hierauf durch Zusatz einer alkoholischen Platinchloridlösung das Chloroplatinat der neuen Base fällen. Der Niederschlag ist alsdann abzusaugen, erst mit Aether-Alkohol, dann mit Aether zu waschen, und schliesslich daraus noch das Chloroplatinat von $C_7H_{11}NO$ durch Krystallisation aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung abzuscheiden, aus der das Chloroplatinat der neuen Base schnell krystallisiert. Wenn das Chloroplatinat der neuen Base vorhanden ist, werden sich bei der Abkühlung schnell zierliche, nadelförmige, gewöhnlich weiche, zuweilen sternförmige, harte Kryställchen, auch krystallinisches Pulver, aber stets stark goldgelb glänzend, bilden. Das Chloroplatinat der Base $C_7H_{11}NO$ bleibt in der Mutterlauge.

Weitere Untersuchungen werden verschiedene Punkte der vorliegenden Arbeit noch vervollständigen.

Messina, 2. November 1901.

Städtisches chemisches Laboratorium zu Messina.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

47. Ueber die Siebenbürgische Resina Pini
(von *Picea vulgaris*).

Von A. Tschirch und M. Koch.

(Eingegangen den 7. III. 1902.)

Wir erhielten das Harz durch Herrn Dr. Rossbach in Schwandorf. Es stammte von der Firma Eisner & Tritsch in Kronstadt (Siebenbürgen). Näheres über die Gewinnung desselben zu ermitteln, gelang uns nicht. Jedenfalls haben wir es mit einem pathologischen Koniferenharze¹⁾ zu thun. Von einer österreichischen Harz-Raffinerie wurde uns berichtet, dass vor einiger Zeit rohes Fichtenharz aus Galizien waggonweise nach Wien geliefert wurde, dass jetzt aber das Sammeln von Rohharz von den Waldbesitzern verboten wurde. Ueber eine siebenbürgische Harzproduktion war nichts zu ermitteln.

¹⁾ Vergl. Tschirch, die Harze und die Harzbehälter.

²⁾ Tschirch und Brüning, Ueber den Harzbalsam von *Picea vulgaris* Link, dieses Archiv 1900, S. 616.

Ein Harz von *Picea vulgaris* ist schon einmal Gegenstand eingehender chemischer Untersuchung¹⁾ gewesen, dasselbe stammte aus dem französischen Jura und war direkt von der dort waldbildenden *Picea vulgaris* gesammelt worden.

Das Rohprodukt.

Dasselbe stellte ein unsauberes Gemenge von Harz, Nadeln, Holz und Rindenstückchen dar und besass einen aromatischen Geruch. Leicht löslich war das Harz in Aether und hinterliess dabei die als Verunreinigung vorhandenen Substanzen, die 20% des Rohproduktes bildeten. Vom Aether befreit, stellte der zurückbleibende Teil eine braunrote Masse dar. Das Harz war in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Toluol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Terpentinöl löslich.

Säure- und sog. Verseifungszahlen.

Dieselben wurden auf gleiche Weise wie beim Manila-Copal (s. d.) bestimmt.

Säurezahl a) direkt:

1 g Harz brauchte	4,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 114,8	} S.-Z. d.
1 " " "	4,1 " " "	= 114,8	
1 " " "	4,1 " " "	= 114,8	

b) indirekt:

1 g Harz brauchte	4,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 123,2	} S.-Z. ind.
1 " " "	4,4 " " "	= 123,2	
1 " " "	4,4 " " "	= 123,2	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Harz brauchte	4,5 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 126,0	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " " "	4,6 " " "	= 128,8	
" 3 $\times$ 24 "	1 " " "	4,5 " " "	= 126,0	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Harz	brauchte 4,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 128,8	} v.-Z. h.
" 2 "	1 " "	" 4,6 " "	= 128,8	
" 3 "	1 " "	" 4,6 " "	= 128,8	

Säure- und sog. Verseifungszahlen fallen fast zusammen, man kann daher eigentlich nur von einer Säurezahl sprechen.

Jodzahl.

Auch hier wurde eine solche aufgestellt sowohl bei dem Rohharz, wie auch bei den isolierten Harzsäuren.

1 g Harz brauchte	42,8 ccm $\frac{n}{10}$ J	} Im Mittel: Gef. Jodzahl:
1 " " "	42,6 " " "	
1 " " "	42,9 " " "	

= 42,8 = 54,36.

¹⁾ Tschirch und Brüning, Ueber den Harzbalsam von *Picea vulgaris* Link, dieses Archiv 1900, S. 616.

