so tritt eine purpurrote Färbung ein, die durch Violett und Blau schnell in Schwarzrot übergeht, worauf bald eine grüne Mißfarbe folgt. Diese Reaktion ist mit der von Mach erhaltenen identisch.

2. Eine mit 3 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Ferri-chloridlösung versetzte Probe der Säure nimmt, wie die von Mach, beim vorsichtigen Eindampfen eine violett-blaue Farbe an.

3. Die Säure löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber, schwach ins Grün nuancierter Färbung. Beim Umschütteln mit Chloroform bleibt dieses ungefärbt. Die Machsche Säure löst sich rot, die Chloroformschicht färbt sich rosa, und die Schwefelsäure zeigt nach einiger Zeit grüne Fluorescenz, welche bei unserer Säure nicht zu beobachten war.

4. Beim Eindampfen seiner Säure mit Salpetersäure und Befeuchten mit Ammoniak beobachtete Mach eine rote Färbung. Unsere Säure färbte sich hierbei orangegelb.

[Zweite Abhandlung.]

**Molekulargewicht sowie das Drehungsvermögen
der Pinabietinsäure;**

von *Ossian Aschan* und *K. E. Ekholm*.

Der experimentelle Inhalt dieser Abhandlung gehört chronologisch zu einer früheren Periode des Studiums des vorliegenden Materials als die vorangehende, welche hauptsächlich die völlige Reindarstellung der Pinabietinsäure behandelt, und hat die Feststellung der empirischen Formel der Säure, sowie ihr optisches Drehungsvermögen, welches sehr eigentümlich ist, zum Gegenstand. Beide wurden in Gemeinschaft mit Mag. Phil. K. E. Ekholm eingehend untersucht, und den Resultaten mußte daher ein breiterer Raum geschaffen werden. Daß ver-

hältnismäßig viel Arbeit zur Feststellung des Molekulargewichts nötig war, beruht darauf, daß die ersten mit einer bei 167,5—169,5° schmelzenden Pinabietinsäure ausgeführten Verbrennungen Zahlen gaben, welche besser auf die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten¹⁾, wie die folgenden Zahlen (Mittelwert von drei Analysen) zeigen:

	Berechnet für		Gef.
	$C_{20}H_{30}O_2$	$C_{19}H_{28}O_2$	
C	79,41	79,11	79,26
H	10,00	9,77	9,68

Vierzehn ebullioskopische Bestimmungen des Molekulargewichts desselben Präparates in absolutem Äther, deren Werte zwischen 306,9 und 250,0 variierten, ergaben im Mittel 279,2 (berechnet 288,2 für $C_{19}H_{28}O_2$ und 302,3 für $C_{20}H_{30}O_2$), was der ersteren Formel viel näherliegt.²⁾ Dasselbe Resultat gaben auch 13 Titrierungen mit Kali- und Natronlauge. Im Mittel wurde die Zahl 281 für das Molekulargewicht erhalten.

Indes führten erneute Krystallisationen schon damals zu einer reineren Säure, die bei 176—178° schmolz (die letzten Krystallfragmente in der bereits geschmolzenen Masse verschwanden erst gegen 182°). Nach der vorangehenden Abhandlung gelingt es durch Umlösen in Soda und Fällen mit Kohlensäure, den Schmelzpunkt des größten Teils der Säure verhältnismäßig leicht auf 182 bis 183° zu erhöhen. Die Drehung der Polarisations-

¹⁾ In meiner ersten vorläufigen Mitteilung [Finska Kemistsfamf. Meddel. 26, 70 (1917)] wurde jene in Frage gestellt. In den 25 Jahre älteren Abhandlungen von Mach [Monatsh. 14, 187 (1893); 15, 627 (1894)] über die gewöhnliche Abietinsäure wurde dieselbe Formel als bewiesen betrachtet.

²⁾ Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß in dem untersuchten Material aus der Sulfatcellulose-lauge, welches beim Eindunsten der Lauge einer höheren Temperatur ausgesetzt worden ist, niedrigere Homologen der Harzsäurereihe vorhanden sein könnten, zumal da A. I. Virtanen in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt hat, daß eine Methylgruppe an dem hydrierten Phenanthrenringe beim Erhitzen leicht abspaltbar ist.

ebene erleidet jedoch (vgl. die nachfolgende Abhandlung von A. J. Virtanen) durch die winzigen Mengen von Verunreinigungen, welche unserer früher erhaltenen, bei 176—178° schmelzenden Säure anhaften, keine Veränderung, so daß man sie für chemisch rein im gewöhnlichen Sinne halten kann. Die mit dieser Säure erhaltenen Analysen ergaben nun auch Zahlen, die vorzüglich für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten.

- I. 0,1356 g gaben 0,3940 CO_2 und 0,1236 H_2O .
 II. 0,1692 g „ 0,4918 CO_2 „ 0,1515 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gef.		im Mittel
		I	II	
C	79,41	79,25	79,27	79,26
H	10,00	10,20	10,02	10,11

Diese Tatsachen berechtigen, die mit demselben Präparate in dieser Abhandlung erhaltenen Zahlen für die, sowohl durch Titrierung wie nach E. Beckmann ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen, sowie für die Bestimmung des Drehungsvermögens als so zuverlässig anzusehen, daß man auf sie weitere Schlüsse gründen kann.

