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl_3 hellblau; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 rotbraun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rotviolett.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: hellgrün — rötlich.

Amorphe Säuren.

In der Mutterlauge blieb auch hier ein amorpher Körper zurück, der farblos nicht erhalten werden konnte. Es wurden zwar Verbrennungen und Bestimmung der Konstanten ausgeführt, jedoch noch keine bestimmte Formel akzeptiert. Aus den Resultaten kann man schließen, daß sämtliche amorphe Körper, die aus den Mutterlaugen der Krystalle isoliert wurden, identisch sind, auch das spezifische Drehungsvermögen ist auffallenderweise bei einigen beinahe gleich; namentlich beim geschmolzenen Harze zeigt sich dies. Auch einige Analysen der Bleisalze stimmen damit überein. Natürlich müssen darüber weitere eingehendere Untersuchungen entscheiden. Um daher die Uebersicht der amorphen Körper zu erleichtern, wurden sie nur mit griechischen Buchstaben bezeichnet.

Der in der Mutterlauge der γ -Piceapimarsäure befindliche amorphe Körper möge vorläufig mit Säure δI bezeichnet werden. Sie bildet ein hellgraues Pulver, das alle Eigenschaften der Harzsäuren besitzt, ausgenommen die, Krystalle zu bilden. Mit Natronlauge bildet sie tief dunkel gefärbte Lösungen.

Eine alkoholische Lösung war optisch aktiv: $[\alpha]_D = -2^\circ 33' + 0,6'$; $c = 2,616$. Schmelzpunkt = $80-96^\circ$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1010 g Substanz verbrannten zu 0,2845 g CO_2 u. 0,0869 g H_2O .
2. 0,1310 g Substanz verbrannten zu 0,3682 g CO_2 u. 0,1147 g H_2O .

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	im Mittel:
C =	76,82	76,68	76,75
H =	9,96	9,73	9,64

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,26 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 174,80,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,794 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 190,66.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,83 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 191,78,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,34 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 177,91,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,63 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 180,55,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,32 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 177,47.1 g Säure braucht im Mittel 6,83 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1337 K,
100 g Säure brauchen 18,37 K.

III. Mit Bleiacetat nicht fällbarer, ätherlöslicher Teil der an Soda gehenden Harzsäuren.

Die ätherische Lösung gab mit HCl kein PbCl_2 . Der Aether wurde von HCl befreit, abdestilliert und die zurückbleibende klare braune Masse zur Krystallisation gestellt. Erst nach ca. 1 Monat konnten wir Krystallbildungen beobachten, doch war die Reinigung äußerst schwierig. Wegen der geringen Menge konnte diese Säure überhaupt nicht näher untersucht werden. Der Hauptteil war amorpher Natur, er möge vorläufig mit Säure ϵ I bezeichnet werden.

In den üblichen Lösungsmitteln war er löslich, in kalter Natronlauge nur schwer, in heißer leicht. $[\alpha]_D = -7^\circ 40' \pm 0,3'$; $c = 2,391$. Schmelzpunkt = $90-110^\circ$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1208 g Substanz verbrannten zu 0,3389 g CO_2 u. 0,1030 g H_2O .
2. 0,1350 g Substanz verbrannten zu 0,3786 g CO_2 u. 0,1161 g H_2O .

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	im Mittel:
C =	76,51	76,40	76,45
H =	9,56	9,55	9,56

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,346 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 178,07,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,586 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 184,98.**Sogenannte Verseifungszahl.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,73 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 189,78,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,84 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 192,07,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,56 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 184,289,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,38 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 151,06.Im Mittel braucht 1 g Säure 6,63 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1298 K,
100 g Säure verlangen 12,98 g K.**Jodzahl.**1 g Säure braucht im Mittel 41,45 cem $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,5259.
Jodzahl 52,59.**Phytosterinreaktionen.**

1. Lieberman'sche Reaktion: vorübergehend schmutzig braun — rotviolett — grün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl_3 farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 hellbraun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orange.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: schmutzig grün — rotbraun.

Bleisalz.Es gilt das gleiche wie für Säure β I:0,1522 g Substanz ergaben 0,0384 g PbSO_4 = 0,62622 Pb = 17,22% Pb.**Ausschüttelung mit 1%iger Kalihydratlösung.**

Nach Beendigung der Ausschüttelungen mit Natriumkarbonat wurde 1%ige Kalihydratlösung angewendet. Beim Eintragen der Harzseifenlösung in mit HCl angesäuertes Wasser konnte eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Körpers isoliert werden, doch schon die vierte Ausschüttelung blieb nach Zusatz von HCl klar.

Eine 10%ige Kalihydratlösung nahm auch nichts mehr auf. Der mit KOH isolierte Körper bildet harte Stücke, die verschieden gefärbt sind und sich leicht pulvern lassen. Beim Zerreiben konnten wir einen schwach aromatischen Geruch wahrnehmen.

Resen.

Die ätherische Harzlösung wurde, da sie nichts mehr an Alkalien abgab, mit H_2O gewaschen, der Aether abgezogen und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Anfangs ging das Oel über, doch schon nach 5 Tagen bildete sich im Kühlrohr eine helle, gelbliche, bröckelige Masse, im Destillate schwammen weiße Flocken herum. Erst nach mehreren Wochen ging nichts mehr über. Das Destillat war klar, roch aber noch immer ein wenig aromatisch. Diese Abscheidungen im Kühlrohr und im Destillate konnten eventuell von Wasserdämpfen nur mitgerissen worden sein. Um dies festzustellen, wendeten wir einen Destillieraufsatz an, der das Uebergehen fester Teile verhinderte. Aber nach wie vor erhielten wir die erwähnten Abscheidungen. Diese wurden nun in Aether und Alkohol gelöst und Krystallisationsversuche angestellt. Es war jedoch vergebens, denn nach Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine klare, hellgelbe, kolophoniumartige Masse zurück, die sich leicht in Aether, schwerer in Kalilauge auflöste.