Trockene Destillation.

Es war uns auch hier von Wichtigkeit Bernsteinsäure nachzuweisen. Genau wie beim Manila-Copal angeführt worden ist, unterwarfen wir auf dem Sandbade 100 g feingepulverten Harzes der trockenen Destillation. Bei einer Temperatur von 100—170° ging neben Wasser ein gelbliches Oel über von stark saurer Reaktion und einem eigentümlichen stark aromatischen Geruche. Die aufgefangene Menge betrug 10,0. Das bei 180—210° übergehende Destillat war schon bedeutend dunkler gefärbt, dunkelbraun, es reagierte ebenfalls stark sauer, der Geruch war dem des Holzeßigs ähnlich; die Ausbeute betrug gegen 30,0. Als die Temperatur bis 230° erhöht wurde, ging eine schwarzbraune Flüssigkeit über, welche starke Fluorescenz zeigte und einen typischen Teergeruch besass, sie reagierte neutral, es waren 25—30 g. Das zuletzt bei 250° und höher übergehende Destillat war wieder heller gefärbt, gelblich braun, fluorescierte ebenfalls und reagierte neutral. Die Flüssigkeit erstarrte noch während der Destillation in der Vorlage zu einer breiartigen Masse. Dieselbe roch stark nach Teer, die Ausbeute betrug 15,0. Als Rückstand verblieb Kohle.

Essigsäure wurde mit FeCl_3 , sowie auch mit H_2SO_4 und Alkohol nachgewiesen, Ameisensäure mit Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung. Im Verlauf der trockenen Destillation konnte eine Sublimation von Bernsteinsäure an den Wandungen der Retorte nicht wahrgenommen werden, doch gelang es dieselbe aus den Destillationsprodukten zu isolieren und zu identifizieren. Die leichtbeweglichen, hellen Fraktionen, ebenso die schwereren wurden je für sich vereinigt, in Aether gelöst und je zweimal mit 5%iger Natriumkarbonatlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Flüssigkeiten wurde die wässrige Flüssigkeit abgezogen und der anhaftende Aether durch Erwärmen verjagt. Die mit H_2SO_4 schwach angesäuerten wässrigen Flüssigkeiten wurden alsdann zur Trockne eingedampft, mit heissem absolutem Alkohol öfters extrahiert und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit H_2O aufgenommen. In einem Teil dieser Lösung erhielten wir dann mit neutralem Eisenchlorid versetzt den bekannten voluminösen, zimmtbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, im anderen Teil mit Chlorcalcium und Alkohol den Niederschlag von Calciumsuccinat. Ebenso erhielten wir mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von Baryumsuccinat und mit Bleiacetat einen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei.

Die Anwesenheit von Bernsteinsäure ist hierdurch erwiesen; ob sie nun im Harz schon vorhanden ist, oder sich erst bei der trockenen Destillation bildet, konnten wir nicht feststellen.

Bitterstoff.

Wir erhielten denselben durch mehrmalige Extraktion mit heissem Wasser. Da wir ihn auch hier nicht krystallinisch gewinnen konnten, beschränkten wir uns auf die Reaktionen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung.

Methode der Untersuchung.

Da sich bei den übrigen Koniferenharzen die Ausschüttelungsmethode bewährt hatte, so standen wir nicht an, dieselbe auch bei diesem Koniferenharz anzuwenden. Nach Erschöpfung des Harzes in ätherischer Lösung mit 1%igen Lösungen von Ammonkarbonat, Natriumkarbonat und Kalihydrat, blieb auch hier ein gegen Alkali indifferentes Harzkörper neben ätherischem Oel zurück. Der Aether wurde abgezogen und das ätherische Oel mittelst Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand versuchten wir unter Kalihydratzusatz in der Kälte wie in der Hitze zu verseifen resp. zu spalten, er blieb aber völlig indifferent dagegen. Er konnte demnach nichts anderes als ein Resin sein und als solches wurde er auch identifiziert.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Picipimarinsäure.

Der Ausschüttelung mit 1%iger Ammonkarbonatlösung unterwarfen wir 600 g Harz in ätherischer Lösung. Zur völligen Erschöpfung dieser 600 g genügten dreissig Ausschüttelungen, die uns gegen 20 g Harzsäure lieferten, was einem Gehalt von 3% entspricht. Trotz wiederholter Reinigung, war es nicht möglich die Harzsäure als völlig weisses Pulver zu erhalten, sie blieb immer etwas gefärbt. Die so durch wiederholtes Ausschütteln gereinigte und getrocknete Säure stellte ein lockeres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Sie löste sich völlig in Aether, Aethyl-, Methylalkohol, Aceton, Benzol etc., mit Ausnahme von Petroläther und Wasser, in letzterem war sie völlig unlöslich. Ihre alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion.

