

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

55. Zur Konstitution der Abietinsäure.

Von A. Tschirch und B. Studer.

(Eingegangen den 16. VIII. 1903.)

Obschon die Frage der prozentualen Zusammensetzung, d. h. der empirischen Formel der Abietin-, Pimar- oder überhaupt der Harzsäuren bisher noch nicht definitiv entschieden war, haben sich doch schon seit langen Jahren die Forscher daran gemacht, für obengenannte Harzsäuren eine Konstitutionsformel zu finden.

Die einen begnügten sich damit, auf dem Papier eine Formel, die ihnen zu ihren Hypothesen paßte, zu konstruieren, andere gingen analytisch vor.

Die letzteren lassen sich wieder in zwei Gruppen trennen. Zu der ersten Gruppe kann man diejenigen rechnen, die die Harze, speziell das Kolophonium und seine Derivate, nur dem Einflusse von Reagentien (Säuren und Alkalien) unterwarfen; zu der zweiten Gruppe diejenigen, die durch trockene Destillation, mit oder ohne Zugabe, bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke zu ihrem Ziele zu gelangen suchten.

Wir werden uns im folgenden hauptsächlich mit dieser letzteren Kategorie zu beschäftigen haben, die beiden anderen jedoch, soweit nötig, auch herbeiziehen.

Tschirch hat im Jahre 1900 einen Vorschlag für eine Konstitutionsformel der Abietinsäure publiziert¹⁾.

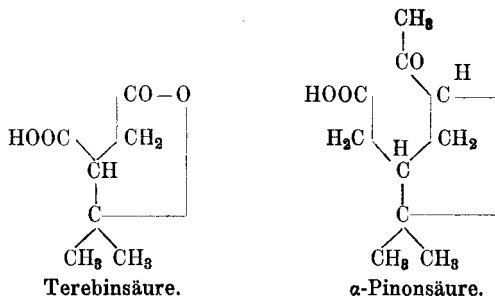
An der Hand einer möglichst vollständigen Zusammenstellung der bis jetzt beim Kolophonium und dessen Derivaten hauptsächlich aufgefundenen Produkte der pyrogenen Zersetzung wollen wir die Frage untersuchen, ob sich die bisher beobachteten Reaktionen und Reaktionsprodukte mit der Tschirch'schen Formel in Einklang befinden oder nicht. Dabei soll weniger der Gang als die Resultate der Analysen in Betracht gezogen werden.

Die Hypothese von Tschirch ist folgende:

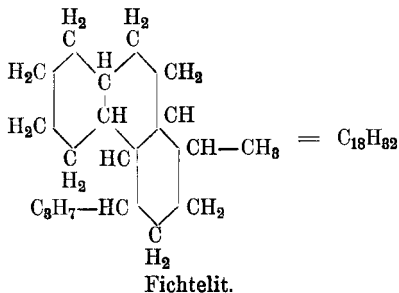
Destilliert man Abietinsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom, so erhält man unter anderem Naphthalin und Methylnaphthalin. Des-

¹⁾ Internat. pharm. Kongreß in Paris 1900. Pharm. Post 1900, No. 43. Journ. de pharm. et de chimie, Nov. 1900.

gleichen erhält man Naphthalin, wenn man statt Abietinsäure Kolophonium destilliert. Destilliert man hingegen Kolophonium mit gelöschtem Kalk, so resultieren nicht Naphthalin, sondern Terpene. Erhitzt man Pimarsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, so entstehen ebenfalls Terpene. Oxydiert man Abietinsäure oder Pimarsäure, so erhält man Terebinsäure (Dimethylparakonsäure), die auch aus Pinen über Pinon hin zu erhalten ist. Nimmt man die Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung vor, so erhält man die Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_8$, die α -Pinonsäure, dieselbe Säure, die man auch bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat erhält¹⁾.



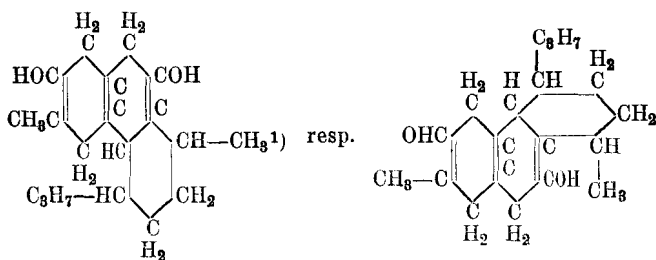
Diese Resultate lassen es nun sehr gut denkbar erscheinen, daß die Konstitutionsformel der Kolophoniumharzsäuren sich sowohl aus einem Naphthalinkern wie aus einem Terpenkern aufbaut, d. h. einen Dreiering darstellt, wie zum Beispiel der Fichtelit, ein seit längerer Zeit bekannter Kohlenwasserstoff, der neben Reten auf den fossilen Stämmen von *Pinus uliginosa* gefunden wurde²⁾, und der folgendermaßen formuliert wird:



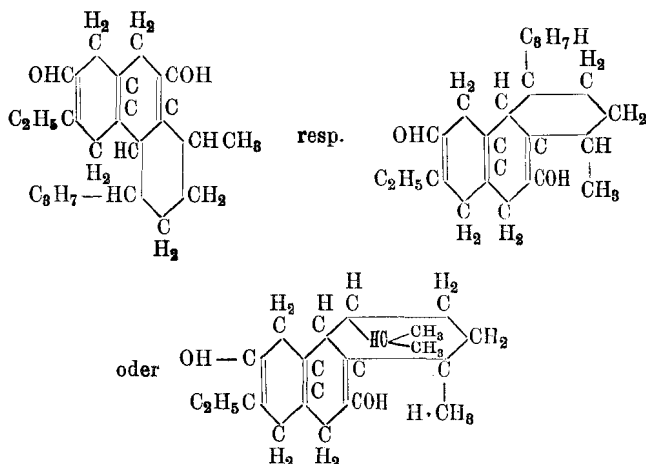
¹⁾ Vergl. die Ausführungen in Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter S. 97 und 103, dort die Literatur.

²⁾ Hell, Ber. 22, 499; Bromeis, Lieb. Ann. 37, 304; Bamberger, Ber. 22, 635 und 3362; Clark, Lieb. Ann. 103, 237.

Die Pimar- und Abietinsäure wären also nach Tschirch Derivate dieses Kohlenwasserstoffes, resp. eines verwandten hydrierten Retens, des Oktohydroretens, durch welche Annahme der Umstand leicht erklärt werden könnte, daß bei der Einwirkung von Wärme man entweder Naphthalin oder Terpene erhält, höchst selten beide Körper zusammen. Tschirch proponiert also für die Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$, die Formel



und für die Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$:

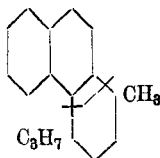


(Stellung der OH- und CH₃- bez. C₂H₅-Gruppen unbekannt.)

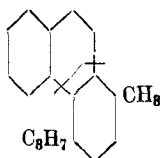
Diese Formeln gründen sich auf die Analysenergebnisse dieser beiden Säuren, sowie auf die Annahme, daß OH-Gruppen und nicht COOH-Gruppen vorhanden sind. Tschirch läßt übrigens die Frage offen, ob —OH-Gruppen oder —COOH-Gruppen vorliegen.