Der im Kolben gebliebene Rückstand wurde nun durch Auspressen nach Möglichkeit vom Wasser befreit. In warmem Zustand war das Resen knetbar, goldglänzend und konnte zu langen Fäden ausgezogen werden; beim Erkalten und Stehen an der Luft wurde es hart, spröde, seine Oberfläche mißfarbig. Gegen Alkalien ist es in der Hitze und Kälte resistent, löst sich leicht in Aether und Alkohol. Die Menge betrug 12%.

Aetherisches Oel.

Zur quantitativen Bestimmung des Oeles wurden 100 g Harz der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es wurde nur so lange destilliert, bis eben die flockigen Abscheidungen im Destillate sich zeigten. Das Destillat wurde in der gewohnten Weise vom ätherischen Oele befreit, welches schwach gelb gefärbt war. Nach der Rektifikation durch Destillation erhielten wir es ganz farblos; der Geruch war angenehm aromatisch, der Geschmack ist nicht kratzend, sondern kühlend.

Siedepunkt $158-176^\circ$; $\alpha_D = -16^\circ 42' \pm 0,3'$.

Es war vollkommen in Aether und $CHCl_3$ löslich, in Alkohol dagegen nur schwer. Die Menge beträgt 6%.

D. Isolierung sämtlicher Bestandteile des geschmolzenen Harzes nach der Methode von Tschirch.

Es wurde auch hier das Harz in Aether aufgelöst und diese Lösung mit Alkalikarbonaten ausgeschüttelt.

Ausschüttelung mit 1%iger Ammonkarbonatlösung.

Die Ausschüttelungen mit 1%iger Ammonkarbonatlösung nahmen hier sehr wenig Zeit in Anspruch; es genügten 15 um die ätherische Harzlösung vollständig mit Ammonkarbonat zu erschöpfen. Auch die Trennung der beiden Schichten ging rasch von statten. Schon die ersten Ausschüttelungen gaben beim Zerlegen mit HCl gleich von Anfang an gleichmäßige und reichliche Ausbeuten. Abscheidungen fanden auch hier statt, doch waren sie in geringer Menge vorhanden. Die Gesamtmenge der an Ammonkarbonat gehenden Säure betrug ca. 32%. Sie bildete ein lockeres, helles Pulver, das die gleichen Eigenschaften aufwies wie das Rohharz. Wir reinigten sie ebenfalls durch mehrmaliges Ausschütteln. Eine alkoholische Lösung drehte die Polarisationssebene schwach nach links: $[\alpha]_D = -3^{\circ}26'$; $c = 1,945$.

Wir führten auch hier eine Trennung mit Bleiacetat durch, doch entstand damit nur ein geringer, starkgefärbter Niederschlag, der in NaOH teilweise unlöslich war. Der Hauptteil war dagegen in Lösung geblieben. Diese wurde filtriert und das Filtrat in Wasser gegossen, wobei wir wieder Säuren in schneeweißen Flocken erhielten. Nach den früheren Angaben behandelt, konnten wir die Rohsäure in 2 Teile zerlegen: I. Aether unlöslich, II. Aether löslich.

α -Piceapimarsäure.

I. Mit Bleiacetat nicht fällbarer, ätherunlöslicher Teil.

Nach Zerlegung mit HCl wurde die dunkelgefärbte Harzsäurelösung vom Aether befreit. Nach Verlauf von ca. 3 Wochen hatten sich auch hier schöne Krystalle gebildet, doch waren diese sehr schwer zu isolieren, schließlich gelang es uns doch 5% Rohkrystalle zu erhalten, die dann durch mehrfaches Umkrystallisieren farblos erhalten werden konnten. Sie wurden α -Piceapimarsäure genannt.

Ueber die Krystallform teilte Herr Adrian uns folgendes mit:

„Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiaxig, mit großem Achsenwinkel; bei flacher Lage der Plättchen konnte die Auslöschung nicht bestimmt werden, weil keine Hauptzone der Spaltbar-

keit sichtbar war. Bei aufgestellten Plättchen ist die Auslöschung in einem Falle gerade (weil das Plättchen so stand, daß die Basis parallel dem Objekttische lag), sonst schief, Maximum 42° beobachtet.

Krystallsystem: monoklin,

optischer Charakter: negativ,

kleinerer Brechungsindex: $\alpha = 1,53$,

größerer Brechungsindex: $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,03$.

Krystallform: Tafelige Ausbildung nach dem Orthopinakoid. Auf den Plättchen keine Spaltbarkeit oder geradlinige Begrenzung. Die Plättchen selbst sind dagegen groß und gut entwickelt."

Schmelzpunkt $164-166^\circ$.

Eine alkoholische Lösung drehte die Polarisationssebene nach links: $[\alpha]_D = -22^\circ 36'$; $c = 4,656$.

Die Säure löste sich in den üblichen Lösungsmitteln und war ebenfalls gegen Licht und Luft beständig, wenn sie einmal rein erhalten worden war.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1312 g Substanz verbrannten zu 0,3840 g CO_2 und 0,1120 g H_2O .
2. 0,1330 g Substanz verbrannten zu 0,3902 g CO_2 und 0,1134 g H_2O .
3. 0,1207 g Substanz verbrannten zu 0,3583 g CO_2 und 0,1065 g H_2O .

