Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

77. Ueber das Vorkommen von Abietinsäure im Harzöl.

Von A. Tschirch und Max Wolff.

(Eingegangen den 18. XI. 1906.)

Harzöl und Harzessenz sind schon vielfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen¹⁾. Während sich jedoch die meisten Forscher bemühten, nach Entfernung der sauren Bestandteile die Zusammensetzung des gereinigten Produktes zu ergründen, haben wir unser Augenmerk vornehmlich auf die mit Alkali entfernbaren Anteile der Harzessenz gerichtet.

150 g der Harzessenz wurden in $\frac{1}{2}$ Liter Aether gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter sechsmal mit je 2 Liter einer 5%igen Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die sich bildenden Emulsionen zerteilten sich wieder schnell zu zwei klaren Schichten. Der untere wässrige Anteil wurde in eine Schale abgelassen, durch leichtes Erwärmen vom Aether befreit und einige Zeit in die Kälte gestellt. Als sich nach Verlauf einiger Stunden nichts ausgeschieden hatte, wurde die Lösung in einem Fällungszylinder mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefällt.

Der sehr reichliche Niederschlag der ersten Ausschüttelung zeigte eine rötlich-weißgraue Färbung und stellte, nach dem Auswaschen und Trocknen zerrieben, ein graues leicht verklebendes Pulver dar. Die Ausbeute der ersten Ausschüttelung betrug in lufttrockenem Zustande 37 g.

Die zweite Ausschüttelflüssigkeit lieferte schon eine weit geringere Ausbeute von etwas hellerer Farbe. Auf dem Filter fast weiß, nahm die Substanz erst beim Trocknen eine graue Färbung an. Bei dieser Ausschüttelung wurden 8,9 g erhalten.

---

¹⁾ Vergl. die umfangreiche Literatur in Tschirch: „Die Harze und die Harzbehälter“ im Kapitel: Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Koniferenharzsäuren, speziell der Abietinsäure und Pimarsäure. 2. Auflage. Leipzig 1906.

Durch gleiche Behandlung der dritten Ausschüttelflüssigkeit wurden 1,5 g, aus der vierten 0,3 g Substanz erzielt.

Durch Füllen der fünften und sechsten Ausschüttelung wurden keine bemerkenswerten Niederschläge mehr erhalten.

Das nach der Fällung der ersten Ausschüttelflüssigkeit über dem Niederschlag stehende schwefelsäurehaltige Wasser, welches eventuell die mit aus der Harzessenz ausgeschüttelten Fettsäuren, wie Ameisen- und Essigsäure, Butter- und Bernsteinsäure, enthalten konnte, wurde abgezogen mit Natriumkarbonat neutralisiert und auf etwa 100 ccm eingedampft. Dieser Anteil wurde nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, nachdem er vorher wieder mit Schwefelsäure angesäuert worden war. In dem Destillat fanden sich jedoch weder Fettsäuren noch andere Verbindungen vor. Bernsteinsäure, die in dem Destillationskolben hätte zurückbleiben müssen, war ebenfalls nicht vorhanden.

Die getrockneten Niederschläge der einzelnen Ausschüttelungen wurden einzeln für sich in einer Mischung von Aethyl- und Methylalkohol gelöst und zur Krystallisation gestellt. Nach Verlauf einiger Tage schieden sich aus den Lösungen der aus den ersten beiden erhaltenen Niederschläge Krusten und Drusen derber Krystalle ab, während die Lösungen der dritten und vierten Ausschüttelungen keine Krystalle lieferten. Aus diesen beiden letzten Ausschüttelungsprodukten wurden auch mit Hilfe anderer Lösungsmittel keine charakterisierbaren Abscheidungen gewonnen und wurde daher auch von einer weiteren Verarbeitung derselben Abstand genommen.

Die aus den beiden ersten Ausschüttelungsprodukten erhaltenen Krystalle waren anfänglich durch eingeschlossene Schmierer klebrig, und nach dem Trocknen tiefbraun gefärbt. Diese Schmierer waren weder durch Abpressen der Krystalle auf Filtrierpapier, noch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aethyl- und Methylalkohol zu entfernen. Dagegen gelang es schließlich aus Eisessig rein weiße Krystalle zu erhalten, welche wetzsteinähnliche Formen zeigten, und meist zu größeren Drusen vereinigt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 166 bis 167°. Die Krystalle lösten sich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Petroläther.

In den gesammelten Laugen befanden sich dicke Schmierer, die nicht weiter getrennt und charakterisiert werden konnten.

Säurezahl.

(Direkte Titrierung.)

1. Bestimmung.	0,2359 g	Substanz verbrauchten	8,05 ccm	$\frac{n}{10}$ KOH =	191,52.
2. " "	0,0612 "	" "	2,15 "	" "	= 196,56.
S.-Z. im Mittel = 194,04.					