¹⁾ Wir treten im folgenden nicht auf eine Diskussion der Terpenformel ein, die außerhalb des Rahmens unserer Untersuchung liegt, sondern wählen hier aus praktischen Gründen den einfachsten Ausdruck für das Terpen, obwohl es sehr wahrscheinlich ist, daß derselbe in dieser Form nicht richtig ist.

Bei der Entstehung von Naphthalin und dessen Homologen würde eine Sprengung der Ringe im Sinne des Striches zu denken sein:



und bei der Bildung von Terpenen eine Sprengung in diesem Sinne:



Bekanntlich wird amerikanisches Kolophonium im größten Stile der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält dabei einen leicht siedenden Anteil von hell rötlich-brauner Farbe und der Konsistenz des Terpentinöls die „Harzessenz“ oder der „Harzspiritus“ und einen schwerer siedenden Anteil von tiefbrauner Farbe und der Konsistenz eines dicken Sirups, das „Harzöl“¹⁾, beide sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen²⁾.

Schon Unverdorben hat Kolophonium durch trockene Destillation zersetzt, die Produkte aber leider nicht weiter bearbeitet. Er gibt an Essigsäure, ätherisches Oel und Harz dabei erhalten zu haben.

Daß er Essigsäure findet, kann uns, da es sich um trockene Destillation eines organischen Körpers handelt, nicht weiter verwundern.

Pelletier und Walter³⁾ destillierten ebenfalls Kolophonium. Aus den niedrig siedenden Anteilen (vive essence) isolierten sie Toluol und einen anderen, Retinyl genannten (C₉H₁₂, vielleicht Cumol), bei 150° siedenden Kohlenwasserstoff. Im Huile fixe, das bei 280° destilliert, fanden sie einen Kohlenwasserstoff „Retinol“ (C₂₂H₃₂) bei 236° siedend, und im Rückstand (matière grasse) einen weißen krystallinen Körper, den sie als Metanaphthalin bezeichneten (Sdp. 325°, Schmp. 67°) und Naphthalin.

Dumas⁴⁾ bestreitet, daß ersterer Körper mit Naphthalin isomer sei, er habe im Gegenteil die Zusammensetzung C₂₈H₂₄. Er nennt ihn Resisteren,

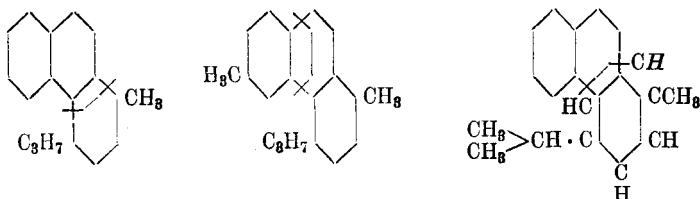
¹⁾ Wir verdanken Proben der Harzessenz Herrn Dr. Roßbach und Proben des Harzöles den Gebr. Wolzendorff.

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung in Fehling's Handwörterbuch Bd. II. S. 775 und Tschirch Harze und Harzbehälter.

³⁾ Liebigs Ann. 28 (1838), S. 296; Ann. de chim. et phys. 67, S. 269.

⁴⁾ Compt. rendus 1838, 1, S. 460.

Daß die gefundenen Resultate zu der Tschirch'schen Formel passen, ist leicht nachzuweisen.



Naphthalin: $C_{10}H_8$. Toluol: $C_6H_5 \cdot CH_3$.

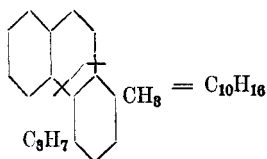
Cumol: $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C_6H_7 \\ CH_3 \end{matrix}$.

Fremy¹⁾ destillierte Kolophonium einmal ohne Zugabe und erhält ein bei 250° siedendes Oel ($C_{20}H_{30}O_2$), das er aber nicht näher analysiert, sodann destillierte er Kolophonium mit Kalk, wobei ein ätherartig riechendes Oel übergeht. Dieses fraktioniert er und findet einen leicht flüchtigen Bestandteil, der bei 78° siedet ($C_{10}H_{18}O$), den er „Resinon“ benennt und einen schwer flüchtigen, bei 148° siedend ($C_{30}H_{48}O$), den er „Resinéon“ tauft.

Da weitere Angaben über diese Körper fehlen, können sie nicht zum Vergleiche herangezogen werden.

Schiel²⁾ erhielt bei der trockenen Destillation des Kolophoniums Kolophonin, eine leichtbewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit ($C_{11}H_{18}O_2$), die bei $90-100^\circ$ siedet, daneben bei $190-195^\circ$ ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und als höchst siedenden Körper, einen fluoreszierenden und einen nicht fluoreszierenden Anteil.

Hier tritt also ein Terpen auf, aber kein Naphthalin, also Sprengung des Naphthalinkerns:



Aehnliche Resultate erhält Anderson bei der Kolophondestillation³⁾.

Er findet vorerst in den bei $70-80^\circ$ übergehenden Teilen Essigsäure neben Heptylen C_7H_{14} . Sodann zwischen 125 und 150° einen Körper, der in seinem Verhalten dem von Schiel (s. o.) gefundenen Kolophonin entspricht. Er benennt ihn auch demgemäß, doch scheint seine Zusammensetzung eine andere zu sein: $C_7H_{14}O_2$. Bei 157° geht eine ölige Flüssigkeit über ($C_{20}H_{34}O$) Er nennt sie Tereben. Es ist dies ein Terpen, resp. Diterpen [$(2 \times C_{10}H_{16}) + H_2O$].

In Betreff der Essigsäure und des Heptylen bleibt zu bemerken, daß Kohlenwasserstoffe (aliphatische) in jeder Form von der oben aufgestellten

¹⁾ Anr. de chim. 59, 1835, S. 5; Liebigs Ann. 15, 1835, S. 277.

²⁾ Liebigs Ann. 115 (1860), S. 96.

³⁾ Chem. News, 20, S. 76.

Abietin- oder Pimarsäureformel abgeleitet werden können, solange wenigstens ihr C-Gehalt 19 resp. 20 Atome nicht übersteigt.

Curie¹⁾ destillierte Kolophon allein und mit Schwefel. Im ersteren Falle gibt er an, in den über 360° siedenden Anteilen unzersetztes Kolophon, Säuren und Phenole gefunden zu haben, eine wenig exakte Angabe. In den allerhöchst siedenden Anteilen entdeckt er festes Metanaphthalin (Resisteren). Im anderen Falle beschreibt er einen Körper, der bei 400° überdestilliert, und den er Colophthalin ($C_{11}H_{10}$) nennt, ein Körper mit sehr merkwürdigen Eigenschaften.

Tilden²⁾ konstatiert in den niedrigst siedenden Fraktionen (unter 80°) Isobutylaldehyd und 2 Kohlenwasserstoffe, zwischen 95 und 99° ein Heptan C_7H_{16} und zwischen 103 und 104° ein Heptin C_7H_{12} . In höheren Fraktionen findet er ein Terpen $C_{10}H_{16}$.