In Prozenten gefunden:				Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C = 79,82	80,00	79,83	79,88	79,47
H = 10,54	9,47	9,80	9,93	9,93

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,75 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 189,70,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,87 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 198,07.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 7,73 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 217,05,

b) auf kaltem Wege:

nach 1×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,02 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 197,06,

nach 2×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,62 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 185,89,

nach 3×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,88 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 165,11.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,715 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1314 K,
 100 g Säure brauchen 18,14 g K,
 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{30}KO_2$ 12,958% K.

Die α -Piceapimarsäure ist auch eine einbasische Säure.

Jodzahl.

1 g Säure braucht im Mittel 64,1 g $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,8140 J.
 Jodzahl 81,4.

$(C_{20}H_{30}O_2)$ verlangt für $C_{20}H_{30}J_2O_2$ 84,1% J.

Silbersalz.

0,0998 g Substanz ergaben
 0,0378 Ag_2SO_4 = 0,02616 Ag = 26,21% Ag,
 $C_{20}H_{29}O_2Ag$ verlangt 26,40% Ag.

Bleisalz.

Für dieses gilt das gleiche wie für dasjenige der γ -Piceapimarsäure aus Rohharz.

0,1467 g Substanz ergaben
 0,0544 g $PbSO_4$ = 0,03715 Pb = 25,82% Pb,
 $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangen 25,57% Pb.

Die Säure ist einbasisch.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: vorübergehend rot — violett — grün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: $CHCl_3$ hellblau; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 braun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orange.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: hellgrün — rot.

Amorphe Säure.

Aus der Mutterlauge der α -Piceapimarsäure isolierten wir auch einen amorphen Körper und bezeichneten ihn vorläufig mit Säure α II. Schmelzpunkt 101—116°.

Eine alkoholische Lösung drehte die Polarisationssebene nach links: $[\alpha]_D = -8^{\circ} 9'$; $c = 1,226$.

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 5,65 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 158,65,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,35 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 178,30.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,35 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 178,80,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,82 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 169,42,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,959 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 167,32,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,30 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 148,82.Im Mittel braucht Säure α II 11,94% K.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: kirschrot — orange — gelb.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl_3 farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 braun; Fluoreszenz der H_2SO_4 nicht vorhanden.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rot.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: schmutzig grün — rot — braun.

II. Mit Bleiacetat nicht fällbarer, ätherlöslicher Teil der an Ammonkarbonat gehenden Säure.

Dieser Teil verhielt sich genau so wie der entsprechende des Rohharzes. Er möge vorläufig mit Säure β II bezeichnet werden. Er konnte auch nicht farblos erhalten werden. Schmelzpunkt 80—86°. Er war optisch aktiv: $[\alpha]_D = -14^\circ 53'$; $c = 1,9047$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1742 g Substanz verbrannten zu 0,4882 g CO_2 und 0,1395 g H_2O .
2. 0,0998 g Substanz verbrannten zu 0,2796 g CO_2 und 0,0786 g H_2O .

In Prozenten gefunden:			Berechnet für
1.	2.	im Mittel:	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_3$:
C = 76,43	76,73	76,58	76,59
H = 8,89	8,75	8,82	8,81

Titraktionen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,07 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 170,44;

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 5,954 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 167,18.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,295 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 176,76,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,15 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 172,77,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,43 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 180,55,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 5,26 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 147,70.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,236 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1221 K,
 100 g Säure brauchen 12,21 g K,
 $C_{21}H_{28}O_3$ verlangt zur Bildung von $C_{21}H_{28}O_3K$ 11,88% K.

Sie ist also auch eine einbasische Säure der Gruppe der Pimarsäure.

Jodzahl.

Im Mittel braucht 1 g Säure 44,35 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,5632 J. Jodzahl 56,32.

Die Monojodverbindung verlangt 38,9% J,

die Dijodverbindung 77,8% J.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: kirschrot — orange.
2. Salkowski-Hess'sche Reaktion: $CHCl_3$ farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 hellrotbraun; Fluoreszenz nicht vorhanden.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rot.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: schmutzig grün — rötlich.

Bleisalz.

Es gilt das gleiche wie für Säure β I.

0,1544 g Substanz ergaben 0,0340 g $PbSO_4$ = 0,02322 Pb = 15,4% Pb.

Ausschüttelung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung.

19 Ausschüttelungen genügten hier, um die ätherische Lösung mit Na_2CO_3 zu erschöpfen. Auch hier machten wir die Beobachtung, daß die Bildung der Harzseifen viel glatter vor sich geht als beim Rohharz. Nur die Ausscheidungen waren in demselben Maße vorhanden und rochen ebenfalls intensiv nach Vanillin, welches wir jedoch hier mittelst chemischer Reagentien nicht nachweisen konnten. Die Rohsäure bildete ein helles lockeres Pulver, das wir nach 4 Rekifikationen beinahe weiß erhielten. Wir konnten auch hier die Beobachtung machen, daß sich nicht sämtliche Rohsäure in Aether

löste, sondern ein Rückstand blieb, der jedoch gleichmäßiger gefärbt war und angenehm nach Vanillin und Cumarin roch.

Die reine Rohsäure war optisch aktiv: $[\alpha]_D = -7^{\circ}54'$; $c = 2,534$.