Versuche, die Säure zur Krystallisation zu bringen, führten zu keinem Ziele. Auch Versuche mit festem Kali oder alkoholischer Bleiacetatlösung eine Trennung vorzunehmen, hatten ebensowenig Erfolg, die Säure war einheitlich. Sie schmolz bei 130—135° und war optisch inaktiv.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rötlich, rotbraun, dunkel olivgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 gelbbraun; Chloroform farblos; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand bläulich grün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion¹⁾: Färbung grün, rotbraun.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

0,1500 g Substanz verbrannte zu 0,4041 CO_2 und 0,1361 H_2O

0,1246 „ „ „ „ 0,3358 „ „ 0,1152 „

0,1689 „ „ „ „ 0,4558 „ „ 0,1594 „

0,1811 „ „ „ „ 0,4878 „ „ 0,1658 „

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2 = 196$:
C	73,47	73,50	73,59	73,46	73,50	73,47
H	10,08	10,27	10,48	10,17	10,25	10,20.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure	brauchte	10,3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 288,4	} S.-Z. d.
1 „	„	10,2 „ „	= 285,6	
1 „	„	10,2 „ „	= 285,6	

b) indirekt:

1 g Säure	brauchte	10,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 285,6	} S.-Z. ind.
1 „	„	10,3 „ „	= 288,4	
1 „	„	10,3 „ „	= 288,4	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1×24 Std.	1 g Säure	brauchte	10,3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 288,4	} V.-Z. k.
„ 2×24 „	1 „	„	10,4 „ „	= 291,2	
„ 3×24 „	1 „	„	10,3 „ „	= 288,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	10,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 285,6	} V.-Z. h.
„ 2 „	1 „	„	10,3 „ „	= 288,4	
„ 3 „	1 „	„	10,3 „ „	= 288,4	

Säure- und Verseifungszahlen stimmen hier überein.

Im Mittel:

1 g Säurebrauchte 10,25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1996 K

100 „ „ brauchen 19,96 „

Das Monokaliumsalz der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{KO}_2$ verlangt 19,89 % „

Die Picipimarinsäure ist also eine einbasische Säure.

¹⁾ Vergl. die Unters. des Manila-Copal im vorigen Heft.

Jodzähl:

1 g Säure	brauchte	50,8 ccm	$n_{10} J$
1 " "	"	50,9	" " "
1 " "	"	50,5	" " "

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	50,7 ccm	$n_{10} J = 0,6438 J$
100 " "	brauchen		64,38

Die Monojodverbindung der Formel $C_{12}H_{19}JO_2$ verlangt 64,79 % "

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung.

Nach völliger Erschöpfung der ätherischen Harzlösung mittelst Ammoniumkarbonat, schritten wir zur fraktionierten Ausschüttelung mit 1% Sodalösung. Fünfzig einzelne Ausschüttelungen waren hier nötig bis sich beim Zerlegen der vom Aether befreiten Ausschüttelungen durch verdünnte HCl keine Trübung mehr zeigte. Die Ausbeute an Rohsäure betrug $300,0 = 50\%$ des in Arbeit genommenen Rohharzes. Nach wiederholter Reinigung der Rohsäure, stellte dieselbe ebenfalls ein weisses, amorphes Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen löslich war. Die weingeistige Lösung der Rohsäure reagierte sauer, sie lieferte ebenfalls nur eine Säurezahl.

Säurezahl a) direkt:

1 g Rohsäure	brauchte	5,9 ccm	$n_{1/2} KOH = 165,2$	} S.-Z. d.
1 " "	"	5,8	" " " = 162,4	
1 " "	"	5,9	" " " = 165,2	

b) indirekt:

1 g Rohsäure	brauchte	6,2 ccm	$n_{1/2} KOH = 173,6$	} S.-Z. ind.
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

1 g Rohsäure	brauchte	6,2 ccm	$n_{1/2} KOH = 173,6$	} V.-Z. k.
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	

b) auf heissem Wege:

1 g Rohsäure	brauchte	6,2 ccm	$n_{1/2} KOH = 173,6$	} V.-Z. h.
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	
1 " "	"	6,2	" " " = 173,6	

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen tief violett, blau, graublau, blaugrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 rotbraun; Chloroform farblos; Tropfenfärbung keine.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand graugrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen blau, rotbraun.

Picea-Pimarsäure.