Im Verein mit Armstrong nimmt Tilden obige Arbeit wieder auf und entdeckt zwischen 170—200° einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, über den leider nähere Angaben fehlen.

Wohl am eingehendsten bis dahin hat sich Renard³⁾ mit der Harzdestillation befaßt. Unter verschiedenen Malen publizierte er neue Resultate seiner Studien, so daß er zuletzt auf eine ganze Menge von bestimmten Destillationsprodukten des Kolophoniums zurückblicken kann.

Wahrscheinlich decken sich zwar einige dieser Körper unter einander. Immerhin soll der Vollständigkeit halber hier die ganze Serie wiedergegeben werden.

Renard macht folgende Beobachtungen. Es destilliert über bei:

- 35— 38° Pentan C_5H_{12} ,
- 35— 40° Amylen C_5H_{10} ,
- 60— 62° Isobutylaldehyd C_4H_8O ,
- 64— 66° C_6H_{14} ,
- 67— 70° C_6H_{12} ,
- 70— 80° Essigsäure CH_3COOH ,
- 95— 98° Hexahydrotoluol C_7H_{14} ,
- 96— 98° Valeraldehyd $C_5H_{10}O$,
- 103—105° Tetrahydrotoluol C_7H_{12} ,
- 103—105° Hepten C_7H_{14} ,
- 111° Toluol C_7H_8 ,
- 120—123° Hexahydroxylol C_8H_{16} ,
- 128—130° Tetrahydroxylol C_8H_{14} ,
- 129—132° Okten C_8H_{14} ,
- 136° Xylol C_8H_{10} ,
- 147—150° Hexahydrocumol C_9H_{16} ,
- 140° C_9H_{16} ,

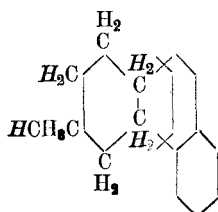
¹⁾ Chem. News, 30, S. 189; Jahresber. 1874, S. 453.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1880, S. 1604.

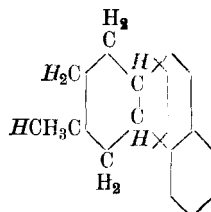
³⁾ Compt. rendus 91, S. 419; Ber. d. d. chem. Ges. 20, S. 2000, 1880; Journ. Chem. Soc. Abstr. 1880, S. 893; Bull. Soc. Chim. 36, S. 215; Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 2583.

151° Cumol C_9H_{12} ,
 154—157° Terebenten $C_{10}H_{16}$,
 169—173° Terpene $C_{10}H_{16}$,
 171—173° Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$,
 173—175° Valeriansäure C_4H_9COOH ,
 175—178° Cymol $C_{10}H_{14}$,
 193—195° m.-Aethylpropylbenzol $C_{11}H_{16}$,
 260° $C_{18}H_{28}$,
 höchstsiedende Anteile: Naphthalin $C_{10}H_8$.

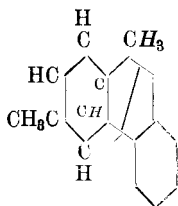
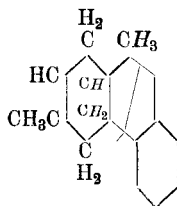
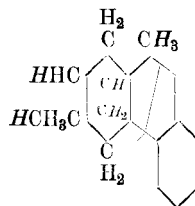
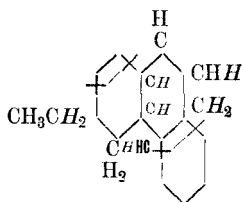
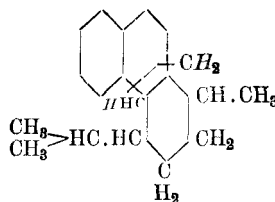
Diese Körper von der Tschirch'schen Harzsäureformel abzuleiten, kann keine Schwierigkeiten bereiten, wenn man bedenkt, wie tiefgreifend und mannigfaltig die Veränderungen sind, die von der Wärme hervorgerufen werden. Natürlich hat Renard diese Körper nicht in den Produkten einer einzigen Destillation gefunden, sondern er hat deren mehrere vorgenommen, und die Produkte stets von neuem untersucht. Die aliphatischen Körper zum Vergleiche heranzuziehen ist unnötig, ebenso die schon früher besprochenen aromatischen Verbindungen noch einmal hier zu erwähnen. Bei den übrigen kann die Abspaltung wie folgt gedacht werden:

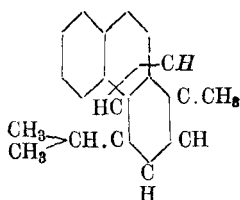
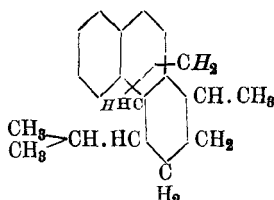
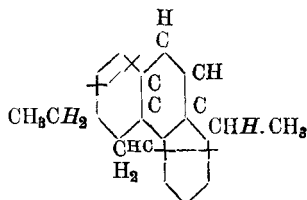


Hexahydroretoluiol.



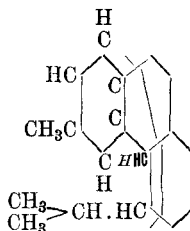
Tetrahydroretoluiol.


Xylol: C_8H_{10} .

Tetrahydroxylol: C_8H_{14} .

Hexahydroxylol: C_8H_{16} .

Tetrahydrocumol: C_9H_{16} .

Hexahydrocumol C_9H_{18} .

Cymol: $C_{10}H_{14}$.Hexahydrocymol: $C_{10}H_{20}$.m-Aethylpropylbenzol: $C_{11}H_{16}$.

Kelbe¹⁾ isolierte aus der Harzessenz (dem niedrig siedenden Produkt der trockenen Destillation des Kolophoniums) Toluol, bei 108—115° übergehend, Isobuttersäure bei 110—115°, einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} , Kapronsäure (Methylpropylelessigsäure) zwischen 150—160°, Valeriansäure, Metaisocymol bei 170—178°, Oenanthylsäure, Methylalkohol, Octyl-, Nonyl-, Undecylsäure, sowie 25% unzersetztes Kolophon.

Mit seinen Schülern Looft und Bauer²⁾, nahm er die Untersuchungen wieder auf, fand aber wenig Neues. So fanden sie einen Kohlenwasserstoff, der bei 190—200° überdestillierte und den sie als Isobutylyltoluol ($C_{11}H_{16}$) erkannten. — Die Abspaltung kann beim Isobutylyltoluol wie folgt gedacht werden.



Später fand Renard³⁾ im Fichtenteer und zwar in der Fraktion 250—280° einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ und einen der Formel $C_{14}H_{20}$, der (vielleicht) das Dodekahydrür des Ditolyls ($H_5 \cdot C_7H_7 \rightarrow$) ist. In den oberhalb 300° siedenden Anteilen fand Renard⁴⁾ Biterebentyl $C_{20}H_{30}$ und viel Bitere-

¹⁾ Liebigs Annalen 210, 1881, S. 1.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1883, S. 351.