Auch diesmal gelang es uns, die Rohsäure mit Hilfe von Bleiacetat in 3 Teile zu zerlegen: a) mit Bleiacetat fällbar, ätherunlöslich, b) mit Bleiacetat nicht fällbar, ätherunlöslich, c) mit Bleiacetat nicht fällbar, ätherlöslich.

β -Piceapimarsäure.

a) Mit Bleiacetat fällbarer Teil.

Der Niederschlag war etwas gefärbt, die freie Säure löste sich mit dunkler Farbe im Aether; nachdem wir den Aether abdestilliert hatten, stellten wir die klare, braune Masse zur Krystallisation. Nach 3 Tagen hatten sich noch keine Krystalle gebildet, als jedoch die Wand des Becherglases geritzt wurde, erstarrte das Ganze zu einem krystallinischen Brei. Die Krystalle wurden nun gereinigt, sie bildeten schön schimmernde Blättchen, die beständig waren gegen Licht und Luft, sich in den üblichen Lösungsmitteln lösten. Die Säure wurde ebenfalls β -Piceapimarsäure genannt.

Ueber die Krystallform teilte uns Herr Adrian folgendes mit: „Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig. Bei flacher Lage der Plättchen wurde schiefe Auslöschung zu allen (undeutlichen) Spaltbarkeitsrissen beobachtet. (Unzuverlässige Beobachtung, weil die Krystalle schlecht begrenzt waren.) Bei aufgestellten Plättchen eine gerade, meist aber eine schiefe Auslöschung beobachtet. Monoklin (triklin unwahrscheinlich).

Optischer Charakter: negativ,

kleinerer Brechungsexponent: $\alpha = 1,53$,

größerer Brechungsexponent: $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,03$.

Krystallform: Gute Krystallflächen sind nur die Orthopinakoide, nach denen die Krystalle tafelig ausgebildet sind, aber nicht so dünnblättrig wie β und γ Piceapimarsäure aus dem Rohharz. Die Tafeln sind unregelmäßig begrenzt; in zwei Fällen ist eine undeutliche Spaltbarkeit, ca. 10° zur Auslöschungsrichtung beobachtet worden, einmal eine solche zu 30° .“

Die Menge der β -Piceapimarsäure betrug 9,2%. Sie war ebenfalls optisch aktiv. $[\alpha]_D = -24^{\circ}44'$; $c = 5,861$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1001 g Substanz verbrannten zu 0,2926 g CO_2 und 0,0899 g H_2O .
2. 0,1207 g Substanz verbrannten zu 0,3536 g CO_2 und 0,1074 g H_2O .
3. 0,1311 g Substanz verbrannten zu 0,3782 g CO_2 und 0,1178 g H_2O .

In Prozenten gefunden:					Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel:		$C_{20}H_{30}O_2$:
C = 79,72	79,89	79,79	79,80		79,47
H = 9,97	9,88	9,98	9,97		9,93

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,753 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 189,54,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,250 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 175,50.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,78 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 190,60,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,62 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 186,03,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,25 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 203,55,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,37 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 178,86.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,671 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1306 g K,
 100 g Säure brauchen 13,06 g K,
 $C_{20}H_{30}O_2$ braucht zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$ 12,958% K.

Jodzahl.

Im Mittel bindet 1 g Säure 60,57 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung =
 0,7692 J. Jodzahl 76,92.

(C₂₀H₃₀O₂ braucht zur Bildung von C₂₀H₃₀J₂O₂ 84,1% J.)**Silbersalz.**

0,0592 g Substanz ergaben

0,0229 g Ag₂SO₄ = 0,01585 g Ag = 26,76% Ag.C₂₀H₂₉AgO₂ verlangt 26,40% Ag.**Bleisalz.**

0,1550 g Substanz ergaben

0,0578 g PbSO₄ = 0,03948 g Pb = 25,47% Pb,(C₂₀H₂₉O₂)₃Pb verlangt 25,57% Pb.**Phytosterinreaktionen.**

1. Liebermann'sche Reaktion: vorübergehend rot — violett — grünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl₃ hellblau; Tropfenfärbung farblos; H₂SO₄ rotbraun; Fluoreszenz nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rotviolett.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: vorübergehend grün — blau — rot.

Amorphe Säure.

Aus der Mutterlauge der β -Piceapimarsäure konnten wir einen amorphen Körper isolieren, den wir vorläufig mit Säure γ II bezeichneten. Farblos konnten wir auch sie nicht erhalten.

Schmelzpunkt 80—85°.

Er war optisch aktiv: $[\alpha]_D = -7.54'$; $c = 2,534$.

In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht Säure γ II den übrigen Harzsäuren.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1020 g Substanz verbrannten zu 0,2870 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .
2. 0,1045 g Substanz verbrannten zu 0,2938 g CO_2 und 0,0922 g H_2O .

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	im Mittel:
C =	76,73	76,68	76,76
H =	9,72	9,80	9,76

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,631 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. **185,18**,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,141 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. **172,43**.

Sogenannte Verseifungszahlen.

auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,45 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **208,24**,

nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,33 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **205,15**,

nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,02 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **169,01**.

Im Mittel braucht Säure γ II **13,46%** K.

Bleisalz.

Es gilt das gleiche wie für Säure β I.

0,1510 g Substanz ergaben 0,0386 g PbSO_4 = 0,02635 g Pb = **17,45%** Pb.

γ -Piceapimarsäure.

b) Mit Bleiacetat nicht fällbarer, ätherunlöslicher Teil.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich schon nach einem Tage schön schimmernde Blättchen ab, die durch mehrmaliges

Umkristallisieren gereinigt wurden und ebenfalls γ -Piceapimarsäure genannt wurden.