1. Bestimmung des Molekulargewichts.

A. Ebullioskopisch.

Für die Bestimmungen, wozu, wie angegeben, die bei 176—178° schmelzende Pinabietinsäure angewandt wurde, wurde teils ein Beckmann-Apparat mit Luftmantel¹⁾, teils einer mit Dampfmantel²⁾ angewandt; sie wurden in gewöhnlicher Weise, mit absolutem Äther als Lösungsmittel, ausgeführt. Die Konstanz des Siedens war vorzüglich (die Temperatur änderte sich in 10 Minuten nur etwa um $\frac{2}{1000}$ Grad). Vom Gewicht des Lösungsmittels, das in einer Menge von 26 ccm ($d_{20}=0,715$) eingefiltriert wurde, zog man 0,175 g ab, welche Menge

¹⁾ E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 246 (1896).

²⁾ Derselbe, a. a. O. 8, 223 (1891).

während des Versuches auf den inneren Wänden des Gefäßes und Kühlers kondensiert ist.¹⁾

Das Resultat findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle I.

Versuch	Menge d. Lösungsmittels	Substanzmenge	Siedepunkterhöhung	Molgewicht	Mittel
I	18,42 g	0,4912g	0,192 ⁰	293,1	301,4
	18,42	1,0218	0,178	309,7	
II	18,42	0,4144	0,160	296,7	304,0
	18,42	0,8759	0,329	305,0	
	18,42	1,1977	0,442	310,4	

Molgewicht: 302,7

Das Molgewicht für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet sich zu 302,3, weshalb die Übereinstimmung vorzüglich ist. In der Pinabietinsäure hat man es daher mit einer gewöhnlichen Harzsäure zu tun.

B. Durch Titrieren.

Als Indicator läßt sich Phenolphthalein, trotz der großen Indifferenz der Säure, gut anwenden. Um genaue Resultate zu erzielen, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise, die aus einer Menge von Versuchsreihen hervorgegangen ist.

Eine Natronlösung wurde bereitet durch Auflösen von etwa 1,1 g met. Natrium in 30 g gewöhnlichem, reinem, 96 prozentigem Äthylalkohol in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Stehkolben, dessen Mündung mit einem Uhrglas geschlossen war. Nach erfolgter Reaktion und Abspülen des Uhrglases wurde Wasser zu 500 ccm zugegeben. Nach genauer Bestimmung des Titors unter Anwendung von Phenolphthalein, zeigte sich die Lösung als 0,08457-normal. $T_{NaOH} = 0,00338$ g/ccm.

1. 0,4141 g Pinabietinsäure wurden in 40 ccm 90 prozentigem Alkohol gelöst, Wasser zugetropft, bis eine bleibende Fällung entstanden war, die durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigt wurde. Die Titrierung fand dann direkt mit der Natronlauge statt. Der Verbrauch war 16,21 ccm. Molgewicht 302,1.

2. Angewandt 0,5786 g Substanz und 50 ccm Alkohol (90 prozentig). Verbraucht 22,75 ccm Natronlauge. Molgewicht 300,8.

¹⁾ Derselbe, a. a. O. 8, 223 (1891).

3. Bei diesem Versuch wurde in etwas anderer Weise verfahren. Man löste 0,8180 g Substanz in 80 ccm Alkohol (90prozentig), versetzte mit 40 ccm überschüssiger Natronlösung und titrierte den Überschuß mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäurelösung zurück. Für die Neutralisation der Harzsäure wurden 32,11 ccm Natronlösung verbraucht. Molgewicht 301,2.

4. Wie unter 3. gearbeitet. 0,9928 g Substanz, in 90 ccm 90 prozentigem Alkohol aufgelöst, wurden mit 50 ccm der Natronlösung versetzt. Dann wurde wieder mit $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure zurücktitriert. Verbrauch 39,08 ccm NaOH-Lösung für die Substanzmenge. Molgewicht 300,4.

Als Mittel der vier Bestimmungen resultierte die Zahl 301,4, welche also wieder mit der für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ genau übereinstimmt. Irgendein Zweifel über die Zusammensetzung der Pinabietinsäure nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bleibt demnach nicht übrig.

2. Das Drehungsvermögen der Pinabietinsäure.

Wie schon einleitend bemerkt, zeigt die Pinabietinsäure ein abnormes Verhalten zum polarisierten Lichtstrahl. Das *Drehungsvermögen* der Säure wird nämlich durch das Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln in hohem Maße beeinflusst. Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß Lösungen optisch-aktiver Substanzen in verschiedenen Solventien, die gleiche Konzentration vorausgesetzt, das polarisierte Licht ungleich stark drehen, ohne daß es möglich war, eine allgemeine Ursache dafür aufzufinden.¹⁾ Die beobachteten Zahlen zeigen jedoch im allgemeinen relativ kleine Abweichungen.

Es war daher überraschend, als wir schon bei der weniger reinen Substanz vom Schmelzpunkt von etwa 167,5—169,5° in einer 5,91 prozentigen *Benzollösung* zu der Konstante $[\alpha]_D^{20} = +30,59$ kamen, dagegen beim Auflösen des aus dieser Lösung beim Verdampfen erhaltenen Rückstandes in *absolutem Alkohol* (Konzentration der

¹⁾ Literatur hierüber: vgl. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 345, 378 (1905); 39, 658 (1906); 40, 2463 (1907). Patterson, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 4090 (1905); 40, 1243 (1907). Ein Referat dieser Arbeiten findet sich in der nachfolgenden Abhandlung von A. I. Virtanen.