Um aus der Rohsäure eine krystallisierende Säure zu erhalten, wandten wir auch diesmal wieder ein Gemisch gleicher Teile Aethyl- und Methylalkohol an, denn dieses hatte sich bis jetzt bei allen Harzarbeiten als das geeignetste Krystallisationsmittel erwiesen. Nach längerem Stehen, hauptsächlich in der Kälte zeigten sich reichliche Ansätze einer Krystallisation, allerdings neben grossen Mengen einer dunkelrot gefärbten Schmiere, welche das Umkrystallisieren bedeutend erschwerten und Verluste an krystallisierender Säure verursachten. Dennoch erhielten wir schöne Krystalle in Drusen, sie entsprachen in der Krystallform der Pimarsäure. Nach öfterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt dieser Säure konstant, er lag bei 145° . In ihrer Löslichkeit gleicht sie den krystallisierenden Säuren der Koniferenharze, sie ist in den schon mehrfach angeführten Lösungsmitteln ohne Farbe löslich, selbst in Petroläther. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer, eine ebensolche 5%ige Lösung drehte die Polarisationssebene nicht. Eine Methoxylgruppe war nicht nachzuweisen (nach der Methode von Zeisel). In der Litteratur findet sich die Angabe, dass es Vesterberg gelungen sei die Pimarsäure in eine Dextropimarsäure mit dem Schmp. $210-211^{\circ}$ und in eine Laevopimarsäure mit dem Schmp. $140-150^{\circ}$ zu zerlegen. Vesterberg sagt allerdings, dass ihm der Versuch nur zufällig gelungen sei und zwar durch freiwilliges Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung der Pimarsäure. Uns gelang eine solche Zerlegung nicht.

Die reine Säure erlitt in trockenem Zustande und in gut verschlossenem Glasgefässe aufbewahrt, selbst nach Monaten keine Veränderung oder Zersetzung.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

0,1235 g Substanz verbrannte zu	0,3595 CO_2	und	0,1105 H_2O
0,1458 " " " "	0,4249 " "	0,1301 "	
0,1920 " " " "	0,5599 " "	0,1721 "	
0,1741 " " " "	0,5082 " "	0,1524 "	

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$:
C	79,31	79,47	79,53	79,60	79,48	79,47
H	9,94	9,99	9,95	9,72	9,90	9,94.

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode mit Aceton (konst. Erhöhung $16,941^{\circ}$) als Lösungsmittel ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

I.	II.	III.	IV.	V.	Im Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$:
301	322	288	296	272	296	302.

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte 6,68 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 187,04.

b) indirekt:

1 g Säure brauchte 6,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 187,6.

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 24 Std. 1 g Säure brauchte 6,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 187,6.

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 6,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 187,6.

Die Picea-Pimarsäure giebt also nur eine Säurezahl.

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 6,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1306 K

100 „ „ brauchen 13,06 „

Das Monokaliumsalz der Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt 12,82 % „

Jodzahl:

1 g Säure brauchte 27,9 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,3543 J

100 „ „ brauchen 35,43 „

Die Monojodverbindung der Formel $C_{20}H_{29}JO_2$ verlangt 35,52 % „

Salze der Picea-Pimarsäure.

Kaliumsalz. Wir erhielten dasselbe durch Versetzen einer gesättigten Lösung der reinen Säure in verdünnter KOH, welches Gemisch beim Erkalten zu einer weissen seifenartigen Masse erstarrte. Das Kaliumsalz bestand aus kleinen spitzen Nadeln, welche bei 100° getrocknet wurden.

0,4125 g Kaliumsalz gaben bei der Analyse

0,1038 K_2SO_4 = 0,0471 K = 11,41 % K

die Formel $C_{20}H_{29}KO_2$ verlangt 11,47 % „

Silbersalz. Dasselbe gewannen wir in ganz analoger Weise wie beim Manila-Kopal bei der Mankopalinsäure (s. d.). In Wasser ist das Salz unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak. Am Lichte verändert es sich nicht. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3487 g Silbersalz hinterliessen beim Veraschen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz einen Rückstand von 0,0933 metallischen Silbers = 26,72 % Ag. Die Formel $C_{20}H_{29}AgO_2$ verlangt nach der Berechnung 26,40 % Ag.

Bleisalz. Durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung der Säure mittelst einer alkoholischen Bleiacetatlösung wurde das Bleisalz gewonnen. Das so erhaltene Salz bestand aus feinen Nadelchen; es war in Wasser unlöslich, ebenso in Aether und Alkohol.