Ueber die Krystallform theilte uns Herr Adrian mit:

„Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig, Auslöschung bei den liegenden Plättchen gerade, bei aufgestellten Plättchen schief. Monoklin.

Optischer Charakter: negativ,

kleinerer Brechungsindex: $\alpha = 1,53$,

größerer Brechungsindex: $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,03$.

Krystallform: Tafelig nach $\infty P\infty$, Begrenzung der Plättchen nach $\infty P\infty$ und einem Klinodoma $P\infty$, das die Kante von $\infty P\infty$ mit 45° schneidet. Basis hier und da vorhanden. Spaltungsstücke haben die Form von rechtwinklig gleichschenkeligen Dreiecken wie bei Probe I (= γ -Piceapimarsäure aus Rohharz), von der sich diese überhaupt nicht zu unterscheiden scheint.“

Der Schmelzpunkt war $151-153,5^\circ$. Eine alkoholische Lösung war optisch aktiv: $[\alpha] = -4^\circ 17'$; $c = 4,66$.

Die Krystalle sind ebenfalls licht- und luftbeständig, wie auch die übrigen Eigenschaften dieselben sind, wie bei der Säure aus Rohharz.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1171 g Substanz verbrannten zu 0,3418 g CO_2 und 0,1071 g H_2O .
2. 0,1934 g Substanz verbrannten zu 0,5652 g CO_2 und 0,1714 g H_2O .
3. 0,1301 g Substanz verbrannten zu 0,3808 g CO_2 und 0,1135 g H_2O .

In Prozenten gefunden:				Berechnet für
1.	2.	3.	im Mittel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C = 79,55	79,70	79,82	79,69	79,47
H = 10,14	9,96	9,69	9,93	9,93

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,65 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. 186,61,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,68 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. 187,77.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,807 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. 191,14,

b) auf kaltem Wege:

nach 1×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,81 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. 191,89,

nach 2×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 7,26 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH =
V.-Z. k. 204,05,

nach 3×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,54 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH =
V.-Z. k. 183,86.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,67 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1306,
100 g Säure brauchen 13,06 g K,
 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{29}KO_2$ 12,958% K.

J o d z a h l.

1 g Säure bindet im Mittel 65,97 cem $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung
= 0,8378 g J. Jodzahl 83,78.

$C_{20}H_{30}O_2$ braucht für $C_{20}H_{30}J_2O_2$ 84,1% J.

Phytosterinreaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: vorübergehend rot —
violett — grünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: $CHCl_3$ hellblau;
Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 rotbraun; Fluoreszenz der H_2SO_4
nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rotviolett.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: hellgrün — bläulicher
Stich — Rotstich.

Silbersalz der γ -Piceapimarsäure.

0,1113 g Substanz ergaben

0,04222 g Ag_2SO_4 = 0,02921 g Ag = 26,24% Ag.

$C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26,40% Ag.

Bleisalz.

0,1504 g Substanz ergaben

0,0543 g $PbSO_4$ = 0,0379 g Pb = 25,20% Pb,

$(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25,57% Pb.

Die Mutterlauge war nur schwach gefärbt, und ein amorpher
Körper konnte nur in Spuren isoliert werden.

δ -Piceapimarsäure.

c) Mit Bleiacetat nicht fällbarer, in Aether
löslicher Teil.

Die ätherische Lösung der Säure war gefärbt, zur Krystallisation gestellt schieden sich erst nach 1 Woche am Grunde schmierige Krystalle ab, die erst nach wiederholtem Umkrystallisieren rein zu erhalten waren; sie waren am schwierigsten zu behandeln; waren sie aber einmal rein, dann waren sie ebenfalls licht- und luftbeständig und behielten namentlich ihre Krystallform bei. Sie wurden δ -Piceapimarsäure genannt.

Ueber dieselbe teilte uns Herr Adrian mit:

„Die mir vorliegenden Krystalle sind optisch zweiachsig; die Auslöschung ist bei liegenden Plättchen eine schiefe zu vorhandenen Kanten. Bei stehenden Plättchen einmal gerade beobachtet, sonst schief.

Monoklin (oder triklin?).

optischer Charakter: negativ,

kleinerer Brechungsexponent: $\alpha = 1,54$,

größerer Brechungsexponent: $\gamma = 1,56$,

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,02$.

Krystallform: Tafelig, wahrscheinlich nach $\alpha P\bar{x}$. Die Tafeln sind ziemlich schlecht begrenzt, zwei gerade Kanten bilden einen Winkel von 37° . Spaltbarkeit undeutlich.“

Schmelzpunkt $160\text{--}162^\circ$.

Die Eigenschaften sind die gleichen wie die der anderen Harzsäuren: $[\alpha]_D = -17^\circ 8'$; $c = 2,043$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0905 g Substanz verbrannten zu 0,2600 g CO_2 und 0,0786 g H_2O ,
2. 0,1158 g Substanz verbrannten zu 0,3364 g CO_2 und 0,0994 g H_2O .
3. 0,1515 g Substanz verbrannten zu 0,4400 g CO_2 und 0,1323 g H_2O .

In Prozenten gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	im Mittel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C =	79,35	79,22	79,20	79,26	79,47
H =	9,65	9,53	9,70	9,62	9,93

Titrationen.

Säurezahl.

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,812 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. **191,25**,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,49 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. **182,35**.

Sogenannte Verseifungszahlen.