Lösung 5,04 Proz.) die Konstante $[\alpha]_D^{20} = -15,37$, und also einen Gesamtunterschied von etwa 46 Einheiten nur durch den Wechsel des Lösungsmittels erhielten. Als wir dann nach weiterem Umkrystallisieren zu der reinen Substanz vom Schmelzpunkt $176-178^\circ$ (Schmelzen der letzten Krystallfragmente bei 182°) gelangten, zeigte es sich, daß der beobachtete Unterschied nicht etwa auf beigemengten Verunreinigungen beruhte, sondern der Pinabetinsäure eigen war. Allerdings hatte sich das spezifische Drehungsvermögen für Lösungen in den beiden Lösungsmitteln graduell verändert, aber der totale Unterschied war jetzt auf die Zahl 52 gestiegen. In etwa 10 prozentiger absolut *alkoholischer Lösung* war nämlich die $[\alpha]_D$ -Konstante auf etwa -31 gestiegen, während sie in *Benzollösung* jetzt etwa $+21$ betrug.

Dadurch war festgestellt, daß man es hier mit einer, substantiellen Eigenschaft der Pinabetinsäure zu tun hatte, deren rätselhafte Natur zu einer eingehenden Untersuchung einlud. Sie wurde unter Anwendung von 12 Lösungsmitteln mit der bei $176-178^\circ$ schmelzenden Säure ausgeführt. Letztere ließen sich in zwei Reihen einteilen, nämlich in solche, deren Lösungen eine positive, und andere, deren Lösungen eine negative Drehung aufzuweisen hatten.

Bevor wir die Resultate im einzelnen besprechen, lassen wir in den folgenden Tabellen II und III die Versuchsergebnisse folgen. Wir bemerken, daß die spez. Gewichte der Lösungen mittels Pyknometers und im allgemeinen bei 20° bestimmt sind; wenn die Dichte bei anderer Temperatur festgestellt worden war, wurde sie unter Anwendung der Brühlschen Konstante von 0,0008 pro Grad interpoliert. Die konstant siedenden Lösungsmittel waren, mit Ausnahme des Chloroforms, schließlich über Natrium destilliert.

Zur besseren Übersicht seien die Resultate unter Angabe der Mittelzahlen für die Lösungsmittel, für welche mehrere Bestimmungen vorliegen, in Tabelle III zusammengestellt,

Tabelle II.

Nr.	Lösungsmittel	M e n g e		Prozent- gehalt der Lösung	t in °	d _t ^t	l	σ_D in	[α] _D ^t
		d. Lösungsmittels in g	der Substanz in g						
1.	Benzol . . . {	17,8975	0,4782	2,60	22	0,8767	2 dm	+ 0,95	+ 20,84
2 }		23,1541	0,6620	2,78	21	0,8762	2 "	+ 1,06	+ 21,76
3	Toluol	15,4254	0,2945	1,87	20	0,8678	1 "	+ 0,354	+ 21,81
4	m-Xylol (Handelsprodukt)	14,0283	0,3272	2,28	20	0,8676	1 "	+ 0,508	+ 25,68
5	p-Cymol	19,6750	0,3912	1,95	20	0,8601	1 "	+ 0,27	+ 16,10
6	Mesitylen	10,4157	0,2402	2,25	20	0,8649	2,5 cm	+ 0,043	+ 8,84
7 }	Absoluter Alkohol {	17,2138	0,5632	3,17	21	0,7970	1 dm	- 0,78	- 30,87
8 }		16,7365	1,1620	6,49	21	0,8045	1 "	- 1,60	- 30,64
9 }	Methylalkohol . {	24,6594	0,6121	2,42	20	0,7987	1 "	- 0,565	- 29,23
10 }		18,1471	0,4013	2,16	22	0,7946	2 "	- 1,02	- 29,71
11	Eisigäther	18,4071	0,3556	1,90	21	0,9015	1 "	- 0,40	- 23,35
12	Chloroform	28,0707	0,3248	1,14	21	1,4700	1 "	- 0,336	- 20,05
13	Aceton	13,6983	0,4829	3,41	20	0,7955	1 "	- 0,52	- 19,17
14	Äther	12,9581	0,3974	2,98	20	0,7241	1 "	- 0,66	- 30,59
15	Petroläther . . { (Siedep. 64—66°)	27,8336	0,6621	2,32	21	0,6704	1 "	- 0,24	- 15,43
16 }		24,5398	0,5448	2,17	20	0,6519	1 "	- 0,20	- 14,13
17 }		19,9802	0,8673	1,81	20	0,6399	2 "	- 0,33	- 14,03

Tabelle III.

