

236. W. Kelbe: Zur Kenntniss der Abiötinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Untersuchung, die ich behufs Aufsuchung einer technischen Reinigungsmethode für das Harzöl mit diesem Produkt vornahm, machte ich die Beobachtung, dass ein wesentlicher Theil desselben, etwa 25 pCt., sich in Natronlauge löst und sich mit Wasser auswaschen lässt. Der unangenehme Geruch des rohen Oeles ist dann einem verhältnissmässig angenehmen aromatischem gewichen, und das gewaschene Oel besteht jetzt so gut wie nur aus Kohlenwasserstoffen.

Die Elementaranalyse des durch Erwärmen auf 50—60° C. an der Luft getrockneten Oeles ergab Folgendes:

	I.	II.
C	87.93 pCt.	87.77 pCt.
H	10.79 -	10.78 -
	<hr/> 98.72 pCt.	<hr/> 98.55 pCt.

Der Siedepunkt dieses Oels liegt über 360° C., abgesehen von kleinen, unwesentlichen Mengen, welche früher überdestilliren. Das Harzöl lässt sich selbst im Vacuum nicht ganz ohne Zersetzung destilliren, immer kommt der Geruch des rohen Oels wieder zum Vorschein.

Aus der durch Auswaschen des rohen Harzöls mit Natronlauge gewonnenen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz eine in der Wärme syrupartige, in der Kälte honigartige, klebrige braune Masse ab, die alle Eigenschaften der gewöhnlichen Harzseife hat, und im Wesentlichen auch nichts Anderes ist.

Wenn man die so gewonnene Harzseife im Dampfbade eindampft, bis sie auch in der Wärme die Consistenz etwa der gewöhnlichen Kernseife hat, und sie dann, in Spähne geschnitten, bei etwa 70 bis 80° C. trocknet, (durch höhere Temperatur färbt sie sich noch stärker), so lässt sich ihr durch Aether fast vollständig die dunkle Farbe entziehen, und im Rückstande bleibt eine fast weisse Masse. Dieselbe löst sich in Wasser, ähnlich wie gewöhnliche Seife, milchig auf. In Alkohol löst sie sich zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eindampfen eine Menge äusserst kleiner, farbloser Nadelchen abscheiden, bis schliesslich nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei solcher Kryställchen gestanden ist.

Durch die Analyse wurde in diesen aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten Krystallen ein Gehalt von 6.79 pCt. Natrium nachgewiesen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung löst sich klar und farblos in Wasser. Aus dieser wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, flockiger

Niederschlag ab, der, mit der Lösung gekocht, zu einem gelblich weissem, nach dem Erkalten sprödem Harz schmilzt. Dasselbe löst sich in Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig, und scheidet sich aus allen diesen Lösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels krystallinisch wieder ab. Ganz besonders schön, zuweilen in centimeterlangen Krystallen, habe ich die Verbindung aus Eisessig erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Krystalle ergab:

C 78.64 pCt.

H 10.00 -

Aus der Eigenschaft der Verbindung, mit Basen Salze zu bilden, geht hervor, dass dieselbe eine Säure und aus den Analysen der Salze und der Säure selbst, dass dieselbe Abiëtinsäure ist. Für $C_{44}H_{64}O_5$ berechnet sich C 78.57 pCt. und H 9.52 pCt.

Hr. Dr. Wulf hatte die Güte, die Krystalle zu messen und sagt über dieselben Folgendes: „Die Abiëtinsäure krystallisirt in triklinen Formen, die von vier Flächenpaaren, a, b, c, d , eingeschlossen werden. Durch Vorwalten von a , welche zugleich die Ebene einer deutlichen Spaltbarkeit ist, erscheinen die Krystalle tafelförmig. Die wichtigsten Winkel sind:

$$a : b = 133^\circ$$

$$b : c = 94^\circ$$

$$a : d = 111^\circ 30''$$

$$b : d = 138^\circ$$

$$c : d = 114^\circ$$

Fig. I. Ansicht eines Abiëtinsäurekrystalls von der breiten Seite,

Fig. II. Vonderschmalen Seite, und

Fig. III. Querschnitt.

Fig. I.

Fig. II.

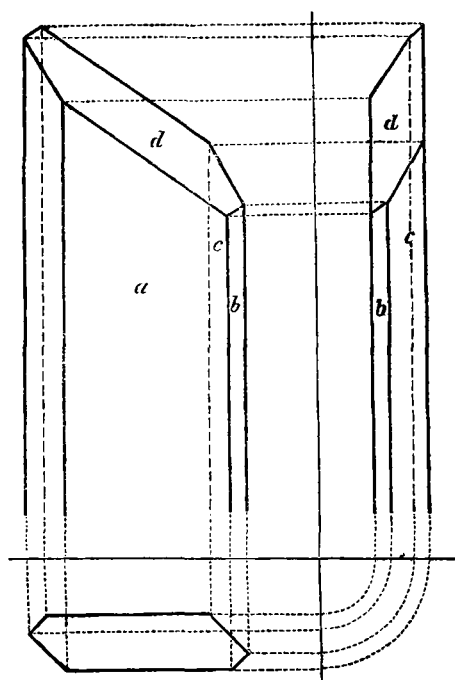


Fig. III.