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,96 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. h. **195,46**,

b) auf kaltem Wege:

nach 1×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,69 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **188,05**,

nach 2×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,89 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **193,63**,

nach 3×24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,17 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = V.-Z. k. **173,36**.

Im Mittel braucht 1 g Säure 6,667 cem $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = 0,1305 K,
 100 g Säure brauchen 13,05 g K,
 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung von $C_{20}H_{29}O_2K$ 12,958% K.

J o d z a h l.

1 g Säure braucht im Mittel 68,62 cem $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung =
 0,8715 g J. Jodzahl 87,15,

$C_{20}H_{30}O_2$ braucht zur Bildung von $C_{20}H_{30}J_2O_2$ 84,1% J.

S i l b e r s a l z.

0,0874 g Substanz ergaben

0,0330 g Ag_2SO_4 = 0,02284 g Ag = 26,18% Ag,

$C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt 26,40% Ag.

B l e i s a l z.

Das Bleisalz konnte ebenfalls nicht durch Fällen mit alkoholischer Bleiacetatlösung dargestellt werden. Nach Filtration der Mischung gossen wir die klare Flüssigkeit in viel Wasser, und der entstandene Niederschlag wurde wie früher behandelt. In Aether war es leicht löslich.

0,1489 g Substanz bis zur Gewichtskonstanz geglüht, ergaben

0,0549 g $PbSO_4$ = 0,0375 g Pb = 25,25% Pb,

$(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ verlangt 25,57% Pb.

Die Säure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: dunkelbraun — violett — grün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: $CHCl_3$ beinahe farblos; Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 hell rotbraun; Fluoreszenz nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orangerot.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: starke Grünfärbung — rotbraun.

Amorphe Säure.

Aus der Mutterlauge isolierten wir auch hier einen amorphen Körper, den wir vorläufig mit Säure ϵ II bezeichnen. Er gleicht in allem der Säure ϵ I, nur die Löslichkeit ist etwas größer. Schmelzpunkt 78—83°. $[\alpha]_D = -8^\circ 51'$; $c = 2,444$.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1004 g Substanz verbrannten zu 0,2828 g CO_2 und 0,0881 g H_2O .

2. 0,1027 g Substanz verbrannten zu 0,2891 g CO_2 und 0,0893 g H_2O .

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	im Mittel:
C	76,81	76,78	76,95
H	9,74	9,66	9,70

Titrationen.**Säurezahl.**

a) auf direktem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,203 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. d. **174,00**,

b) auf indirektem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,154 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. ind. **172,69**.**Sogenannte Verseifungszahlen.**

a) auf heißem Wege:

1 g Säure braucht im Mittel 6,717 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH = S.-Z. h. **188,61**,

b) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,270 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. **176,06**,nach 2 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,660 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. **186,01**,nach 3 $\times$ 24 Stunden braucht 1 g Säure im Mittel 6,198 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-KOH
= V.-Z. k. **174,03**.Im Mittel braucht Säure ε II **12,52%** K.**Jodzahl.**Im Mittel braucht 1 g Säure 38,42 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung =
0,4879 g J. Jodzahl **48,79**.**Phytosterinreaktionen.**1. Liebermann'sche Reaktion: vorübergehend dunkel-
braun — violettgrün.2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: CHCl_3 farblos;
Tropfenfärbung farblos; H_2SO_4 rotbraun; Fluoreszenz in der H_2SO_4
nicht vorhanden.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand orange.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: grün — rotbraun.

Bleisalz.Es gilt das gleiche wie bei Säure ε I.0,1550 g Substanz ergaben 0,0386 g PbSO_4 = 0,02636 g Pb =
17,00% Pb.**Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.**Die ätherische Harzlösung gab sowohl an 1%ige als auch
10%ige Kalihydratlösung keine Säuren mehr ab, nur ein gleich-
mäßig dunkel gefärbter Körper konnte wie beim Rohharz auch hier
isoliert werden.

Resen.

Es gilt das gleiche wie für das Rohharz, nur war es in etwas geringerer Menge vorhanden, nämlich zu 10,6%.

Aetherisches Oel.

Trotzdem der größte Teil des Oeles schon beim Schmelzen entfernt worden war, so bestimmten wir dennoch die Menge desselben auf die gleiche Weise wie beim Rohharz; die Ausbeute war 0,4%.

Optisches Verhalten der Harzsäuren.

Die Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens ergaben kurz zusammengefaßt folgendes:

1. Im Harze von *Picea vulgaris* L. var. *montana* Schur. sind hauptsächlich Laevopiceapimarsäuren vorhanden, wie auch John Köhler¹⁾ beobachtet hat, daß Laevopimarsäuren allgemein im Harze der Rottanne vorkommen neben Sapisäuren.

2. Die Säuren des ungeschmolzenen Harzes, nach der Methode von Tschirch isoliert, drehen schwächer nach links als die des geschmolzenen; die Summe der ersteren beträgt — 42° 23', die der letzteren — 108° 32'.

3. Die mit 70%igem Alkohol isolierten Säuren weisen dasselbe Drehungsvermögen auf, es konnte also aus beiden Harzen dieselbe Säure isoliert werden.

4. Die Summe des $[\alpha]_D$ der nach Methode A (siehe Arbeitsplan) gewonnenen Krystalle des Rohharzes ist ungefähr gleich der der Säure nach der Methode von Tschirch gewonnenen Körper des geschmolzenen Harzes, nämlich — 97° 24' und 108° 32'. Die Differenz ist 11° 8', was gut auf die nicht untersuchten amorphen Substanzen des Rohharzes entfallen kann.