A. Positive Drehung:		B. Negative Drehung:	
Lösung in	$[\alpha]_D$	Lösung in	$[\alpha]_D$
<i>Benzol</i>	+ 21,3	<i>Absolut. Alkohol</i> .	— 30,76
<i>Toluol</i>	+ 21,81	<i>Methylalkohol</i> . .	— 29,47
<i>m-Xylol</i>	+ 25,68	<i>Essigäther</i>	— 23,35
<i>p-Cymol</i>	+ 16,10	<i>Chloroform</i>	— 20,05
<i>Mesitylen</i>	+ 8,84	<i>Aceton</i>	— 19,17
		<i>Äther</i>	— 30,59
		<i>Petroläther</i>	— 14,53

Bei einer näheren Betrachtung dieser Werte könnte die Vorstellung aufkommen, daß hier zwei verschiedene Säuren vorlägen. Die Einheitlichkeit der Pinabietinsäure ist jedoch durch den oben geführten Nachweis außer jeden Zweifel gestellt. Daß das auffallende optische Verhalten nur in gelöstem Zustande, und dabei durch die Gegenwart der betreffenden Lösungsmittel bedingt ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

1. Von der zu der Bestimmung 8 der Tabelle II angewandten stark linksdrehenden absolut-alkoholischen Lösung wurde eine Menge von 18 ccm bei gewöhnlicher Wärme verdunstet und im Vakuum vom Alkohol befreit. Gewicht des Rückstandes 0,9413 g, wogegen die berechnete Menge der Pinabietinsäure in 18 ccm Lösung 0,9408 g beträgt. Die rückständige Säure schmolz bei 174—176°; die Schmelze war bei 178° klar. Die geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes war wohl auf Spuren eines noch rückständigen Alkoholgehaltes oder einer minimalen Oxydation an der Luft zurückzuführen. Als nun 0,8980 g des Rückstandes in 15,4582 g reinen Benzols aufgelöst und die Lösung bei 21° im 1 dm-Rohr polarisiert wurde (Prozentgehalt der Lösung 5,49 Proz., $d_4^{21} = 0,8867$), erhielt man die Drehungswinkel $\alpha_D^{21} = +1,12^\circ$ und $[\alpha]_D^{21} = +23,01$.

Aus der stark linksdrehenden absolut-alkoholischen Lösung der Säure war also durch die einfachen Operationen: Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur und Auflösen in Benzol, eine stark rechtsdrehende Benzollösung entstanden.

2. Als 26 g der beiden polarisierten, ebenfalls kräftig linksdrehenden methylalkoholischen Lösungen der Versuche 9 und 10 der Tabelle II verdunstet und im Vakuum getrocknet wurden, entstand

ein Rückstand von 0,5055 g statt der berechneten 0,5025 g (Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$, die Schmelze war völlig klar bei 176°). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol schmolz eine Probe bei $174-176^{\circ}$ (die Schmelze völlig klar bei 179°). Als 0,5936 g dieser Krystalle, in 14,9742 g reinen Benzols aufgelöst, im 1 dm-Rohr polarisiert wurden (Prozentgehalt 3,81; Temperatur 22° ; $d_4^{22} = 0,8822$), war die Drehung $\alpha_D = +0,796^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{22} = +23,68$.

3. Außerdem wurde die in der *linksdrehenden Petrolätherlösung* aufgelöste Substanz aus dem Versuch 15 der Tabelle II von neuem polarisiert. Der Rückstand wurde nach 70stündigem Verweilen im Vakuum in einer Menge von 0,4960 g statt der berechneten 0,4672 g zurückerhalten; die Säure läßt sich nur äußerst schwierig von Petroläther bzw. anderen als Lösungsmittel angewandten Kohlenwasserstoffen befreien. Aus der Lösung der Probe 17 der Tabelle II wurde der ähnliche Rückstand, um die ursprüngliche Pinabietinsäure nachzuweisen, beim Umkrystallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol in Krystallen vom Schmelzp. $176-178^{\circ}$ erhalten, die erst bei 182° völlig geschmolzen waren. Für die erneute Polarisierung wurden aber (aus dem Rückstand des Versuchs 15) 0,4734 g in 11,0565 g Benzol aufgelöst (Prozentgehalt 4,11). Bei 21° drehte diese Lösung ($d_4^{21} = 0,8837$) im 1 dm-Rohr $+0,733^{\circ}$, was zu $[\alpha]_D^{21} = +20,18$ führt. Auch in diesem Falle schlug also die ursprüngliche Linksdrehung in der Ligroinlösung in die starke Rechtsdrehung der Benzollösung um.

4. Dieser Versuch bildet den Gegensatz zu dem obigen Versuche 1, indem der Rückstand aus einer Benzollösung der Pinabietinsäure (Schmelzp. $176-178^{\circ}$; die letzten Krystalle schmolzen bei 182°) in absolut alkoholischer Lösung von neuem polarisiert wurde. Die ursprüngliche Benzollösung enthielt 1,2309 g Säure und 15,3955 g Benzol; Konzentration 7,40 Proz. Die Lösung ($d_4^{27} = 0,8833$) zeigte bei 27° im 2 dm Rohr $\alpha_D = +2,78^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D^{27} = +20,88$.

Die Benzollösung wurde in einem trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Wärme verdunstet und der Rückstand im Vakuum möglichst vollständig vom Benzol befreit. Von dem Rückstand wurden 0,5580 g in 10,2277 g absolutem Alkohol gelöst; Konzentration 5,17 Proz. ($d_4^{27} = 0,7952$). Die Lösung zeigte im 1 dm-Rohr bei 27° einen Drehungswinkel $\alpha_D = -1,29$. $[\alpha]_D^{27} = -31,38$.