0,2974 g Salz gaben 0,075 Pb, als $PbSO_4$ bestimmt = 0,1098 $PbSO_4$ = 25,21 % Pb. Die Formel $(C_{20}H_{29}O_2)_2 Pb$ verlangt 25,58 % Pb.

Calciumsalz. Wir erhielten dasselbe durch Umsetzen des Kalisalzes mit CaCl_2 . Dieses Salz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Bei 100° getrocknet, ergab die Analyse:

0,3476 g Salz gaben	$0,0746 \text{ CaSO}_4 = 0,0219 \text{ Ca} = 6,31 \% \text{ Ca}$
die Formel $(\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2)\text{Ca}$ verlangt	6,23 „ „

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen kirschrot, violett, blau, braunrot, olivgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 braungelb mit Fluoreszenz; Chloroform farblos; Tropfenbildung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand violett, olivgrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rosa; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen blau, violett.

Ueberblickt man das Gesamtergebnis der vorgenommenen Untersuchungen, so kommt man zu dem Schluss, dass hier eine (inaktive) Pimarsäure vorliegen muss, denn die Krystallform, die molekulare Zusammensetzung und die Bildung neutraler Salze stimmen vollständig mit der früher untersuchten i-Pimarsäure überein.

α - und β -Picipimarolsäure.

Die Hauptmenge der durch Natr. carb. isolierten Harzsäure war amorpher Natur. Wir prüften daher eine Probe der von den Krystallen befreiten Mutterlauge auf ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiacetat-lösung. Auch hierbei wurde die amorphe Säure in ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz gespalten. Wir nahmen alsdann die Trennung der gesamten amorphen Säuremenge vor. Der mit Bleiacetat fällbaren Säure wurde der Name α -Picipimarolsäure gegeben, der mit Bleiacetat nicht fällbaren der Name β -Picipimarolsäure.

Beide Säuren bildeten nach ihrer nochmaligen Reinigung in getrocknetem Zustande amorphe, weisse, lockere Pulver und sind in den bekannten Lösungsmitteln völlig löslich. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer; eine 5%ige alkoholische Lösung beider drehte die Polarisationssebene nicht, sie waren optisch inaktiv. Auch die Schmelzpunkte waren wenig von einander verschieden, die α -Picipimarolsäure begann bei 90° zu sintern und war bei 95 — 96° völlig geschmolzen. Die β -Picipimarolsäure fing bei 88° an zu sintern und war bei 93 — 94° geschmolzen.

Phytosterinreaktionen.

α -Picipimarolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen kirschrot, violett, blau, gelbbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 bräunlich gelb mit Fluoreszenz; Chloroform farblos; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich-olivgrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rosa; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbung grün, blau, rötlich.

β -Picipimarolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen kirschrot, violett, blau, rötlichbraun, gelbbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 braunrot mit Fluoreszenz; Chloroform farblos; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, blaugrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbung grün, blau, rötlich.

Die Elementaranalyse ergab:

α -Picipimarolsäure:

0,1596 g Substanz verbrannte zu 0,4520 CO_2 und 0,1478 H_2O

0,1230 " " " " 0,3520 " " 0,1166 "

0,1496 " " " " 0,4289 " " 0,1378 "

0,1527 " " " " 0,4394 " " 0,1438 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	78,14	78,12	78,18	78,47	78,23
H	10,29	10,53	10,23	10,46	10,38.

β -Picipimarolsäure:

0,1100 g Substanz verbrannte zu 0,3170 CO_2 und 0,1022 H_2O

0,1268 " " " " 0,3650 " " 0,1135 "

0,1875 " " " " 0,5402 " " 0,1723 "

0,1634 " " " " 0,4703 " " 0,1521 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	78,69	78,50	78,57	78,49	78,56
H	10,22	10,42	10,21	10,34	10,30

Mithin:

α -Picipimarolsäure (im Mittel)	β -Picipimarolsäure (im Mittel)	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2 = 276$
C 78,23	78,56	78,26
H 10,38	10,30	10,15.

