ist aber diese Abweichung nur darin zu suchen, dass Heintz das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen hat, während von mir das bei 100° getrocknete angewandt wurde. Zweifel darüber können allerdings noch bleiben, da die Analysen von Heintz einen Ueberschuss von 1 p.C. Schwefelsäure zeigen, und ich bedaure daher um so mehr, nicht auch das lufttrockne Salz analysirt zu haben.

XII.

Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure.

Von

Dr. Richard L. Maly,
Privatdocent an der Universität zu Graz.

(III. Mittheilung. *)

Das Anhydrid der Abietinsäure.

Ueber das Verhalten des krystallisirten Abietinsäurehydrats in höherer Temperatur habe ich schon ein paar Angaben gemacht. Bei 100° C. bleibt es ganz unverändert, und giebt auch bei höherer Temperatur kein Wasser ab, so lange nicht durch zu andauerndes Erhitzen bei gleichzeitiger Gelb-Braunfärbung eine Zersetzung eintritt. Rasch geschmolzen, namentlich im Kohlensäurestrom hält die Säure eine über den Schmelzpunkt gehende Erhitzung ohne Veränderung aus.

Man kann demnach durch Erhitzen die Krystalle nicht vom Hydratwasser befreien.

Ich habe also die Erledigung dieser Frage auf dem entgegengesetzten Wege versucht, wobei mir Beobachtungen zu Statten kamen, die mich schon früher die Vermuthung aussprechen liessen, dass die krystallisirte Abietinsäure in dem Darstellungsmateriale, dem Colophonium, gar nicht vorhanden ist, sondern sich erst durch Wasseraufnahme aus demselben bilde.

*) Aus den Sitzungsberichten der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Ueber die früheren Mittheilungen des Verf. s. dies. Journ. 86, 111 und 92, 1.

Colophonium in gewöhnlichem Alkohol gelöst, setzt im verschlossenen Gefässe nach einiger Zeit, etwa einigen Wochen, krystallinische Krusten von Abietinsäure ab; versetzt man die alkoholische Lösung in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung, so erscheinen die glänzenden spitzigen Blättchen der Abietinsäure meist in einigen Stunden. Bereitet man aber die Lösung des Colophoniums mit absolutem Alkohol und lässt ebenfalls verschlossen stehen, so bekommt man auch nach Monaten keine Krystalle.

Weiter ist hier zu berücksichtigen die Darstellung der krystallisirten Säure*), bei der die Ausbeute reichlicher ist, wenn der Alkohol nur etwa 70 p.C. hält, und mit dem Colophonium mehrere Tage (bis 8) in Berührung ist. Deshalb haben die älteren Darsteller bei rascher Arbeit so erbärmlich wenig von ordentlich krystallisirter Säure aus dem Colophonium gewonnen, während bei dem früher beschriebenen Verfahren, obwohl man durch dass Abpressen u. s. w. Verlust erleidet, leicht 80 p.C. rein weisser Säure resultiren.

Zur quantitativen Feststellung der Wasseraufnahme wurde klares über Schwefelsäure getrocknetes Colophonium in einem Bechergläschen mit Alkohol von 80 p.C. übergossen, gelöst und mit ein paar Tropfen Wasser milchig getrübt. Sobald die Masse krystallinisch geworden war, wurde sie erst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet, bis sich das Gewicht durch mehrere Tage nicht mehr änderte. Dabei gaben:

- 1) 1,5535 Grm. Colophonium 1,615 Grm. Krystalle,
- 2) 0,8345 „ „ 0,862 „ „

oder:

	1.	2.	Mittel.
Zunahme:	3,81 p.C.	3,19 p.C.	3,50 p.C.

d. h. 96,50 Th. ergänzten sich zu hundert.

Die Abietinsäure ist, wie durch die doppelte Reihe ihrer Salze nachgewiesen wurde (dies. Journ. **92**, 1) eine zweibasische Säure; ziehen wir von ihrer

*) Erste Mittheilung.

als das Anhydrid übrig, und dieses brauchte, um in die krystallisirte Säure überzugehen, also H_2O aufzunehmen 3,82 p.C. Zunahme, was mit dem Mittel obiger Versuche genau genug stimmt. Diese Uebereinstimmung zeigt, wie fast zum grössten Theil das reine Colophonium aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht.

Die Umwandlung des Anhydrids kann man auch sehr schön ausserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten-Lerchbäumen u. s. w. findet man oft spontan frisch ausgeflossenes Harz als ganz klare, stark lichtbrechende, fast farblose Tropfen perlschnurartig über einander an der Borke haften. Erst sind sie weich in Folge einer geringen als Lösungsmittel wirkenden Menge ätherischen Oeles, nach einigen trockenen Tagen werden sie fester. Im August vorigen Jahres habe ich viele solche durch die heisse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen beobachtet, sie blieben längere Zeit gleich, wurden höchstens etwas consistenter. Nun kamen einige Regentage, und darauf hatten alle diese hellen Tropfen ihr Aussehen verändert, waren schneeweiss geworden, aussen rauh von hervorstehenden Krystallspitzen und durch und durch zu einer Krystallmasse erstarrt; sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäurehydrat übergegangen.

Eigenschaften und Analyse des Anhydrids.