Hieraus geht hervor, daß die Drehungsrichtung wieder von dem alten positiven Benzolwert zu dem früher gefundenen negativen Wert in absolutem Alkohol umschlägt, wenn der Benzolrückstand in Alkohol aufgelöst wird.

Ein Blick auf die Werte der Drehung (Tabelle III) in den beiden Reihen der verschiedenen Lösungsmitte

zeigt, daß die Rechtsdrehung der Pinabietinsäure, soweit die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, ausschließlich unter Anwendung von Benzolkohlenwasserstoffen, die Linksdrehung dagegen mit Alkoholen und anderen gewöhnlicheren sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln sowie, unter den sauerstofffreien Solventien, mit Chloroform und Petroläther auftritt; dem Siedep. 64—66° nach, sowie daraus zu schließen, daß das spez. Gew. der polarisierten Pinabietinsäurelösungen der Versuche 15—17 sehr niedrig ist, besteht dieser Petroläther wohl fast ausschließlich aus Hexanen. Daß also ein Gemenge von diesen Paraffinkohlenwasserstoffen eine Drehung in anderer Richtung als die Benzolkohlenwasserstoffe bewirken, ist bemerkenswert.

Das eigentümliche polarimetrische Verhalten der Pinabietinsäure schien zunächst erklärlich, entweder 1. durch die Annahme, daß die Säure in ihrer Lösung in Benzol bzw. dessen Homologen *bi- oder polymolekular auftreten würde*, wogegen die Solventien der zweiten Reihe dieselbe, wie für den Äther gezeigt wurde, monomolekular auflösen würden; oder 2. dadurch, daß sich die Benzolkohlenwasserstoffe an die Pinabietinsäure zu irgendwelcher *molekularen Additionsverbindung* anlagerten, die die entgegengesetzte Drehungsrichtung hätten.

Über die erste Annahme müßten darauf gerichtete Molegewichtsbestimmungen entscheiden, welche teils von uns, teils von A. I. Virtanen (vgl. die folgende Abhandlung) ebullioskopisch ausgeführt wurden. Der Letztgenannte erhielt in Äther das Molegewicht 300,8, in absolutem Alkohol 296,9. Wir erhielten (s. o.) in Äther 303,0, während die Werte in Chloroform, Essigäther und wasserfreiem Aceton zwischen 243,5 und 200,9 variierten; allerdings war die angewandte Pinabietinsäure, wie wir später fanden, nicht völlig rein, weshalb die niedrigen Werte z. T. auf kleine Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Von erheblichem Interesse ist nun die Tatsache, daß Virtanen bei der kryoskopischen Bestimmung

in Benzol im Mittel von drei Versuchen die Zahl 542,7 erhielt. Für $C_{20}H_{30}O_4$ berechnet sich 302,3, folglich kommt die Pinabietinsäure in Benzol bei niedriger Temperatur mit der fast doppelten Molekulargröße vor. Eine weitere wichtige Beobachtung von Virtanen war indes für die angenommene Erklärung im negativem Sinne entscheidend. Auf seine Darlegung hinweisend, sei hier nur hervorgehoben, daß der Methyl- und Äthylester der Pinabietinsäure, welche beide, sowohl in absolutem Alkohol (ebullioskopisch) wie in Benzol (kryoskopisch) aufgelöst, normale monomolekulare Werte für das Molekulargewicht zeigen, die für die freie Säure erwähnte Abnormität ergeben, daß sie in Benzol, Toluol bzw. Cymol rechtsdrehend, in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform linksdrehend sind.

Über die eventuelle Bildung loser Molekularverbindungen der Pinabietinsäure mit Benzolkohlenwasserstoffen.

Diese zweite, oben in Betracht gezogene Erklärungsmöglichkeit für das eigentümliche polarimetrische Verhalten der Säure in verschiedenen Lösungsmitteln wurde einer recht mühsamen Untersuchung unterworfen. Sie hatte eine gewisse Stütze in der Beobachtung, daß die letzten Reste des Benzols bzw. seiner Homologen beim Verdunsten der betreffenden Lösungen nur sehr schwierig und eigentümlicherweise erst durch Umkrystallisieren entfernt werden können; allerdings ist dasselbe z. T. auch der Fall mit den Rückständen der Lösungen in Petroläther, Chloroform und Aceton, nicht aber mit den der alkoholischen und methylalkoholischen Lösungen.

Zur Entscheidung der Frage wurden zwei Versuchsreihen angestellt. Zu einer Benzollösung der Pinabietinsäure wurden abgewogene Mengen von absolutem Alkohol allmählich hinzugesetzt und die Drehung der Lösungen bestimmt (Reihe I). Andererseits fügten wir zu der konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung der Säure stufenweise Benzol hinzu und ermittelten wieder jedes-

mal die Konstante $[\alpha]_D$ (Reihe II). Anfänglich wurden in beiden Fällen 1, 2, 3 und 10 Mole des zweiten Lösungsmittels in ziemlich genauen Mengen und nachher größere, schließlich bis auf 80 Proz. betragende Quantitäten zugegeben. Dadurch wollten wir feststellen, ob die Drehung ohne Knicke normal zunahm und nach Passieren des Nullwertes allmählich wieder zu dem früher bestimmten negativen bzw. positiven Endwert der früher untersuchten Lösungen mit einheitlichem Lösungsmittel, ohne abnorme Biegungen der erhaltenen Kurven, gelangte. Die experimentellen Resultate sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

Reihe I. Zusatz von absolutem Alkohol zur Benzollösung der Säure.