³⁾ Compt. rend. 119, 652 und 654; Ber. 27 (1894), Ref. S. 789.

⁴⁾ Compt. rend. 119, 1276; Ber. 28 (1895), Ref. S. 61.

bentylen $C_{20}H_{38}$, in den höchstsiedenden Anteilen, ebenso wie Ekstrand, Reten. Die Phenole bestanden aus: 40% Monophenole, 20,3% Guajakol und 37,5% Kresol und Homologe.

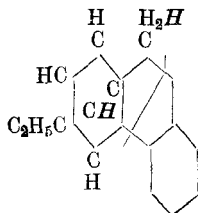
Das Biterebentyl $C_{20}H_{30}$ ist homolog dem Oktohydroreten, dem hydrierten Reten, $C_{18}H_{26}$, das nach der Hypothese Tschirch's der Abietinsäure zu Grunde liegen würde.

Morris¹⁾ findet in der Harzessenz einen Kohlenwasserstoff, Heptin C_7H_{12} , der bei 100—105° siedet, er analysiert ihn näher, und findet, daß er das Hydrat des „Methylpropylisoallylenglykols“ darstelle.

Er macht auch einen Versuch Kolophon mit Schwefel zu destillieren. Das Resultat ist ein Kohlenwasserstoff, der aus Benzol und Alkohol in hellgelben Säulen krystallisiert vom Schmelzpunkte 84—85° = $(C_8H_8)_5$.

Bruylants²⁾ destillierte Pimarsäure unter Zugabe von Kalk und konstatierte im Destillate: Aethylen C_2H_4 , Propylen C_3H_6 , Amylen C_5H_{10} , Aceton $CO(CH_3)_2$, Methyläthylketon $CH_3-CO-C_2H_5$, Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$, Toluol C_7H_8 , Xylol C_8H_{10} , Methyläthylbenzol C_9H_{12} , Terpen $C_{10}H_{16}$, Diterpen $C_{20}H_{32}$.

Für uns ist unter denen in Betracht fallenden einzig neu das Methyläthylbenzol C_9H_{12} .



Aehnliche Resultate erhielt Ciamician³⁾, der Abietinsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillierte. Er reinigt das Destillat sodann mit Wasserdampf und entfernt aliphatische Säuren und Phenole durch Auskochen mit met. Natrium. Er findet: Toluol, Methyläthylbenzol, Naphthalin, m-Naphthalin.

Smith destillierte mit überhitztem Wasserdampf und isolierte Benzol, und (bei höherer Temperatur) Toluol.

Wallach und Rheindorff⁴⁾ destillieren Kolophonium, ohne es, wie sie bemerken, zuvor durch Wasserdampfdestillation vom ätherischen Oel befreit zu haben. Sie konstatieren Pinen und Dipenten. ($C_{10}H_{16}$ und $H_{20}H_{32}$). Die Bildung von Dipinen oder Diterpen ist an Hand der Aldolkondensation leicht erklärlich.

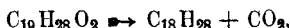
¹⁾ Diss., Würzburg 1882.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1878, S. 447; Bull. de l'Acad. roy. belge (2), 61 u. 62.

³⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1877; Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1878, S. 269.

⁴⁾ Liebigs Ann. 271, 1892, S. 302.

Kraemer und Spiller¹⁾ suchen, gestützt auf ihre Destillationsprodukte (Kolophon trocken), eine Formel der Abietinsäure aufzustellen. Sie finden einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{28}$, von dem sie das Molekulargewicht bestimmen, und setzen nun bei der Destillation folgenden Vorgang voraus,



wodurch sie die Mach'sche Abietinsäureformel zu unterstützen suchen.

Liebermann²⁾ behandelt Pimarsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und erhält einen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{20}H_{34}$. Brenzchinovsäure liefert bei analoger Behandlung denselben Körper.

Haller³⁾, ein Schüler Liebermann's, setzt seine Arbeiten mit Koniferenharzen auf die angegebene Weise fort. Er konstatiert Terpene.

Vesterberg⁴⁾ untersucht auf analoge Weise Pimarsäure und findet Kolophendihydrür $C_{20}H_{34}$. (Zuerst Kolophen.)

Emmerling⁵⁾ destilliert Abietinsäure mit Chlorzink. Dabei resultiert Heptylen C_7H_{14} .

Laurent⁶⁾ destilliert Pimarsäure im Vakuum, und glaubt im Destillate eine neue Säure, Piromarsäure, gefunden zu haben.

Ebenso destillieren Bischoff und Nastvogel⁷⁾ Kolophonium unter vermindertem Drucke (30 mm). Bei 248–250° geht ein farbloses Oel über, das beim Erkalten erhärtet und krystallinisch wird. Die Masse ist rechtsdrehend und entspricht $C_{40}H_{58}O_3$. Sie nennen sie Isosylvinsäureanhydrid. Bei 216–219° geht ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Kolophen) über. Diese Untersuchung wird an anderer Stelle noch zur Besprechung gelangen.

Tschirch und Koritschoner⁸⁾ zersetzten den Harzbalsam von *Pinus palustris* durch trockene Destillation und fanden neben Essigsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure, in den höchst siedenden Anteilen einen krystallisierenden Körper, den sie als Reten identifizierten. Ebenso fanden Tschirch und Schmidt in den Produkten der trockenen Destillation der Harzsäuren von *Pinus Laricio* Reten (vergl. die folgende Abhandlung).

Die nahen Beziehungen zwischen Reten und der Harzsäureformel Tschirch's haben schon Tschirch und Koritschoner des näheren besprochen, sodaß wir uns hier auf die vergleichende Darstellung beschränken können.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1900, S. 3614.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1884, S. 1884.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1885, S. 2165.

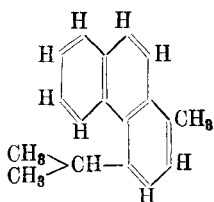
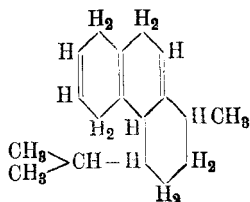
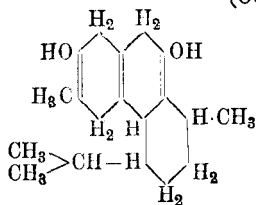
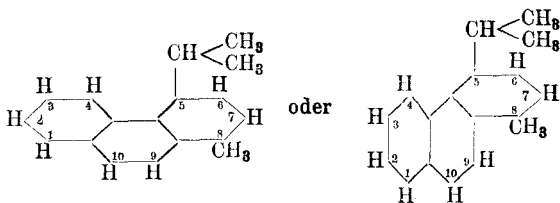
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1886, S. 2167.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1879, S. 1444.

⁶⁾ Ann. de chim et de phys. 1839, 2. Ser., 72, S. 383.

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1890, S. 1919.

⁸⁾ Archiv d. Pharm. 240, S. 570, 1902.

Reten $C_{18}H_{18}$.Hydriertes Reten $C_{18}H_{26}$
(Octohydroreten).Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$.