α -Picipimarolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure	brauchte	7,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 201,6	} S.-Z. d.
1 " "	"	7,1 " " "	= 198,8	
1 " "	"	7,2 " " "	= 201,6	

b) indirekt:

1 g Säure	brauchte	7,3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 204,4	} S.-Z. ind.
1 " "	"	7,2 " " "	= 201,6	
1 " "	"	7,2 " " "	= 201,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Säure	brauchte	7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 207,2	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	"	7,2 " " "	= 201,6	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	7,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 201,6	} V.-Z. h.
" 2 " "	1 " "	"	7,1 " " "	= 198,8	
" 3 " "	1 " "	"	7,1 " " "	= 198,8	

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 7,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1404 K

100 " " brauchen 14,04 "

Das Monokaliumsalz der Formel $C_{18}H_{27}KO_2$ verlangt 14,13 % "

Jodzahl:

1 g Säure	brauchte	36,4 ccm $\frac{n}{10}$ J	
1 " "	"	36,0 " " "	
1 " "	"	36,2 " " "	

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 36,2 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,4597 J

100 " " brauchen 45,97 "

Die Monojodverbindung der Formel $C_{18}H_{27}JO_2$ verlangt 46,01 % "

 β -Picipimarolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure	brauchte	7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 207,2	} S.-Z. d.
1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	
1 " "	"	7,4 " " "	= 207,2	

b) indirekt:

1 g Säure	brauchte	7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 207,2	} S.-Z. ind.
1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	
1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

1 g Säure	brauchte	7,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 201,6	} V.-Z. k.
1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	
1 " "	"	7,3 " " "	= 204,4	

b) auf heissem Wege:

1 g Säure	brauchte	7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 207,2	} V.-Z. h.
1 " "	"	7,4 " " "	= 207,2	
1 " "	"	7,4 " " "	= 207,2	

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 0,1422 K
100 " "	brauchen		14,22 "

Das Monokaliumsalz der Formel $C_{18}H_{27}KO_2$ verlangt 14,13 % "

Beide Picipimarolsäuren sind also einbasische Säuren.

Jodzahl:

1 g Säure	brauchte	36,6 ccm $\frac{n}{10}$ J
1 " "	"	36,4 " " "
1 " "	"	36,5 " " "

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	36,5 ccm $\frac{n}{10}$ J	= 0,4635 J
100 " "	brauchen		46,35 "

Die Monojodverbindung der Formel $C_{18}H_{27}JO_2$ verlangt 46,01 % "

Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.

Nach Beendigung der Ausschüttelungen mit Natriumkarbonat gingen wir zur Ausschüttelung mit 1%iger Kalihydratlösung über. Beim Eintragen der Harzseifelslösung in angesäuertes Wasser konnten wir keine Abscheidung noch Trübung wahrnehmen. Auch stärkere Lösungen erzielten kein besseres Resultat, ein Beweis, dass sämtliche Harzsäuren durch vorgenannte Lösungen isoliert waren.

Es gelang uns bei dieser Gelegenheit, einer kleinen Menge des die Färbung hervorrufenden Farbstoffes habhaft zu werden, da er sich beim Ausschütteln an der Trennungszone der wässerigen und der ätherischen Schicht als rotes Pulver abschied. Jedenfalls hat man es hier mit einem Phlobaphen zu thun. Der Farbstoff löste sich in Alkohol mit purpurroter Farbe, aus welchem er sich auf Zusatz von H_2O wieder abscheiden liess. In Aether war er unlöslich, jedoch in verdünnten Alkalien löslich und aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar.

II. Picoresen.

Auf dieselbe Weise wie früher wurde, nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch fraktioniertes Ausschütteln erschöpft war, der Aether auf dem Dampfbade abdestilliert. Es blieb ein rotgelber, aromatisch riechender, weicher Harzklumpen zurück, welcher aus ätherischem Oel und einem resenartigen Körper bestand. Derselbe wurde von dem ätherischen Oel durch Destillation des letzteren mit Wasserdampf getrennt. Der zurückgebliebene Harzkörper verhielt

sich gegen Kalihydrat sowohl in der Kälte als auch in der Hitze völlig indifferent. Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser gelang es uns, auch hier das Resen als flockige Abscheidung zu erhalten. In getrocknetem Zustande stellte das Resen ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, doch gelang es nicht, dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten. Löslich war es in Aether, Aethyl-, Methylalkohol, Benzol etc., wenig in Petroläther; die alkoholische Lösung reagierte neutral. Der Schmelzpunkt lag zwischen 90 und 95°.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rötlich, rotbraun, braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 goldgelb mit Fluorescenz; Chloroform gelblich; Tropfenfärbung undeutlich.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, olivgrün, grau.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit farblos; Fluorescenz keine.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbung kirschrot.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1845 g Substanz verbrannte zu	0,5631 CO_2	und	0,1825 H_2O
0,1573 " " " "	0,4793 " "	0,1578 "	"
0,1212 " " " "	0,3694 " "	0,1182 "	"

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{19}H_{30}O$:
C	83,23	83,04	83,12	83,13	83,21
H	10,99	11,14	10,83	10,99	10,95.