Die ursprüngliche Benzollösung wurde aus 1,7816 g Abietinsäure und 86,5417 g Benzol bereitet. Die Rohrlänge überall 1 dm.

Tabelle IV.

Nr.	Prozentgehalt der Lösung an			t	d_4^t	α_D'	$[\alpha]_D'$
	Benzol	absolutem Alkohol	Pinabietinsäure				
1	97,98	0,0	2,02	23°	0,8789	+0,39°	+21,97
2	97,68	0,32	2,01	23°	0,8782	+0,37°	+20,96
3	97,36	0,64	2,00	23°	0,8779	+0,31°	+17,66
4	97,04	0,96	2,00	24°	0,8768	+0,245°	+13,97
5	94,91	3,13	1,96	24°	0,8749	+0,07°	+ 4,08
6	88,01	10,20	1,79	24°	0,8667	-0,02°	- 1,15
7	81,60	16,72	1,68	24°	0,8609	-0,056°	- 3,87
8	65,91	32,73	1,36	23°	0,8460	-0,147°	-12,78
9	39,19	60,00	0,81	24°	0,8220	-0,156°	-23,48
10	19,59	80,00	0,41	24°	0,8044	-0,09°	-27,29

In der Tabelle bezeichnen die Alkoholmengen der Versuche 2, 3, 4 und 5 fast genau 1, 2, 3 und 10 Moleküle auf die vorhandene Pinabietinsäuremenge und wurden so gewählt, um eventuell etwaige in der Lösung existierende Molekularverbindungen zwischen Säure und Alkohol nachweisen zu können.

In dieser Versuchsreihe nahm die ursprüngliche Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +21,9$ bei steigender Alkoholkonzentration schnell ab, um bei etwa 8 Proz. den Nullpunkt zu passieren. Nachher steigt sie ganz allmählich, jetzt mit negativem Zeichen und fortwährend ohne jede abnorme Abweichung.

Wenn man eine Kurve in ein Koordinatensystem einzeichnet, worin das spezifische Drehungsvermögen die Abszisse und die Alkoholmengen die Ordinate ausmachen, so erhält man eine fortlaufende Linie in Form einer halbierten Parabel. Irgendwelche Knicke treten, bei Zusatz der genannten molekularen Alkoholmengen, nicht auf. Daher war die Existenz von beständigen additiven Alkoholverbindungen, wenigstens in den Lösungen mit etwas mehr Benzol, nicht nachweisbar.

Reihe II. Zusatz von Benzol zu der Lösung der Säure in absolutem Alkohol.

Die ursprüngliche Alkohollösung wurde aus 2,6071 g Pinabietinsäure in 47,2198 g Alkohol hergestellt. Versuche wurden hier unter sukzessiver Zugabe von 1, 2, 3 und 10 Molen Benzol, und weitere fünf unter Zusatz von 20, 40, 60, 80 und 97 Proz. Benzol ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Nr.	Prozentgehalt der Lösung an			t	d_4^t	α_D^t	$[\alpha]_D^t$
	absolutem Alkohol	Benzol	Pinabietinsäure				
1	94,77	0,00	5,23	25°	0,7975	-1,268°	-30,40
2	93,44	1,40	5,16	26°	0,7974	-1,189°	-28,90
3	92,15	2,76	5,09	26°	0,7980	-1,167°	-28,73
4	90,90	4,08	5,02	25°	0,8000	-1,136°	-28,29
5	82,83	12,60	4,57	25°	0,8044	-1,04°	-28,29
6	75,82	20,00	4,18	25°	0,8129	-0,886°	-26,07
7	57,86	40,00	2,14	25°	0,8322	-0,39°	-21,90
8	37,91	60,00	2,09	25°	0,8414	-0,23°	-13,80
9	18,95	80,00	1,05	25°	0,8567	-0,056°	-6,23
10	1,99	97,00	1,01	26°	0,8727	+0,11°	+5,0

In dieser Reihe nimmt die anfangs starke Linksdrehung der absolut alkoholischen Lösung der Pinabietinsäure von etwa -31 langsam ab und geht, wenn die Konzentration des allmählich zugesetzten Benzols stark zunimmt, in eine Rechtsdrehung über. Der Nullwert tritt erst bei etwa 92 Proz. Benzol auf, in Übereinstimmung mit dem entgegengesetzten Verhalten der Benzollösung auf Zusatz von absolutem Alkohol (Reihe I). Die ersten Zusätze von 1, 2, 3 und 10 Mol. Benzol zu der alkoholischen Lösung erzeugten keine „Knicke“ auf der gemäß den erhaltenen Zahlen und unter Anwendung desselben Koordinatensystems wie in der Reihe I aufgezeichneten Kurve. Die Existenz irgend welcher additionellen, wenigstens in Gegenwart von viel Alkohol beständigen Molekularverbindungen zwischen Pinabietinsäure und Benzol war also nicht nachweisbar.

Die beiden Kurven laufen einander parallel in minimaler, wohl durch Versuchsfehler bedingten Entfernung, bzw. decken sich stellenweise. Auch dieser Umstand spricht gegen die Addition von Lösungsmittel und Substanz.