Reines Colophonium bietet die Eigenschaften des Anhydrids dar; noch besser die vorerwähnten farblosen Harzausschwitzungen. Dieselben wurden in grösserer Menge gesammelt, im Wasserbade erwärmt zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verlor. So ist das Anhydrid ein gelbes sprödes klares Harz, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löst, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchig gefällt wird. Zwischen $90-100^{\circ} C.$ ist es schon weich, bei 100° dickflüssig, auch nachdem das ätherische Oel ganz entfernt ist, zum Unterschiede von der krystallisirten Säure, die $100^{\circ} C.$ ohne Veränderung aushält, und erst bei $165^{\circ} C.$ schmilzt.

Bei Behandlung mit Alkalien, oder beim Versetzen der

alkoholischen Lösung mit Metallsalzen bilden sich unter Wasseraufnahme abietinsäure Salze.

Folgende Zahlen sind das Mittel aus zwei Verbrennungen, von denen die eine mit dem Harze von *Pinus Abies*, die andere mit dem von *Pinus Larix* ausgeführt wurde:

	Berechnet.	Gefunden.
☉ 44	80,73	80,23
H 62	9,48	9,87
☉ 4	9,79	9,90
	100,00	100,00 *)

Es wurde hierbei etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff gefunden, und zwar deshalb, weil es kaum gelingt, ganz reines Anhydrid zu sammeln, immer enthält es schon etwas Abietinsäure, die sich noch vermehrt beim Zutritt nur geringer Menge Feuchtigkeit.

Man sieht aus dem vorherigen, die *Natur des Colophoniums*, d. h. der aus Abietinen nach Verletzung des Stammes ausfliessenden und dann zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles geschmolzenen Harzmasse ist eine wesentlich andere, und namentlich viel einfachere als man bisher annahm. Es ist nicht ein Gemenge von mehreren isomeren Säuren (Silvin-, Pinin- und Pimarsäure**) nebst noch indifferenten Harzen, sondern besteht der überwiegenden Hauptmasse nach (über 90 p.C.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure.

Es war und ist noch immer eine für die Pflanzenphysiologie interessante Frage: die Bildung von Harzen aus

*) Die Substanz war aschefrei.

**) Die *Silvinsäure* von Unverdorben, Rosz etc. war unvollständig gereinigte Abietinsäure l. c. Der *Pininsäure* ist jedes materielle Substrat entzogen; sie sollte amorph, dem Colophonium ähnlich sein, einen niederen Schmelzpunkt besitzen etc. und war jener Theil des Colophoniums, der sich zuerst mit wenig kaltem Alkohol ausziehen liess (Unverdorben). Diess zeigt alles, dass sie nichts anderes war, als wirkliches Colophonium, also Anhydrid, auf das der wasserhaltige Alkohol noch nicht verändernd eingewirkt hat. Wurde nun die angebliche Pininsäure mit Alkalien behandelt oder mit Metallsalzen zusammengebracht, so erhielt man Niederschläge von unreinen abietinsäuren Salzen, die man nun mit den ebenfalls unreinen, sogenannten sylvinsäuren isomer hielt. Die *Pininsäure* ist demnach zu streichen. Die *Pimarsäure* habe ich noch nicht in Händen gehabt, aber nach den vorhandenen Mittheilungen scheint sie ebenfalls nichts anderes als Abietinsäure zu sein.

den ätherischen Oelen. Mehrfach haben Chemiker die verschiedensten Oxydationsmittel auf ätherische Oele einwirken lassen, aber ohne das gewünschte Resultat, d. h. die Ueberführung in Harzsäuren zu erreichen. Wie wir erst gesehen haben, kommt es aber im Pflanzenleibe der Coniferen gar nicht zur Bildung von einer Harzsäure, sondern diese Bildung bleibt beim Anhydrid stehen; insoweit ist also obige Frage zu modificiren. Aber auch die Bildung des Anhydrids ist bei weitem nicht so einfach, als gewisse Gleichungen es ausdrücken sollen, die eine ganz einfache Oxydation darstellen. Man hatte dabei immer die alte unrichtige Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$ für die aus dem Colophonium sich bildende Säure im Auge, welche gerade den doppelten Kohlenstoffgehalt von 1 Molekül Terpentinöl enthält:

Da die Säure des Coniferenharzes, respective deren Anhydrid aber nicht C_{20} auch nicht $n(\text{C}_{20})$ enthält, so muss wohl dieser Vorgang der Harzbildung in den Pflanzen, wenn er überhaupt vorkommt, ein complicirterer sein.

Ein Versuch, der am meisten hierher gezogen zu werden verdient, ist die bekannte Verharzung von Terpentinöl in dünneren Schichten, wenn diese längere Zeit der Luft ausgesetzt werden. Ich liess also rectificirtes Terpentinöl in flachen Schalen durch einige Wochen der Luft ausgesetzt. Die zäh und gelbbraun gewordene Masse wurde mit Wasser bis zur Verflüchtigung alles noch vorhandenen Oeles gekocht und hatte nach dem Schmelzen im Wasserbade (es wurde darin dickflüssig wie das Anhydrid) ganz das Aussehen von Colophonium. Trotzdem gelang es mir nicht, Abietinsäurekrystalle daraus zu gewinnen. Das Wasser, mit dem die Harzmasse gekocht worden war, enthielt reichlich Ameisensäure, die wohl denselben Ursprung hatte, als die, welche Redtenbacher im gährenden Kiefernadelreisig auffand.

Diese Versuche habe ich vor einiger Zeit in Prof. Gottlieb's Laboratorium in Graz ausgeführt.