

Plätze wechseln können, und somit die Schwierigkeit, aus einer oder wenigen Umsetzungen der Körper ihre Constitutionsformeln abzuleiten.

Tübingen, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Strecker.  
Juni 1868.

---

Ueber Pimarsäure und ihre Modificationen;  
von Dr. *Julius Duvernoy* \*).

---

Die Pimarsäure wurde zuerst von Laurent \*\*) in dem Harz von *Pinus maritima* aufgefunden, und von ihm als eine neue Säure beschrieben. Ihre Zusammensetzung fand er entsprechend der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ , sie ist demnach isomer mit Sylvinsäure, für welche H. Rose \*\*\*) und Trommsdorff †) dieselbe Zusammensetzung gefunden hatten, soll sich aber von dieser durch das Verhalten ihres Bleisalzes und hauptsächlich durch die abweichende Krystallform wesentlich unterscheiden. Im luftleeren Raume destillirt verwandelt sie sich nach Laurent in eine mit der Sylvinsäure in allen Beziehungen übereinstimmende Säure. Spätere Untersuchungen von Siewert ††) bestätigten zwar die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ , doch zeigten sich wesentliche Differenzen von Laurent's Angaben in Bezug auf den Schmelzpunkt der Pimarsäure und ihr Verhalten bei der Destillation. Nach

---

\*) Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation, Tübingen 1865.

\*\*) Ann. chim. phys. [2] LXXII, 383.

\*\*\*) Diese Annalen XIII, 174.

†) Dasselbst XIII, 169.

††) Zeitschr. für ges. Naturw. XIV, 311.

Maly's \*) neueren Untersuchungen über die krystallinische Säure des Colophoniums erschienen diese Thatsachen zweifelhaft, insofern Maly der Sylvinsäure die Formel  $C_{44}H_{64}O_5$  giebt, sie für zweibasisch und identisch mit der Pimarsäure erklärt. Die Revision dieser Angaben schien geboten und bei deren Untersuchung erhielt ich folgende Resultate.

Zur Darstellung der Säure wurde der im Handel vorkommende französische Galipot, welcher von *Pinus maritima* de Candolle abstammt (*Pinus pinaster* Ait.), benutzt. Das gepulverte Harz mit ziemlich verdünntem Alkohol unter Umschütteln zwei Tage in Berührung gelassen, <sup>u</sup> <sup>b</sup> an denselben nur ätherisches Oel und unkrystallinische Harzsäure ab. So lange die zurückbleibende Masse noch nicht völlig extrahirt war, wurde der Alkohol stark gelb gefärbt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol blieb eine körnige Masse, welche aus heißem Alkohol umkrystallisirt wurde, und schon nach zweimaliger Krystallisation eine farblose Säure lieferte. Die Säure bildet harte körnige Krusten, die unter dem Mikroskop als gut ausgebildete Rechtecke erscheinen. Sie ist in Wasser absolut unlöslich, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei  $149^{\circ}C$ . und siedet über  $320^{\circ}C$ . Laurent hat als Schmelzpunkt  $125^{\circ}C$ . und Siewert  $155^{\circ}$  angegeben. Als Siedepunkt giebt Siewert offenbar durch Druckfehler  $182^{\circ}C$ . an.

Die Analyse wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom gemacht.

I. 0,2070 Grm. Substanz gaben 0,601  $GO_2$  und 0,186  $H_2O$ .

II. 0,1755 Grm. Substanz gaben 0,5095  $GO_2$  und 0,1580  $H_2O$ .

---

\*) Journal für practische Chemie LXXXVI, 111 und diese Annalen CXXIX, 94.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$C_{20}$	79,47	79,23	79,12
$H_{20}$	9,93	9,95	10,00
$O_2$	10,60	—	—
	100,00.		

Aus der Lösung der Säure in überschüssiger sehr verdünnter warmer Natronlauge schied sich beim Erkalten das Natronsalz als eine Masse kleiner glänzender Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Rein bildet das Natronsalz große schön perlglänzende Blättchen.

Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Viel Wasser zerlegt es in saures Salz und freies Natron.

Bei 100° getrocknetes Salz gab bei der Analyse die Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}NaO_3$ .

0,8660 Grm. Substanz gaben 0,2960  $H_2O$ , 0,9944  $CO_2$  und 0,060  $Na_2O \cdot CO_2$ .

	Berechnet	Gefunden
$C_{20}$	74,07	74,12
$H_{20}$	8,97	8,96
Na	7,09	7,12
$O_2$	9,87	—
	100,00.	

Zwei Natronbestimmungen des bei 100° getrockneten Salzes gaben 6,90 und 6,93 pC.

I. 0,955 Grm. Substanz gaben 0,2095  $Na_2O \cdot SO_3$ .

II. 0,5235 Grm. Substanz gaben 0,1120  $Na_2O \cdot SO_3$ .

Das krystallisirte Salz enthält 4 Atome  $H_2O$ , welche es bei 100° C. abgibt. 0,6865 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0,157  $H_2O$  ab. Höheres Erhitzen, bis zu 140° C., bewirkt keinen Gewichtsverlust.

Trägt man die Säure in heisse alkoholische Kalilösung, bis nur schwache alkalische Reaction zu bemerken ist, so

scheidet sich das Kalisalz krystallinisch ab. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Es hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{K}\Theta_2 + 2 \text{C}_{20}\text{H}_{30}\Theta_2$ . Das lufttrockene Salz ist wasserfrei, es schmilzt bei  $121^\circ \text{C}$ .