Auch wir haben einige trockene Destillationen ausgeführt mit Rohkolophonium, mit vom ätherischen Oel durch anhaltendes Wasserdampfleinleiten befreitem Kolophonium, mit amorpher Abietinsäure, bei rascher und bei langsamer Erhitzung etc. Gleich zum Voraus ist zu bemerken, daß die Resultate nach jeder Methode und mit jedem Material ungefähr dieselben waren, sodaß wir nicht auf jede einzelne Destillation eingehen, sondern uns zur Beschreibung des Vorganges an den Typus halten werden.

75 g „Malysäure“ wurde in eine tubulierte mit Thermometer versehene Retorte gebracht und dieselbe auf dem Sandbade sehr langsam erhitzt. Zuerst ging brenzlich stechend riechendes Wasser über, sodann von $144-210^{\circ}$ ein leichtflüssiges, stechend riechendes, hellgelbes Oel, bei $210-260^{\circ}$ ein nähnliches Produkt, zusammen ca. 10 g, bei $260-300^{\circ}$ destillierte eine sirupartige, aromatisch teerig riechende, hellgelb opaleszierende Flüssigkeit 14,7 g, von $300-360^{\circ}$ ein dickeres Produkt, sonst dem vorigen ähnlich 7 g. Ueber 360° tritt noch ein braunes, sirupiges, teerig phenolartig riechendes Oel über 14,3 g. Die beiden letzten Fraktionen zeigten starke blaue Fluorescenz. In der Retorte blieb nur glänzende Kohle zurück.

In den ersten wässerigen Anteilen konnte direkt Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Krystallisationen von Bernsteinsäure waren weder in der Vorlage noch im Retortenhals wahrzunehmen. Jedoch konnte man in den zwei folgenden Fraktionen solche nachweisen, indem man einen Teil derselben in Aether löste und diesen mit (1%) Natriumhydroxydlösung ausschüttelte, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte und die ausfallende braune Schmiere durch Filtrieren entfernte und das Filtrat zur Trockene eindampfte. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol ausgezogen und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Die gesammelten Auszüge destillierte man alsdann ab und löste den Rückstand in Wasser. In dieser Lösung wiesen wir nun Bernsteinsäure bestimmt nach. Sie scheint ein stetes Produkt der Destillation der Koniferenharze zu sein, ist sie doch schon fast bei jeder trockenen Destillation der verschiedenen Koniferenharze aufgefunden worden. Mit einem Teil der höher siedenden Anteile machte man einzeln, d. h. fraktionsweise, Versuche, die Substanzen zu reinigen, d. h. von Säuren und Phenolen zu befreien, durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit 1% Natronhydratlösung und durch Auskochen der wieder vom Aether befreiten und gut entwässerten Oele mit Stückchen metallischen Natriums am Rückflußkühler.

Die so gereinigten Substanzen suchten wir nun zu fraktionieren, um womöglich konstant siedende Körper zur Analyse zu bringen. Es war uns indes unmöglich bei irgend einer Fraktion fixe Siedepunkte zu erhalten, die Gewähr für einen einheitlichen Körper geboten hätten. Das Thermometer veränderte sich, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, fortwährend. Die besten Resultate waren doch nur innerhalb 10° fix. Die dabei übergelassenen Oele waren anfangs farblos bis gelblich-hellbraun, nach mehrtägigem Stehen an der Luft wurden sie alle dunkler.

Wir sahen also von einer näheren Analyse dieser Körper ab und stellten den Rest der Fraktionen wie sie waren in die Kälte, um eine allfällige Krystallisation zu erleichtern.

Nach ca. 6 Monaten hatten sich in den höchstsiedenden, dunkel gewordenen Anteilen, feste Klumpen gebildet, die wir zwischen Filtrierpapier abpreßten und aus Alkohol umkrystallisierten. Es bildeten sich dabei schuppenförmige, farblose, glänzende Krystalle, die getrocknet und analysiert wurden. Die Krystalle schmolzen bei 98° .

Die Elementaranalyse ergab:

0,1008 Substanz verbrannten zu 0,3403 CO_2 und 0,0699 H_2O .	
In Prozenten:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (Reten):
C 92,06	C 92,30
H 7,70	H 7,69.

Diese Krystalle waren also Reten.

Denselben Körper hatte offenbar auch schon Kelbe¹⁾ erhalten, als er Harzöl (die höher siedenden Destillationsprodukte des Kolophons) mit Schwefel- oder mit Phosphorpentachlorid destillierte. Er gibt nämlich an, bei hoher Temperatur einen krystallinisch erstarrenden Körper gefunden zu haben, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierte, die bei 94—95° schmolzen.

Er ist auch von Knauß, Fehling²⁾ und Fritzsche³⁾ im Teer harzreicher Nadelhölzer gefunden worden. In sehr beträchtlicher Menge erhielt ihn Ström⁴⁾ aus dem norwegischen Nadelholzteer (aus 30 kg Teer 250,0 chemisch reines Reten). Der bei der Teerdestillation zum Zwecke der Teerölbereitung am Ende der Operation gewonnene feste „Teertalg“ besteht sogar, wie Ekstrand⁵⁾ zeigte, fast ausschließlich aus Reten. Reten findet sich ferner als Begleiter des Fichtelits in den Torflagern bei Redwitz (Bayern), im Erdharze von Kiefernstämmen in einem Braunkohlenlager bei Uznach (Schweiz) — sog. Scheererit — und im Erdharze von Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard (Dänemark)⁶⁾. Renard⁷⁾ fand Reten im Teer von *Pinus maritima*, der Seestrandskiefer.

Wie leicht übrigens Reten in großen Mengen aus Harzöl entsteht, beweist der Umstand, daß auf dieser Darstellung des Retens ein Patent beruht⁸⁾. Nach diesem mischt man Harzöl mit ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefel und erhitzt das Ganze in einem eisernen Gefäß mit Rückflußkühler, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist. Durch Ausziehen der Rückstände mit Alkohol, Benzin, Petroläther etc. und Umkrystallisieren wird das Reten gereinigt.

In der Absicht, diese Vorschrift auf ihre Richtigkeit zu prüfen, beschafften wir uns aus einer Fabrik Harzöl, das industriell, zu billigen Druckfarben, als Riemenschmiere etc. gebraucht wird. Die Firma Gebr. Wolzendorff in Breslau-Gräbschen hatte die Güte uns eine Partie Harzöl zu übersenden, wofür wir ihr hiermit unseren besten Dank sagen. Das Produkt war in der Kälte honigartig und durch und durch von kleinsten Krystallnadelchen durchsetzt, die leider auf

¹⁾ Liebigs Ann. 210, 1881, S. 1.

²⁾ Liebigs Ann. 106, 388.

³⁾ Jahresber. 1858, 440; Petersb. Akad. Bull. XVII, 68; J. p. Ch. 75, 281; Chem. Zentrbl. 1858, 876.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 1899, S. 542.

⁵⁾ Liebigs Ann. 185, 1877, 75.

⁶⁾ Beilstein II, S. 276 (Fritzsche 1860).