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen:

0,2706 g verbrannten zu 0,7860 CO₂ und 0,2436 H₂O.

In Prozenten:

C = 79,21

H = 10,09.

Berechnet für die Formeln:

C ₁₉ H ₂₈ O ₂	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
C = 79,16	79,47
H = 9,73	9,94.

Kalisalz. 1. Bestimmung. 0,2359 g neutralisieren 8,05 ccm $\frac{n}{10}$ KOH = 0,03195, 100 g also 13,54 K; dementsprechend befinden sich 11,96 % Kalium im Kalisalz.

2. Bestimmung. 0,0612 g neutralisieren 2,15 ccm $\frac{n}{10}$ KOH = 0,00838; 100 g also 13,70 K; dementsprechend befinden sich 12,086 % Kalium im Kalisalz.

Im Mittel: 12,02 % Kalium.

Die Formel C₁₉H₂₃KO₂ verlangt 11,96 % K, C₂₀H₂₉KO₂ verlangt 11,47 % K.

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion: rötlichviolett, rötlich, grünlichgelb, braun mit grünlichem Schimmer.

2. Salkowski-Hesse'sche Cholesterinreaktion: Chloroform: farblos; Schwefelsäure: dunkelgelb; Tropfenfärbung: keine.

3. Mach'sche Reaktion: violettrot, bräunlichgrau.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: rosaviolett, beim Erwärmen rötlichbraun.

5. Tschugaëff'sche Reaktion: rosa, rotviolett, blauviolett, grünlichbraun.

Die erhaltenen Krystalle sind durch die Analysenergebnisse, Schmelzpunkt, den Kaligehalt, durch ihre Krystallform, Cholesterinreaktionen und ihre Löslichkeit in Petroläther als eine Abietinsäure charakterisiert, ferner zeigen sie die Eigenschaft der Abietinsäure, sich an der Luft rasch zu färben. Außerdem spricht auch ihre Provenienz dafür, daß in der Tat Abietinsäure vorliegt.

Nach dem Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung wurde die ätherische Lösung mit Wasser durchgewaschen und darauf mit einer einprozentigen Kalihydratlösung einige Male ausgeschüttelt. Aus der gelblich gefärbten Ausschüttelungsflüssigkeit wurden durch Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser ein öliges Produkt in geringer Menge (ungefähr 0,3 g) abgeschieden, welches mit Aether aufgenommen

wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers bildete der Rückstand eine zähflüssige braune Masse mit schwach phenolartigem Geruch.

Die alkoholische Lösung der im Wasser unlöslichen Substanz wurde durch Eisenchloridlösung grünlichbraun gefärbt.

Der Liebermann'schen Reaktion entsprechend, wurde zu einer 5%igen Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure eine kleine Menge der Substanz in alkoholischer Lösung zugegeben, worauf zunächst eine braunschwarze Färbung sich zeigte, die etwas erwärmt, braungrün wurde und später in ein Dunkelvioletts überging.

Da die Substanz schon durch Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung abgeschieden wird, konnte die Reaktion mit Bromwasser zu ihrer Prüfung nicht mit herangezogen werden.

Nachdem nun die ätherische Lösung der Harzessenz auch durch Kalihydratlösung völlig erschöpft war, wurde sie über Chlorcalcium getrocknet, darauf der Aether abgedunstet. Der ölige Rückstand wurde mit Natriummetall während 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, alsdann der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter 180° zeigten sich keine Destillationsprodukte. Zwischen 180 und 210° ging nur eine kleine Menge eines fast farblosen Oels über, dann stieg das Thermometer schnell auf 315°, wo alsbald die Vorlage gewechselt wurde. Zwischen 315 und 385° destillierte nun die Hauptmenge über als ein dickflüssiges, leicht zitronengelb gefärbtes Oel mit stahlblauer Fluoreszenz. Als nicht destillierbarer Rückstand verblieben geringe Mengen einer schwarzen öligen Masse im Kolben zurück. Von einer weiteren Untersuchung dieser Anteile wurde, da sehr eingehende Arbeiten hierüber vorhanden sind, abgesehen.

Es lassen sich also aus den sauren Bestandteilen der Harzessenz bzw. des Harzöls Abietinsäure, sowie geringe Mengen phenolartiger Körper isolieren.

Die Ausbeute wird jedoch sehr abhängig sein von der Darstellungsweise der Harzessenz. Am größten ist die Ausbeute wohl, wenn die Destillation im Vakuum ausgeführt wird, aber auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wird sich immer Abietinsäure in der Harzessenz bzw. dem Harzöl finden, da diese, wie wir durch Versuche feststellen konnten, sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren läßt, wobei allerdings auch gleichzeitig Zersetzung zu bemerken ist. Bei der Destillation mit Aetzkalk werden sich saure Bestandteile, also auch Abietinsäure, fast völlig vermeiden lassen.