III. Aetherisches Oel.

Das von dem Resen durch Destillation mit Wasserdampf getrennte ätherische Oel wurde über $CaCl_2$ getrocknet und dann im Fraktionierkolben destilliert. Sein Siedepunkt lag zwischen 175—180°, das spezifische Gewicht betrug 0,870. Im frischen Zustande bildet es eine schwach gelbliche, dünnflüssige, leichtbewegliche Flüssigkeit. Mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, fetten Oelen etc. mischte es sich in jedem Verhältnis. Im frischen Zustande reagierte es neutral, während es beim Stehen an der Luft allmählich verharzt und saure Reaktion annimmt. Die Ausbeute betrug 30%.

Verarbeitung der beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Harzes mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung erhaltenen Abscheidung.

Beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung schied sich gegen Ende dieser Ausschüttelungen

am Boden des Scheidetrichters ein unlöslicher Körper ab. Derselbe war rötlich gefärbt und roch kräftig nach ätherischem Oel. Da die Vermutung nahe lag, dass die Abscheidung ein unlösliches Ammonsalz sein könnte, behandelten wir sie zuerst mit Aether, welchem wir nach und nach verdünnte H_2SO_4 hinzufügten, um das Ammonsalz zu zerlegen. Der Versuch misslang. Auch eine Behandlung mit HCl führte zu keinem Resultat. Wir unternahmen dann noch Lösungsversuche mit Natriumkarbonat- und Kalihydratlösungen, doch gaben auch diese selbst mit stärkeren Lösungen negative Resultate.

Wir unterwarfen dann die gesamte Abscheidung, um sie von dem anhaftenden ätherischen Oele zu befreien, der Destillation mit Wasserdampf. Nach Entfernung des ätherischen Oeles verblieb ein gelblich gefärbter Harzkörper, welcher sich in der Kälte und auch in der Hitze gegen Kali gänzlich indifferent verhielt. Der Beschaffenheit nach glich er ganz dem im vorhergehenden beschriebenen Resen, so dass man annehmen muss, dass infolge der Ausschüttelungen die ätherische Lösung zu viel Wasser aufgenommen hatte und das Resen ausfallen liess. Es gelang uns auch hier dasselbe in festem Zustande zu erhalten. Die Phytosterinreaktionen (s. d.) waren die gleichen wie bei dem kurz vorher beschriebenen Resen.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1723 g Substanz verbrannte zu 0,5239 CO_2 und 0,1700 H_2O
 0,1489 „ „ „ „ 0,4543 „ „ 0,1467 „

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	Im Mittel:	Berechnet für $C_{19}H_{30}O$:
C	83,21	82,92	83,07	83,21
H	10,96	10,95	10,94	10,95.

Allgemeine Ergebnisse.

• Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende. Die Siebenbürgische Resina Pini besteht aus:

1. Freien Harzsäuren, von denen die eine krystallinisch ist, die anderen sind amorph.

Durch Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonat erhielten wir die amorphe Picipimarinsäure, welcher die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zukommt.

Durch Ausschüttelung mit Natriumkarbonat erhielten wir drei Säuren. Der kleinere Teil ist krystallinisch. Dieser Säure, der Piceapimarsäure, kommt die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu. Sie stimmt mit Pimarsäure überein. Der Hauptbestandteil ist amorph und ist durch Blei in zwei isomere Säuren, α - und β -Picipimarolsäure, zu trennen. Sie haben die Formel $C_{18}H_{28}O_2$.

2. Einem Resen von der Formel $C_{19}H_{30}O$.

3. Einem ätherischen Oel.

4. Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff, Wasser und verunreinigenden Substanzen.

Sämtliche Säuren gaben nur Säurezahlen.

Die prozentische Zusammensetzung des von den Pflanzenresten befreiten Harzes ist etwa folgende:

Soda-löslicher Teil 52%	{	An Ammonkarbonat gehend:	
		Picipimarinsäure $C_{12}H_{20}O_2$	3%
Soda-unlöslicher Teil 45%	{	An Natriumkarbonat gehend:	
		Picea-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	2 „
		α - und β -Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$	47 „
		ätherisches Oel	30 „
		Resen $C_{19}H_{30}O$	15 „

Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen . . . 3 „

Vergleichen wir die hier erhaltenen Resultate mit denen der Arbeit von Tschirch und Brüning über das Harz von *Picea vulgaris*, so finden wir, dass beiden Harzen die krystallisierende Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gemeinsam ist. Die amorphen Säuren differieren mehr oder weniger sowohl im Gehalt an Kohlenstoff als auch im Gehalt an Wasserstoff. Auch dem Resen kommt eine andere Formel zu.