5. Tschirch und Koch sowie Tschirch und Brüning fanden die von ihnen isolierte Piceapimarsäure optisch inaktiv. Wir krystallisierten diesma', vor der Bleitrennung, einen Teil der an Natriumkarbonat gehenden Säuren des Rohharzes um und erhielten Krystalle, die auch optisch inaktiv waren.

6. Zum Vergleiche, ob aus Galipot nach Methode A isolierte Krystalle durch Blei auch trennbar sind, behandelten wir Galipot wie das Rohharz; es konnten Krystalle isoliert werden, die mit NH_4OH sofort und reichlich Nadeln lieferten. Diese Krystalle

¹⁾ C. C. 1912, II., 2, 1598.

waren jedoch auch nicht beständig, sondern wurden mit der Zeit gelb und verloren ihre Form. Nach der Trennung mit Bleiacetat konnten wir auch hier beständige, reine Krystalle erhalten.

$[a]_D$ der Rohkrystalle = $+ 32^\circ 18'$,

$[a]_D$ der mit Bleiacetat fällbar = $+ 65^\circ 18'$,

$[a]_D$ der mit Bleiacetat nicht fällbar = $+ 36^\circ 19'$.

Bemerkungen zur Jodzahlbestimmung.

Die Bestimmung der Jodzahl führten wir nach den Angaben der schweizerischen Pharmakopöe ed. IV aus. Wichtig erscheinen uns die Jodzahlen aus den folgenden Gründen: Schon Vesterberg hatte auf Grund der Jodzahl für die Pimarsäure nur eine doppelte Bindung angenommen. Tschugajew und Teerau¹⁾ haben Dextropimarsäure nach den Angaben Vesterberg's dargestellt und daraus eine Dihydropimarsäure. Dies ist ein Beweis dafür, daß in der Pimarsäure nur eine doppelte Bindung vorhanden ist, was ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen Abietinsäure und Pimarsäure bildet, denn erstere enthält zwei doppelte Bindungen, wie dies Tschirch und Koritschoner und P. Lewy nachgewiesen haben. Die Jodzahl ist also ein außerordentlich brauchbares Unterscheidungsmittel zwischen den beiden Säuren. Dies ist um so wichtiger, als die früher von Ducommun und Dieterich gefundene, von Vesterberg weiter ausgearbeitete Ammonreaktion nicht für alle Pimarsäuren zutrifft, denn die Piceapimarsäuren geben sie nicht; diese lieferten selbst nach dreiwöchentlichem Stehen nur Spuren von krystallinem Ammoniumsalz der Harzsäuren, während eine aus Galipot dargestellte Harzsäure sofort und reichlich Nadeln bildete. Damit ist also bewiesen, daß die Piceapimarsäure mit der Pimarsäure des Galipot nicht identisch sein kann.

Zusammenfassung.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind, nach den am Anfang gestellten Fragen behandelt, folgende:

1. Unterschiede zwischen Juraterpentin, Siebenbürgischer Resina pini und dem Harz von *Picea vulgaris* Lk. var. montan. Schur.

¹⁾ Berichte der russ. phys.-chem. Gesellschaft in St. Petersburg. 26. XII. 1912.

	Jura- terpentin	Sieben- bürgische Resina pini	Harz von <i>Picea vulg.</i> L. var. mont. Schur. unge- schmolzen ge- schmolzen	
Mit Ammonkarbonat isoliert . . .	—	—	30%	30%
Säuren β	—	—	24%	24%
α -Piceapimarsäure	—	—	—	5% kryst.
Säuren α	—	—	1%	3,2%
Piceapimarinsäure	2—3%	—	—	—
Picipimarinsäure	—	—	—	—
Mit Soda isoliert:				
kryst. β -Piceapimarsäure . .	—	—	7%	9,2%
γ -Piceapimarsäure . .	—	—	4,4%	4,4%
δ -Piceapimarsäure . .	—	—	1,5%	2,3%
amorphe Harzsäuren	—	—	27%	29,3%
Piceapimarsäure	2% kryst.	2% kryst.	—	—
α -Piceapimarolsäure	} 48—50%		—	—
β -Piceapimarolsäure			—	—
α -Picipimarolsäure	}		—	—
β -Picipimarolsäure			—	—
Resen	—	15%	12%	10,6%
Oel	32—33%	30%	6%	0,4%
Farbstoffe, gefärbte Körper, Vanillin etc.	1—2%	—	17%	11%

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Harze voneinander abweichen; der Grund liegt wahrscheinlich in der verschiedenen Provenienz der Ausgangsmaterialien, ferner in dem Arbeitsgang. Diesmal gelang es uns, eine bedeutend größere Menge krystallinischer Substanz zu erhalten.

Wenn wir nun die Resultate vorliegender Arbeit in bezug auf die einzelnen Säuren betrachten, so ergibt sich, daß die Piceapimarsäuren sich von den Pimarsäuren unterscheiden, so daß der Name *Piceapimarsäure* berechtigt ist, daher beibehalten wird. Die Unterschiede beruhen auf:

1. Krystallform,
2. dem Verhalten gegen NH_4OH ,
3. dem spezifischen Drehungsvermögen.

Gemeinsam im Gegensatz zur Abietinsäure ist sowohl den Pimarsäuren als den Piceapimarsäuren:

1. Die Beständigkeit an Licht und Luft,
2. das Vorhandensein nur einer doppelten Bindung,
3. das Fehlen von Verseifungszahlen.