Auf folgenden Umstand möchten wir jedoch aufmerksam machen. Die beiden einander gleichen Kurven bilden keine Gerade und die Kurven schneiden nicht die Ordinate in derjenigen Entfernung von dem Schnittpunkte desselben durch die Abszisse, welche der Proportion der Zahlenwerte für $[\alpha]_D$ (etwa 21 für Benzol und etwa 31 für den Alkohol) entsprechen müßte. Hieraus scheint doch irgendeine Verschiedenheit in der Art der Einwirkung der beiden Solventien — sowie von Solventien überhaupt — vorzuliegen. Von welcher Art diese Verschiedenheit ist, entzieht sich vorläufig jeder Beurteilung.

Unsere Untersuchung ergab auch keine Entscheidung über die Hauptfrage, warum die Drehungszahlen so stark voneinander abweichen, wie man sie etwa in Lösungen zweier stark drehenden Antipoden beobachten kann.

3. Das Vorhandensein einer anderen stark rechtsdrehenden Säure in der rohen Pinabietinsäure.

Bezüglich der eingangs erwähnten ersten Analysen sowie der Molgewichts- und Drehungsbestimmungen wurde erwähnt, daß die bei etwa 167,5—169,5° schmelzende, noch unreine Pinabietinsäure Zahlen ergibt, die von den später mit der reinen, bei 176—178° (mit Verschwinden der letzten Krystallfragmente bei 182°) schmelzenden Säure erhaltenen beträchtlich abweichen. Beim Vergleich der Zahlen für die Drehung der beiden Präparate in absolutem Alkohol und in Benzol miteinander ergibt sich nun, daß das Präparat vom Schmelzp. 167,5—169,5° mit einer Säure, wohl einer anderen Harzsäure, verunreinigt ist, welche *in den beiden Lösungsmitteln nach rechts dreht*. Folgende Zusammenstellung läßt dies deutlich ersehen:

A. bedeutet eine unreine Säure (Schmelzp. 167,5—169,5°).

B. „ die reine Säure (Schmelzp. 176—178°).

$[\alpha]_D$ für A. in absolut alkoholischer Lösung — 16,57.

„ „ B. „ „ — 30,76.

„ „ A. „ Benzollösung + 30,59.

„ „ B. „ „ + 21,3.

Durch die Verunreinigung in A. wurde also die Linksdrehung in absolutem Alkohol um 14,19 Einheiten erniedrigt, und die Rechtsdrehung in Benzol um 9,29 Einheiten erhöht.

Für die reine Säure B. wurde schon früher gezeigt, daß, wenn man nach Verjagen des einen Lösungsmittels (Alkohol oder Benzol bzw. Benzol oder Alkohol) dieselben wechselt, die für das neue Lösungsmittel charakteristische Drehung unter Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt. Dasselbe ließ sich nun auch für die unreine Säure A. in entsprechender Weise beobachten; in dem folgenden Schema wurde die zweite Zahl der beiden Reihen unter Anwendung des umkrystallisierten Rückstandes aus der vorhergehenden Lösung erhalten:

Säure A. $\left\{ \begin{array}{l} \text{in Benzol} + 30,59 \rightarrow \text{in Alkohol} - 15,37. \\ \text{in Alkohol} - 16,57 \rightarrow \text{in Benzol} + 27,53. \end{array} \right.$

Die kleinen Abweichungen beruhen auf dem Umkrystallisieren der angewandten Rückstände der Lösungen.

Über die Natur der verunreinigenden rechtsdrehenden Säure läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Soviel ist aus anderen Untersuchungen zu entnehmen, daß letztere nicht mit der bei der Reinigung des Natriumsalzes der unreinen Pinabietinsäure mittels Kohlensäure gelöst bleibenden Säure (vgl. die vorangehende Abhandlung über Pinabietinsäure) identisch ist, denn diese zeigt z. B. in alkoholischer Lösung fast die gleiche Linksdrehung wie die Pinabietinsäure. Wir nehmen jedoch aus verschiedenen Gründen an, daß hier eine andere Harzsäure vorliegt.

Anhang. Einige Beobachtungen über die Harzsäuren der finnländischen Kiefer (*Pinus silvestris* Linn.).

Schon vor längerer Zeit erhielt der eine von uns durch die freundliche Vermittlung des Herrn Fabrikbesitzer Mathias Bonn, Bonnäs und Kolho, 500 g ausgeflossenen Kiefernharzes, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Dieses Material wurde damals mit 1400 g 80 prozentigen Alkohols stehen gelassen. Da die Sulfatcellulose, zum Unterschied von der Sulficellulose, oft aus Holzabfällen der Kiefer bereitet wird, so hatte es jetzt, nachdem wir die Pinabietinsäure und besonders ihre Schwerlöslichkeit in 80 prozentigem Alkohol kennen gelernt hatten, ein erhebliches Interesse, nach derselben in dem ausgeflossenen Harze zu fahnden. Falls sie zugegen war, müßte sie in dem Bodensatze, der während 12 Jahren nach dem Zusatz des überschüssigen Alkohols ungelöst geblieben war, vorhanden sein.