	In Ammonkarbonat lösliche Säure	In Soda lösliche Säuren		Resen
		krystallin.	amorph	
Juraterpentin	Picea-Pimarinsäure $C_{18}H_{20}O_2$	Picea-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	α - und β -Picea-Pimarolsäure $C_{28}H_{44}O_2$	Juroresen $C_{21}H_{30}O$
Siebenbürgisches Resina pini	Pici-Pimarinsäure $C_{18}H_{20}O_2$	Picea-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	α - und β -Pici-Pimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$	Picoresen $C_{19}H_{30}O$

Worin nun diese Abweichungen zu suchen sind, lässt sich vorläufig nicht feststellen. Vielleicht stammt das Siebenbürgische Harz von einer Varietät der bekanntlich an Varietäten reichen Art.

Die Entscheidung, zu welcher Koniferenart das untersuchte Siebenbürgische Harz gehört, war im vorliegenden Falle leicht, denn das Harzprodukt war derartig mit Pflanzenresten durchsetzt, dass beim Extrahieren des Rohharzes 20% Pflanzenreste zurückblieben. Diese Pflanzenreste wurden einer morphologischen und anatomischen Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich zunächst, dass dieselben fast

ausschliesslich aus Rindenstücken und Nadeln einer Konifere bestanden. Die Nadeln liessen sich durch morphologische und anatomische Untersuchung als zu *Picea vulgaris* Lk. (*Picea excelsa* (Lam.) Link, *Pinus Abies* L., *Pinus Picea* Duroi, *Pinus excelsa* Lam. *Abies excelsa* DC.) gehörig feststellen. Befreit man nämlich die Nadeln durch längeres Liegenlassen in Alkohol vollständig vom anhängenden Harze, legt sie dann in Wasser und untersucht mikroskopische Schnitte derselben, so zeigen sie den für *Picea* charakteristischen rhombischen Querschnitt. Harzkanäle waren an den Längsseiten, meist je einer rechts und links vom Nervenbündel, unmittelbar unter der Epidermis wahrzunehmen, bisweilen auch nur einer. Die Länge der Nadeln betrug ca. 11 mm, die Breite in der einen Richtung im Durchschnitt 0,2 mm, in der anderen Richtung im Durchschnitt 0,5 mm. Bei *Picea vulgaris* aus dem botanischen Garten zu Bern wurde beobachtet, Länge 8—12 mm, Breite in der einen Richtung im Durchschnitt 0,5 mm, in der anderen Richtung im Durchschnitt 0,2 mm.

Die ausgelesenen Rindenstücke gehörten sämtlich dickeren Rinden an. Es waren ausschliesslich Rindenreste einer Konifere und liess sich auch hier die Zugehörigkeit zu *Picea vulgaris* feststellen. An der Peripherie war Borkenbildung zu beobachten. Die Korkplatten bisweilen schichtenweise sklerotisiert; in der primären Rinde fanden sich einzelne, oder zu Gruppen vereinigte Sklereiden, die bisweilen fast die Gestalt von Astrosklereiden annahmen. Neben diesen Sklereiden finden sich vereinzelt Krystallzellen, welche in eine braune Masse eingebettet eine oder (meist) mehrere wohl ausgebildete Oxalatkrystalle führen. Ferner trifft man darin ziemlich grosse schizogene Sekretgänge. In der sekundären Rinde fehlen die Harzgänge, die Siebröhren bilden breite Bänder. Auch in der sekundären Rinde finden sich Inseln von Sklereiden.

Vergleicht man diesen Bau mit dem Bau von *Picea vulgaris* abgelösten Rindenstücken, so zeigt sich eine bis ins Detail gehende Uebereinstimmung, sobald man gleich dicke Rinden mit einander vergleicht.

Der einzige Unterschied, der sich bemerklich macht ist der, dass die Sklereiden der aus dem Harze ausgelesenen Rindenstücke etwas mehr den Charakter von Astrosklereiden besitzen. Trotzdem dürfte kein Zweifel sein, dass sowohl die Nadeln, wie die ausgelesenen Rindenstücke von *Picea vulgaris* stammen, vielleicht von einer Varietät dieser Pflanze.

Somit konnte man denn, auf zahlreichen analogen Fällen fussend, und von der jedenfalls berechtigten Auffassung ausgehend, dass die beigemengten Pflanzenreste zu dem Baume gehören, welcher das Harz lieferte, schliessen, dass das Harz in der That von *Picea vulgaris* oder einer Varietät dieser Pflanze gesammelt wurde.