⁷⁾ Monit. scientifique 1895, p. 91; vergl. auch oben.

⁸⁾ Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau (Baden); D. P. 43802 v. 12. Sept. 1887, Kl. 12.

keine Weise isoliert werden konnten. In der Wärme wurde es zähflüssig, braun, durchsichtig und stark blau fluoreszierend.

Als Reaktionsgefäß benutzten wir eine ziemlich hohe, runde, eiserne Schale, auf der in einer Rinne der gewölbte und durchlochte Deckel mit Gips eingegossen werden konnte. In der Durchbohrung des Deckels steckte ein weites Glasrohr als Rückflußkühler.

Schon nach mäßiger Erhitzung begann die Reaktion, indem sich neben überliechenden Dämpfen, Ströme von Schwefelwasserstoff entwickelten. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reaktion beendet.

Nach dem Erkalten, d. h. nach ca. 16 Stunden, öffneten wir den Deckel und fanden die Gefäßwand bedeckt mit braunen, schimmernden Schuppen, während im Gefäß drin ein dicker schwarzer Teer war. Wir lösten die Krystalle vorsichtig heraus und krystallisierten sie zweimal aus Alkohol, mit Hilfe von Tierkohle, um und gelangten zu schneeweißen, perlmutterglänzenden Schuppen, vom Schmelzpunkt 98° . Es war also in der Tat Reten gebildet worden.

Der Vorgang ist so zu deuten:

In dem Harzöl sind hydrierte Retene vorhanden. Der Schwefel wirkt auf diese dehydrierend. Er nimmt Wasserstoff aus dem Molekül. Der Wasserstoff bildet mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff.

Etwas ähnliches ist auch denkbar, wenn man, wie Kelbe, Phosphorpentachlorid anwendet. Es wird sich da Salzsäure bilden, und wahrscheinlich neben Reten, viel Chlorierungsprodukte.

Das Vorkommen von hydrierten Retenen im Harzöl ist ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Tschirch'schen Hypothese, daß den Koniferenharzsäuren hydrierte Retene zu Grunde liegen, sie sich von diesen also ableiten lassen.

Das Tetrahydreteten z. B. ist eine farblose Flüssigkeit, die schon durch längeres Liegen an der Luft in Reten übergeht.

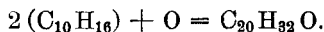
Da nun, wie bemerkt, die höchsten Fraktionen der trockenen Destillation des Kolophoniums nach längerer Zeit an der Luft Reten ausscheiden, so erscheint die Annahme von Tetrahydreteten in denselben ganz plausibel.

Uebrigens wird wohl bei der trockenen Destillation nicht nur Tetrahydreteten, sondern es werden auch höher hydrierte Retene entstehen.

Resümieren wir also: Unter den vielen aufgezählten Destillationsprodukten des Kolophoniums oder der Harzsäuren haben wir keines gefunden, das mit der Tschirch'schen Formel in Widerspruch stände. Dagegen sprechen viele (Naphthalin, Reten, Terpen etc.) deutlich dafür.

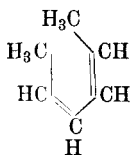
Der Vollständigkeit halber wollen wir noch einige von anderer Seite gemachte Vorschläge für die Harzsäureformel anführen.

Einer der ersten, der die Entstehung des Kolophoniums oder der Harze im allgemeinen zu deuten suchte, war Rose ¹⁾, der die Ansicht der meisten damaligen Forscher vertrat, die Harze seien Oxydationsprodukte der Terpene. Er ging an Hand von mehr oder weniger gut stimmenden Analysen soweit, für sämtliche Harze ein Harzradikal aufzustellen, von welchem sich dieselben durch Oxydation ableiten sollten²⁾. Als Radikal nahm er die Dumas'schen Formel des Terpinöls $C_{10}H_{16}$ an, und schrieb den Harzen die Formel zu

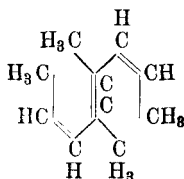


Diesem „Harzradikal“ $C_{20}H_{32}$ pflichteten auch Berzelius, Liebig, Thomson und Laurent bei. Tschirch hat aber gezeigt, daß bei der Oxydation des Terpinöls an der Luft fast ausschließlich Resene entstehen und nicht die bekannten Harzsäuren.

Eine andere Theorie der Harzbildung bringt später Franchimont³⁾, gestützt auf unzureichendes Analysenmaterial und auf eine sehr zweifelhafte Formel. Er teilt die Harze in zwei Reihen. Die eine Reihe $C_{86}H_{60}O_8$ leitet er vom Benzoterpen C_8H_{10} ab, dem er folgende Konstitution zuschreibt:



und die andere Reihe vom Naphthoterpen $C_{10}H_{16}$, das er sich wie folgt denkt:



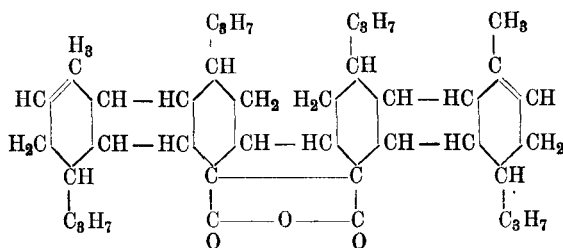
Er nimmt also für beide Reihen offene Ringe an⁴⁾.

¹⁾ Poggend. Ann. 1834, 33, S. 33; 46, S. 322; 48, S. 61; 49, S. 219; 1841, 53, S. 365.

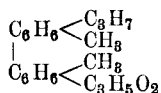
²⁾ Vergl. die Darstellung dieser Hypothese in Tschirch: Harze und Harzbehälter, S. 48.

³⁾ Arch. néerl. sc. ex. et nat. VI, 1871, S. 426; Acad. Proefschr., Leiden, 1871.

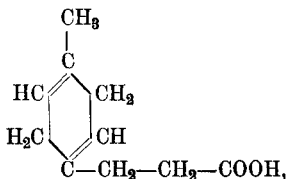
⁴⁾ Vergl. die Besprechung dieser Hypothese in Tschirch: Harze und Harzbehälter, S. 96.



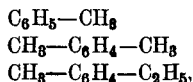
Bruylants¹⁾ stellte eine Hypothese der Entstehung der Pimar-säure auf. Er nimmt an, diese Säure sei durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinsäure entstanden. In einem von diesen muß die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl $C_3H_5O_2$ umgewandelt sein.



Er folgert aus dieser Konstitutionsformel, daß das Molekül unter der Einwirkung der Wärme sich zersetzt und freies, nicht oxydiertes Terebin liefern wird, während der oxydierte Teil $C_{10}H_{14}O_2$:



die aromatischen Kohlenwasserstoffe:



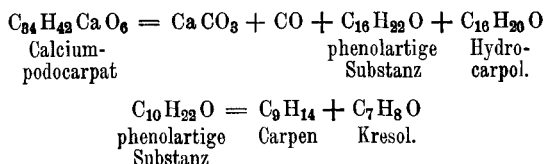
sowie Propion-, Essig- und Ameisensäure oder ihre entsprechenden Acetone geben wird.