Die einzelnen Piceapimarsäuren unterscheiden sich folgendermaßen:

1. α -Piceapimarsäure geht schon an Ammonkarbonat, während die anderen nur mit Soda isoliert werden konnten. $[\alpha]_D = -22^\circ 5'$. Schmelzpunkt $164-166^\circ$.

2. β -Piceapimarsäure bildet ein in Alkohol unlösliches Bleisalz. $[\alpha]_D = -24^\circ 44'$. Schmelzpunkt $156-157^\circ$.

3. γ -Piceapimarsäure läßt sich aus einer alkoholischen Lösung mit Bleiacetat nicht fällen; das Bleisalz ist ätherunlöslich. $[\alpha]_D = -4^\circ 17'$. Schmelzpunkt $151-153^\circ$. Krystallisiert leicht.

4. δ -Piceapimarsäure bildet ein alkohol- und ätherlösliches Bleisalz. $[\alpha]_D = -17^\circ 8'$. Schmelzpunkt $161-162^\circ$. Krystallisiert außerordentlich schwer.

Somit ist also das Vorhandensein mehrerer isomerer einbasischer Säuren der Formel $C_{30}H_{50}O_2$ auch hier nachgewiesen. Das gleiche haben ja bekanntlich Tschirch und Studer bei der Abietinsäure nachgewiesen.

2. Die Körper, die nach einer einfachen Methode mittelst Lösungsmitteln (siehe Arbeitsplan A) dargestellt werden, sind nicht identisch mit denen, die nach der Methode von Tschirch isoliert werden. Es kann dies auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder erleiden die Substanzen durch die Methode Tschirch's eine Veränderung, oder aber die Körper können auf so einfachem Wege nicht getrennt werden. Dies letztere scheint der Fall zu sein, denn viele Harzsäuren, die nur auf physikalische Weise dargestellt worden sind, erwiesen sich später als Gemische. Dies war der Fall bei der Abietinsäure und auch bei der Pimarsäure.

3. Bezüglich der letzten Frage müssen wir feststellen, daß sich unsere ursprüngliche Vermutung — Schmelzen, auch vorsichtiges, verwandelt die krystallinen Körper in amorphe — nicht bestätigt hat, sondern daß das Gegenteil stattfand. Durch zweistündiges Erwärmen mit Wasserdampf wurde das Harz derart verändert, daß reine Krystalle rascher und leichter aus dem geschmolzenen als aus dem ungeschmolzenen isoliert werden konnten, auch die Ausbeute ist größer, ein Plus von 8% konnten wir erreichen. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der kolloidalen Natur der Harze.

In neuerer Zeit sind für Harzsäuren verschiedene neue Namen eingeführt worden, die die Uebersicht aber nicht erleichterten, sondern nur erschwerten. Sylvinsäure z. B. ist ein Name, der früher schon zu Mißverständnissen Anlaß gab und heute wieder von einigen

Autoren synonym mit Abietinsäure gebraucht wird. Wir stellten uns daher alle Coniferen-Harzsäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammen, um, wenn möglich, einen Vergleich ziehen zu können*). Die einzelnen Glieder einer Gruppe scheinen ziemlich nahe miteinander verwandt zu sein, einige sind auch schon als identisch bezeichnet worden. Spätere genauere Untersuchungen werden ähnliche Resultate ergeben. Es darf wohl als erwiesen betrachtet werden, daß eine Trennung nur auf physikalischem Wege, durch Krystallisation, Auspressen usw., nicht möglich ist. Wenn aber eine solche versucht wird, so sollten dann die so isolierten Körper auch darauf geprüft werden, ob sie sich durch andere, z. B. chemische Trennungsmethoden, nicht noch weiter zerlegen lassen. Dann erst soll man neue Namen einführen. Damit in Zukunft ein Vergleich möglich werde, wird vorgeschlagen, bei Harzuntersuchungen folgende Punkte zu berücksichtigen und folgende Bestimmungen unbedingt durchzuführen:

1. Auflösen des Körpers in Aether und nach der Methode Tschirch's fraktioniertes Ausschütteln mit 1%igen Ammonkarbonat- und Na_2CO_3 -Lösungen.

2. Versuch, die isolierten Körper mit Bleiacetat zu trennen.

3. Die getrennten Säuren eventuell über andere Salze noch weiter zu zerlegen, wie es z. B. Seidel tat.

Erst wenn auf diese Art und Weise ein Körper nicht weiter zerlegt werden kann, so kann er als einheitlich betrachtet werden. Von einem einheitlichen Körper wären zu bestimmen:

4. Schmelzpunkt,
5. Löslichkeitsverhältnisse in heißem Ammoniak,
6. Verhalten zur Ammoniakreaktion,
7. Säurezahl,
8. Verseifungszahl,
9. Jodzahl,
10. Krystallform,
11. Spezifisches Drehungsvermögen.

Zu Punkt 11 mögen noch einige Bemerkungen gemacht werden. Es ist bisher noch nicht untersucht worden, ob $[\alpha]_D$ der Harzsäuren bei verschiedenen Konzentrationen gleich ist. Es ist daher wünschenswert, die Bestimmungen bei einer bestimmten Konzentration auszuführen. Nun sind fast alle Harzsäuren in Alkohol 1 : 20 leicht löslich, $c = 5$ würde daher am besten entsprechen.

*) Die Tabelle wird später veröffentlicht. Da Herr Binder zum Kriegsdienst einberufen wurde, konnte er sie nicht mehr redigieren.