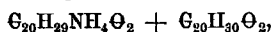
0,855 Grm. Salz liefsen nach dem Verbrennen 0,0620  $\text{K}_2\Theta\Theta_2$  zurück, welche entsprechen 4,09 pC. K.

Die Formel verlangt 4,12.

Ein neutrales Kalisalz wurde nur einmal in kleiner Menge erhalten.

Pimarsäure und wässeriges Ammoniak geben lange seidenglänzende Nadeln eines in Wasser löslichen, aber durch viel Wasser zersetzbaren Ammoniaksalzes. Eine Stickstoffbestimmung ergab mir 2,1 pC. N.

0,3165 Grm. Substanz gaben 0,048 Pt, was der Formel



entspricht, welche 2,2 pC. N verlangt.

Das Magnesia-, Kalk-, Baryt-, Strontian- und Bleisalz lassen sich aus dem Natronsalz leicht darstellen und aus Alkohol und Aether reinigen.

Pimarsaures Silberoxyd ist ein weißer Niederschlag, der am Licht leicht roth wird.

I. 0,774 Grm. bei  $100^\circ$  getrocknetes Silbersalz gaben 0,203 Ag.

II. 0,3595 " " " " " " 0,094 Ag.

Für die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{Ag}\Theta_2$  werden verlangt 26,40 Ag.

Der Versuch I. ergab

26,23

II.

26,15.

Laurent und Siewert hatten alle diese Salze als unkrystallinisch bezeichnet; hauptsächlich hatte Laurent die Unkrystallisirbarkeit des Bleisalzes als Unterschied zwischen Pimarsäure und Sylvinsäure angegeben. Ich erhielt jedoch auch das Bleisalz aus Aether krystallisirt.

Pimarsaures Silber und Jodäthyl wirken leicht auf einander ein. Es läßt sich aus dem Product der Einwirkung mit Aether eine Masse ausziehen, die nach dem Verdunsten des-

selben harzartig und gelb gefärbt zurückblieb. Mit alkoholischer Kalilösung wird daraus die unveränderte Pimarsäure erhalten. Alkoholisches Ammoniak ist selbst bei 120 bis 125° C. ohne Einwirkung auf dieselbe.

Phosphorchlorid und Pimarsäure wirken ebenfalls unter Entwicklung von Salzsäure auf einander ein. Das Product ist eine gelbrothe ölige Flüssigkeit, welche sich nicht unzersetzt destilliren läßt und mit Wasser Pimarsäure abscheidet. Beim Erhitzen desselben tritt unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Phosphorchlorür ein Körper auf, der sich weder mit Wasser noch mit Ammoniak oder Kali in Lösung bringen läßt.

Leitet man Chlorwasserstoffsäure in alkoholische Lösung von Pimarsäure, so erwärmt sie sich und wird braun und scheidet plötzlich einen krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe ist eine modificirte Pimarsäure, insofern sich aus seiner ammoniakalischen Lösung eine Gallerte abschied und nicht wie bei der Pimarsäure ein krystallinisches Ammoniaksalz.

Die freie Säure kann aus Alkohol als unter dem Mikroskop erkennbare abgestumpfte Dreiecke krystallisirt erhalten werden. Sie schmilzt bei 143° C.

Bei der Destillation der Pimarsäure erhielt ich ein gelbes durchsichtiges sprödes Harz, das sich in Alkohol löste, welche Lösung nach einigen Tagen keine Krystalle absetzte. Das Ammoniaksalz dieser Säure ist als eine Gallerte erhalten worden, welche sich erst nach einigen Tagen in eine Masse nadelförmiger Krystalle umgewandelt hat. Der Schmelzpunkt der freien Säure liegt bei 129° C. Das Destillationsproduct ist also nicht unveränderte Pimarsäure, wie Siewert angiebt.

Aus Colophonium stellte ich mir die Sylvinsäure dar, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Mit Ammoniak gab sie eine gleiche Gallerte, wie die destillirte und die mit Salzsäure modificirte Pimarsäure.

Beide Modificationen der Pimarsäure wirken circular-polarisirend und zwar linksdrehend.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Zusammensetzung der Pimarsäure ausgedrückt wird durch die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ , daß dieselbe durch Destillation und durch Einwirkung von Salzsäuregas in eine andere Modification verwandelt wird, welche mit der Sylvinsäure identisch zu sein scheint. Diese Thatsachen stehen im directen Widerspruch mit den Angaben Maly's, daß in dem Harz der Coniferen eine einzige, von ihm Abietinsäure genannte Säure enthalten sei.

Meine Resultate stimmen im Wesentlichen mit den früheren von H. Rose, Trommsdorff, Laurent und Siewert überein.

---

### Ueber einige Bestandtheile des Copaivabalsams; von Dr. *Emil G. Straufs*.

---

Der Copaivabalsam stammt bekanntlich von verschiedenen Copaiferaarten ab, aus denen er nach dem Anbohren oder Einschneiden ausfließt und gewonnen wird. Es scheint, daß er, je nach der Species, je nach dem Alter der Bäume, welche ihn liefern, oder vielleicht auch aus anderen Ursachen nicht immer die nämlichen Bestandtheile enthält, und jedenfalls ein Gemisch in sehr veränderlichen Verhältnissen von ätherischem Oel, krystallisirbaren und amorphen Harzsäuren und theilweise auch indifferenten Harzen ist, wie die vielfachen Untersuchungen von Procter \*), Stöckhardt \*\*),

---

\*) Pharm. Centralbl. 1851, S. 590.

\*\*) Daselbst 1844, S. 466.