Oudemans²⁾ erhält bei der Destillation der Podocarpinsäure mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$, das Mesanthren (Methylantracen). Die trockene Destillation des Calciumpodocarpates

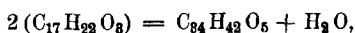
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1878, S. 447. Bull. de l'acad. roy. belg. (2) 61 und 62.

²⁾ Lieb. Ann. 170, 1873, S. 213. Vergl. Tschirch: „Die Harze und die Harzbehälter“, S. 111.

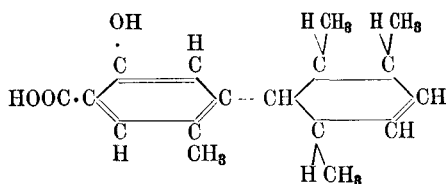
ergab ihm einen Kohlenwasserstoff, das Carpen C_9H_{14} , das sich den Terpenen sehr analog verhielt, dann ein p-Kresol (C_7H_8O) und eine phenolartige Substanz und Hydrocarpol ($C_{16}H_{20}O$). Er denkt sich die Zersetzung etwa so:



Die trockene Destillation der reinen Podocarpinsäure verläuft in der Weise, daß zunächst ein Anhydrid entsteht,



und daß dieses Anhydrid bei weiterer Erhitzung zersetzt wird in CO , CO_2 und Hydrocarpol, wobei als sekundäre Produkte auftreten: Methan, Methanol und Wasser und wahrscheinlich auch Carpen und p-Kresol. Gestützt auf diese sehr sorgfältigen Voruntersuchungen stellt dann Oudemans als erster, der versuchte, die Konstitution einer Harzsäure aus deren Zersetzungsprodukten und Reaktionen abzuleiten, folgende Formel der Podocarpinsäure auf.

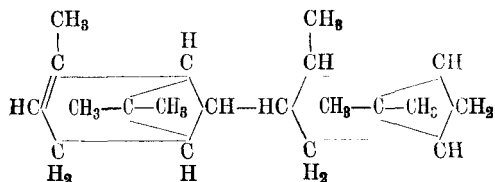


Auch andere Forscher haben ähnliche Ansichten über die Konstitution der Harzsäuren geäußert, ohne sich indes so dezidiert auszusprechen.

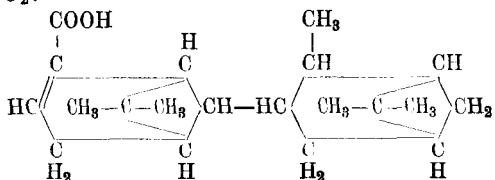
Bruno Bruhn¹⁾ geht, ohne selbst Untersuchungen anzustellen, näher auf die Vorschläge von Bischoff und Nastvogel ein und bringt seinerseits andere, die aber in vielen Beziehungen mit diesen übereinstimmen, so im Verhältnis des Kolophens zum Isosylvinsäureanhydrid, das er Sylvinsäure benennt; dann in der Vorstellung der Oxydationsvorgänge, durch Verwandeln einer Methylgruppe in eine Karböxylgruppe etc.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1900, S. 1105.

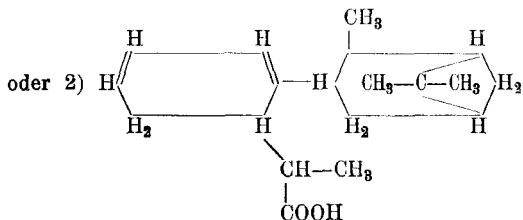
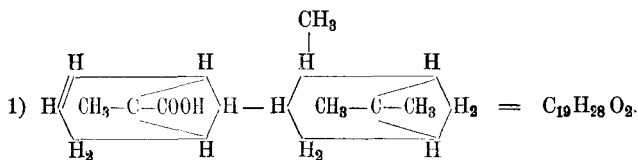
Er geht dabei aus von der Wagner-Baeyer'schen Pinenformel und schreibt also das Kolophen (Dipinen):



Durch Oxydation einer Methylgruppe gelangt er zur Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$:



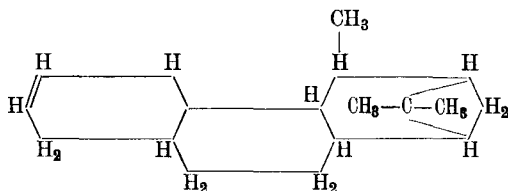
Maly hatte gefunden, daß die aus dem Kolophen isolierte krystallisierte Säure an der Luft, besonders beim Erwärmen, an Gewicht zunehme, d. h. Sauerstoff absorbierte. Darauf gründet Bruhn seine Hypothese der Entstehung der Abietinsäure. Er nimmt an, eine zweite Methylgruppe desselben der Oxydation leichter zugänglichen Ringes, werde oxydiert und dabei CO_2 abgespalten.



Bruhn hält letztere Formel (2) für wahrscheinlicher.

Dem Harzöl, dem höchstsiedenden Anteile der trockenen Kolophondestillation, schreibt er eine einheitliche Zusammensetzung zu, und zwar glaubt er, „dasselbe werde außer wechselnden, aber nur geringen Mengen Kolophen (Dipenten) einen Körper enthalten, in den das Abietinsäuremolekül leicht übergehen kann“.

„Wenn aus der obigen Formel CO_2 austritt, so entsteht ein Körper, der nur zwei Wasserstoffatome abzuspalten braucht, was bei der Temperatur leicht geschehen kann, um in



überzugehen.“

Obige Formel als die Formel des Harzöles zu bezeichnen, halten wir für unrichtig, da wir das Harzöl auf Grund der an ihm isolierten verschiedentlichen Substanzen nicht für einen einheitlichen Körper ansehen. Obige Formel stellt ein Derivat des Phenantrens dar. Ebenso ist Reten ein solches, und zwar ein 8Methyl-5Metaäthylphenantren.

Diese Bruhn'sche Abhandlung ist, wenn auch rein theoretischer Natur, für uns interessant. Indem er durch Ueberlegung, wir durch Untersuchung zu demselben Endziele gelangen, reichen sich beide Vorstellungen die Hand, und das Resultat erhärtet noch mehr den von Tschirch proponierten Dreiering für die Harzsäuren.

Fahrion¹⁾ kalkuliert, daß, da Pinen beim Erhitzen mit Jod in Cymol übergeht, auch die Sylvinsäure zwei, teilweise hydrierte Benzolringe, zwei Methylgruppen und zu letzteren in p-Stellung zwei Seitenketten mit dem Kern C_6 enthalte, nur mit der Abänderung, daß in einer der vier Seitenketten eine Methyl- zur Karboxylgruppe oxydiert ist. Die Stellung dieser Gruppen zu einander nimmt er als p an. Im fernerer glaubt er, daß die Sylvinsäure zwei Doppelbindungen hat.

Diese Spekulationen stimmen mit der Bruhn'schen Spekulation besser überein, als mit dem Tschirch'schen Dreierringe.