Auf dem Saugfilter blieben 140 g als graues Pulver, das mit Holz- bzw. Rindenstückchen vermenzt war, zurück. Letztere wurden in einer Menge von 46 g beim Auflösen der Harzsäuren in 80 prozentigem Alkohol auf dem Wasserbade entfernt. Die abfiltrierte dunkelgefärbte Lösung schied nach 1 Stunde Krystalle ab, die jedoch mit einem Öle vermenzt waren. Zur Lösung des letzteren wurden 50 cem 96 prozentigen Alkohols zugegeben. Die nach Stehen

über Nacht an einem kalten Ort in einer Menge von 23,5 g ausgeschiedene pulverförmige gelbe Säure schmolz nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum bei 139—141° (Sintern bei 129°). Sie wurde einmal aus 80prozentigem Alkohol und zweimal aus 93prozentigem Methylalkohol umkrystallisiert. Da durch die letzte Operation keine Erhöhung des Schmelzpunktes der nunmehr bei 148 bis 149° schmelzenden Substanz erfolgte, wurden die jetzt resultierenden 10 g mit methylalkoholischem Kali 40 Minuten lang gekocht und die aus dem Kaliumsalze wieder abgeschiedene Säure aus 80prozentigem Äthylalkohol zweimal umkrystallisiert. Dabei war nunmehr der Schmelzpunkt der 4 g betragenden Substanzmenge, nachdem sie noch auf unglasiertem Porzellan mehrmals mit 80prozentigem Alkohol befeuchtet und dann getrocknet worden war, nach Sintern von 145,5° an auf 166,5—169,5° (die letzten Krystallfragmente schmelzen erst bei 177°) gestiegen.

Dieses Produkt konnte nun Pinabietinsäure sein. Dies wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Gemenges mit unserem Präparate des ersteren bestimmt. Das Sintern fand jetzt bei 134° statt, und der Schmelzpunkt war bei 145—147°, unter Schmelzen der letzten Krystallfragmente bei 162,2°. Pinabietinsäure lag sicher nicht vor, sondern wahrscheinlich war gewöhnliche Abietinsäure vorhanden.

Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch noch wahrscheinlicher. Eine kleine Menge der gereinigten Säure aus dem Föhrenharze wurde in 2prozentiger Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten entstand eine Gallerte, worin keine Krystalle auch nach mehrtägigem Stehen beobachtet werden konnten. Vesterberg¹⁾ scheidet Pimarsäure von den Säuren der Pimarsäuregruppe mittels der Natriumsalze ab. Pimarsäure bildet ein schwerlösliches, gut krystallisierendes Natrium Salz, wogegen die Säuren der Abietinsäuregruppe eine Gallerte liefern. Die Pinabietinsäure liefert auch ein völlig festes, wenn auch mehr pulverförmiges Natrium Salz.

Eine kleine Menge der Säure aus dem Kiefernharze gab auch beim Lösen in 4prozentiger Ammoniaklösung eine Lösung, die beim Erkalten gallertartig erstarrte; auch daraus wurden beim längeren Stehen keine Krystalle ausgeschieden. Nach Vesterberg²⁾ ist das ein Beweis dafür, daß Säuren der Abietinsäuregruppe in überwiegender Menge vorhanden sind. Ähnlich verhält sich Pinabietinsäure.

1 g der Abietinsäure aus dem Kiefernharze wurde mit 6 g Kali im Silbertiegel geschmolzen. Die aus dem dunklen Einwirkungsprodukt mit Schwefelsäure abgeschiedene und aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisierte Säure schmolz, nach Sintern bei 150°, bei

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 4125. (1905).

²⁾ a. a. O.

172—174°, und die Schmelze wurde völlig klar bei 180°. Die Säure konnte etwas verunreinigte Pinabietinsäure gewesen sein. Das dies nicht der Fall war, zeigte die Schmelzprobe des Gemisches mit Pinabietinsäure, das, nach Sintern bei 132°, bei 144,5—146° schmolz; deutliche Krystalle waren in der Schmelze ersichtlich, die erst bei 163,5° völlig schmolzen.

Die Mutterlaugen von den beiden Krystallisationen der ursprünglichen Substanz aus 93prozentigem Methylalkohol wurden vereinigt und teilweise verdampft. Dabei schied sich ein weißes Pulver ab (8 g), das, nach Sintern von 126° an, bei 134—136,5° schmolz.

Das Resultat der Untersuchung des Kiefernharzes läßt sich dahin zusammenfassen, daß Pinabietinsäure weder darin von vornherein vorhanden ist, noch durch die Kalischmelze der daraus abgeschiedenen, bei etwa 166,5—169,5° schmelzenden Säure, die offenbar zum Abietinsäuretypus gehört, entsteht. Kochen mit alkoholischem Kali und Schmelzen mit Kali erhöht aber den Schmelzpunkt der Säure aus der Föhre ganz erheblich.

Über die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure.

[Dritte Abhandlung.]

Die Konstitution der Pinabietinsäure¹⁾;

von Artturi I. Virtanen.

I. Allgemeiner Teil.

1. Ältere Untersuchungen über die Harzsäuren.

Die reichlich, besonders im Harze der Nadelbäume, vorkommenden Harzsäuren haben schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Es gelang Otto Un-

¹⁾ Die diesbezüglichen Versuche wurden in den Jahren 1917 bis 1918 ausgeführt.