Den Schmelzpunkt der Abiëtinsäure fand ich in Uebereinstimmung mit Maly bei 165° C. Die Abiëtinsäure schmilzt zu einem farblosen, durchsichtigen Harze, welches auch nach monatelangem Stehen nicht wieder krystallisirt.

Bei längerem Erhitzen auf 120° C. an der Luft färbt sich die Säure gelb, und scheint dann Wasser zu verlieren. In einem bei 120° C. etwa 24 Stunden lang getrockneten Präparat fand ich durch die Elementaranalyse:

	I.	II.
C	79.26	79.46 pCt.
H	9.39	9.60 - .

Ueber Schwefelsäure aufbewahrt, bleibt sie dagegen völlig unverändert.

Ebenso unverändert bleibt sie bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie löst sich in grossen Mengen darin auf, einen dicken Syrup damit bildend. Nach etwa zwei Monaten indessen begann dieser Syrup Krystalle abzusetzen, und hatte sich nach wenigen Tagen in eine Krystallmasse verwandelt, die mit einer dünnen Flüssigkeit durchtränkt war. Die durch Abpressen von der Flüssigkeit befreiten Krystalle hatten genau den Schmelzpunkt der reinen Säure.

Das Calciumsalz, erhalten durch Ausfällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung enthält:

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.60	5.633 pCt.

Dasselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und scheidet sich scheinbar krystallinisch aus dieser Lösung beim Verdunsten des Alkohols wieder ab. Allein, wenn man die über den vermeintlichen Krystallen stehende Lösung abgiesst, so findet sich, dass dieselben aus einer durchscheinenden Gallerte bestehen, die beim Trocknen zu einem weissen Pulver zerfällt.

Wenn man die rohe Harzseifenlösung, sowie man sie durch Waschen des rohen Harzöls erhält, mit Chlorcalciumlösung ausfällt, und dann mit Aether schüttelt, so geht die gebildete Calciumverbindung vollständig in den Aether über, eine klare Lösung bildend. Aber schon nach einigen Minuten hat sich diese Lösung in eine Gallerte verwandelt, aus der man durch Auswaschen mit Aether ziemlich reines abiëtinsaures Calcium erhalten kann.

Auch die auf dieselbe Art erhaltene Bariumverbindung lässt sich mit Aether ausschütteln. Aus dieser Lösung scheidet sich jedoch kein festes Bariumsalz ab, sondern dieselbe lässt sich zu einem klarbleibenden Syrup eindampfen. Die reinen Salze der Abiëtinsäure quellen wohl in Aether auf, sind jedoch darin so gut wie unlöslich.

Durch Schütteln der durch Extrahiren der trocknen, rohen Harzseife mit Aether erhaltenen, ätherischen Lösung mit Wasser wird derselben abiëtinsaures Natron und die Natriumverbindung einer nicht

krystallisirbaren Säure, deren Untersuchung mich noch beschäftigt, in sehr unreinem Zustande entzogen, während die nur noch schwach gefärbte, ätherische Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers eine grosse Menge Harzöl hinterlässt. Und dieses Oel scheint die Lösung der abiëtinsauren Salze in Aether zu bewirken.

Wenn man nämlich die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene, wässrige Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt, so färbt sich dieser wohl noch, allein es finden sich keine Natriumverbindungen mehr in demselben.

A. Livache (Compt. rendus, 1878, Bd. 87, S. 249) hat beobachtet, dass die gewöhnlichen sowohl, wie auch die Harzseifen, bei Gegenwart von Stoffen, die zugleich in Seife und in Petroleum sich lösen, ein grosses Lösungsvermögen für Petroleum besitzen.

Dieses Lösungsvermögen ist der Harzseife in hohem Masse auch für Harzöl eigen. Die rohe aus dem Harzöl erhaltene Harzseifenlauge enthält grosse Mengen von Harzöl gelöst. Wird die Lauge zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein Theil des Oels ab, der Rest aber geht beim Aussalzen der Seife mit in diese über, und kann derselben, erst wenn sie völlig trocken ist, durch Aether entzogen werden.

Karlsruhe, April 1880.

237. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer im letzten Heft dieser Berichte XIII, 711 enthaltenen Notiz: „Ueber das vierte Mononitrophenol“ ersehe ich, dass Hr. Fittica seine frühere Behauptung über die Existenz von mehr als drei Mononitrobenzoësäuren noch immer aufrecht erhalten wissen will. Ich hatte geglaubt, dass das nicht mehr der Fall sei, sondern dass sich Hr. Fittica auch selbst von der Unhaltbarkeit seiner Hypothese überzeugt habe. Und in dieser Voraussetzung habe ich bis jetzt die Veröffentlichung einer Untersuchung unterlassen, welche ich vor beinahe zwei Jahren in Folge von Fittica's letzter Mittheilung in diesen Berichten XI, 1207, in Gemeinschaft mit Hrn. Bätke ausgeführt habe. So fest ich schon damals, auf Grund meiner eigenen beim Verarbeiten von mindestens 50 kg Benzoësäure gemachten Erfahrungen überzeugt war, dass beim Nitriren dieser Säure nach den gewöhnlichen Methoden ausser den drei bekannten Mononitrosäuren kein weiteres Isomeres entsteht, so schien es mir immerhin nicht unmöglich, dass bei der von Hrn. Fittica ausgeführten Einwirkung von Salpetersäureäther und Schwefelsäure neue Isomere, die