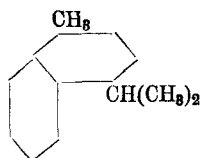
So wie die Sachen jetzt liegen, hat also die Vorstellung von Tschirch, daß sich die Harzsäuren der Koniferen, speziell die Abietinsäure von einem hydrierten Reten ableiten lassen, das meiste für sich. Sie steht mit allen Beobachtungen im Einklang und keine spricht dagegen.

Daß die Harzsäuren der Koniferen und auch einige andere Harzprodukte, wie Amyrin, Gurjuresinol, Benzoresinol, die Copaivasäuren zu den Cholesterinen Beziehungen zeigen, ist durch zahlreiche

¹⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie XIV, 1901, S. 1208.

Reaktionen von uns festgestellt worden. Dadurch, daß jeder im pharmazeutischen Institut isolierte Harzkörper mit den Cholesterinreagentien geprüft wurde¹⁾, konnte festgestellt werden, daß in der Tat vielfach gleiche oder doch ähnliche Reaktionen, wie mit dem Phytosterin und Cholesterin erhalten werden können. Es darf also wohl angenommen werden, daß beide Körperklassen den gleichen oder einen ähnlichen Kern enthalten werden. In der Tat ist ja bereits schon von anderer Seite²⁾ das Cholesterin zu den Terpenen und damit indirekt zu den Retenharzsäuren in Beziehung gebracht worden.

Vielleicht leitet sich also auch das Cholesterilen $C_{26}H_{42}$ vom Reten oder einem einfacheren Körper der Formel



also einem Terpenderivate ab.

Liebermann und Haller's Cholestol (Oxychinoterpen), Vesterberg's Amyrilene tragen ja ebenso wie das Cholesterilen, das Kolophen und Kolophenhydrür den Charakter von Polyterpenen oder Derivaten derselben.

Aus pflanzenphysiologischen Gründen erscheint es mir viel wahrscheinlicher, daß die keiner Pflanze fehlenden, als normale Bestandteile des Plasmas zu betrachtenden Phytosterine die Muttersubstanzen der Koniferenharzsäuren sind, als die Gerbstoffe, deren Beziehungen zu den Harzsäuren entferntere sind.

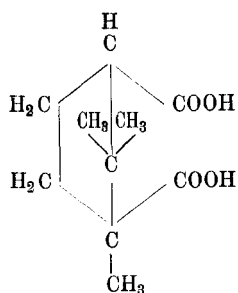
Immerhin bestehen auch hier Beziehungen. Wenigstens bei den gerbstoffartigen Substanzen, die in den Harzkörpern aufgefunden wurden und die Resinotannole genannt wurden.

Behandelt man nämlich das Galbaresinotannol mit Salpetersäure, so erhält man³⁾ weder Pikrinsäure noch Styphninsäure, sondern Kamphersäure und Kamphoronsäure,

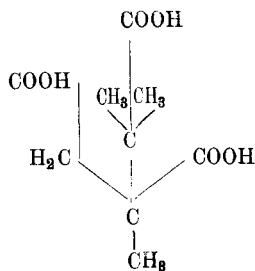
¹⁾ Vergl. die No. 31—50 der Unters. über die Sekrete, und Tschirch: Harze und Harzbehälter, S. 332.

²⁾ Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 1808; Walitzky, J. d. russ. chem. Ges. 8, 235; ferner bemerkt Beilstein (nach Weyl): α -Cholesterilen, α - und β -Cholesteron, Kampher und Terpentinöl geben mit HCl und $FeCl_3$ dieselbe Reaktion wie Cholesterin.

³⁾ Tschirch und Conrady, Arch. Ph. 1894.



Kamphersäure.

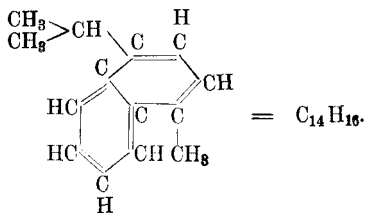


Kamphoronsäure.

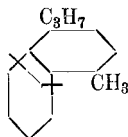
zwei Körper, die sich sehr leicht zu den Terpenen in Beziehung setzen lassen.

Andererseits liefern andere Resinotannole, wie das Toluresinotannol, Peruresinotannol, Asaresinotannol bei gleicher Behandlung neben Oxalsäure Pikrinsäure — die Resinotannole des Akaroid gehen fast gleich in Pikrinsäure über — oder Trinitroresorcin (Styphninsäure), wie z. B. das Ammoresinotannol.

Man könnte nun hier an eine ähnliche Spaltung denken, wie oben bei der Abietinsäure angenommen wurde und den Resinotannol einen Kern zu Grunde legen, der sich aus einem Benzolkern einerseits und aus einem Terpenkern andererseits aufbaut:

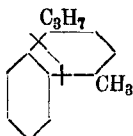


Die Spaltung würde alsdann beim Galbaresinotannol im Benzolkern erfolgen, der abgesprengt und dessen Reste zu CO_2 und H_2 oxydiert würden:



Der abgesprengte Terpenkern würde dann gleichfalls weit oxydiert, zunächst zu Kamphersäure, dann zu Kamphoronsäure. Bei d

übrigen Resinotannolen dagegen könnten wir die Spaltung als im Terpenkerne erfolgend annehmen:



während der Benzolkern, an dem wir ja ein oder mehrere Hydroxyde annehmen müssen — die Resinotannole tragen den Charakter von Phenolen — zu Pikrinsäure resp. Styphninsäure nitriert würde.

Ein solcher Kern müßte unter gewissen Bedingungen bei der Zinkstaubdestillation Naphthalin liefern. Und in der Tat konnte dasselbe unter den Produkten der Zinkstaubdestillation des Tolueresinotannols und der Tannole des Acaroids nachgewiesen werden.

Noch wissen wir ja immer noch nicht warum die Harze eine so natürliche Körperklasse bilden, obwohl sie so außerordentlich verschiedene Verbindungen enthalten. Vielleicht läßt sich aber über Terpene und Cholesterine hin eine Brücke schlagen zwischen den Resinolsäureharzen einerseits und den Tannolharzen andererseits, die jetzt noch ziemlich unvermittelt neben einander stehen.

Zur Kenntnis der Fette.

Von A. Partheil und Dr. F. Férié.

(Eingegangen den 20. VIII. 1903.)

Die Grundlage für die Erkenntnis der chemischen Zusammensetzung der Fette lieferte Scheele¹⁾, indem er 1783 das Olivenöl, das Schweineschmalz und die Butter durch Verseifung mit Bleiglätte in die Bleisalze der *Fettsäuren* und in *Glycerin* zerlegte. Chevreul²⁾ erkannte zuerst in den Fetten und fetten Oelen esterartige Verbindungen der Fettsäuren mit Glycerin.

Pebal³⁾ empfiehlt, die einzelnen Fettsäuren durch fraktionierte Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Bleiacetat zu trennen. Dabei

¹⁾ C. W. Scheele, Briefe und Aufzeichnungen. Herausgegeben von A. E. Nordenskiöld. Stockholm, 1892, 366.

²⁾ Recherches sur les corps gras.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 141.