

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 16.

19. April 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräbchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Strasbourg i. E.**, Giefhäusgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 23. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

F. Koritschoner: Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure 641.
F. Flury: Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1906 (Schluß) 646.
M. Stoecker: Die Methode von Bertbier zur Bestimmung des Heizwertes und die Hypothese von Welter 658.
A. Kleine: Gasentwicklungsapparat 655.
C. G. Schwalbe: Zur Darstellung der Thioglykolsäure 656.

Referate:

Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 656.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Außenhandel Österreich-Ungarns in Waren der chemischen Industrie vom März bis inkl. Dezember 1906 675; — Niederlande: Zollbehandlung von Arzneimitteln; — Amsterdam; — Rom 678; — Sizilien; — Metz; — Freiberg i. S.; — Handelsnotizen 679; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: American Electrochemical Society 680; — Iron and Steel Institute; — Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie; — Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker; — Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 681; — Patentlisten 682.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover und Sachsen-Anhalt: III. Kalitag; — Hamburger Bezirksverein: Dr. Doermer: „Die Reform des naturwissenschaftlichen Unterrichts mit besonderer Berücksichtigung der Chemie“ 655.
Tagesordnung für die geschäftliche Sitzung der Hauptversammlung zu Danzig 686;
Prof. Dr. Lepsius: Erklärung 688.

Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure.

Von Dr. FRANZ KORITSCHONER.

Mitteilung aus dem chem. Institut der K. Universität
Münster i. W.

Abteilung: Prof. Dr. Kassner.

Obwohl der Hauptbestandteil des Kolophoniums, die Abietinsäure, im Laufe der letzten Jahre öfters Gegenstand eingehender Studien war, gelang es noch immer nicht, die entsprechende Harmonie betreffs der Aufstellung ihrer empirischen Formel zu erzielen und mehrere sichere Anhaltspunkte für ihren Säurecharakter zu gewinnen. Seit der Veröffentlichung der Arbeiten Machs¹⁾ wurde die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als richtig angenommen, bis Fahrion²⁾ auf Grund seiner äußerst interessanten Forschungen die Machsche Formel verwarf und mit Entschiedenheit für die Richtigkeit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ plaidierte. Fahrion war es auch, der den Carbonsäurecharakter dieses Stoffes hervorhob und dadurch eine seinerzeit von Tschirch offen gelassene Frage beantwortete;

letzterer hat sich nun³⁾ auch für die Annahme einer Carboxylgruppe entschieden.

Es würde zu weit führen, wenn hier alle in letzter Zeit ausgeführten Arbeiten und aufgestellten Hypothesen zur Besprechung gelangen sollten, und ich will mich begnügen, nur die gerade in Betracht kommenden Ansichten in kurzen Zügen zu streifen. Außer Fahrion beschäftigten sich noch mit der Untersuchung der Abietinsäure in den letzten Jahren: Tschirch, Studer, Easterfield und Bagley, Endemann, Levy sowie Klason und Köhler. Tschirch nahm früher für die Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ an, doch auf Grund neuerer Untersuchungen⁴⁾ betrachtet er es als nicht ausgeschlossen, daß zwischen Abietinsäure und Pimarsäure, welche letzterer die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt, eine Isomerie bestände; diese Auffassung bedeutet jedenfalls schon eine Konzession an die Vertreter der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Studer⁵⁾ akzeptierte für seine α -, β - und γ -Säure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$. Auch Easterfield und Bagley⁶⁾ hielten an der Machschen Formel

¹⁾ Monatshefte f. Chemie **14**, 186 (1893); **15**, 627 (1894).

²⁾ Diese Z. **14**, Heft 48 u. 49 (1901).

³⁾ Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.

⁴⁾ Ar. d. Pharmacie **241**, 588 (1903).

⁵⁾ Ar. d. Pharmacie **241**, 495 (1903).

⁶⁾ J. Chem. Soc. **85**, 1238 (1904).

fest, doch gab Easterfield (briefliche Mitteilung) zu, daß ev. auch $C_{20}H_{30}O_2$ der richtige Formel- ausdruck für die Abietinsäure sein könnte. Endemann⁷⁾, dessen Untersuchungen sich hauptsächlich auf die Konstitution der Abietinsäure erstreckten, nahm ebenfalls $C_{19}H_{28}O_2$ an, während Levy⁸⁾ sowie Klason und Köhler⁹⁾ die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ akzeptierten. Auch ich habe bereits in einer früheren Arbeit¹⁰⁾ die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ auf Grund der Titrationsbefunde und der Salzbildungen angenommen, wenn auch die Resultate der Elementaranalyse nicht unbedingt zur Annahme dieser Formel Veranlassung gaben, doch dürfte damals das Untersuchungsmaterial etwas oxydiert gewesen sein und bei der Elementaranalyse Resultate ergeben haben, die für keine der in Betracht kommenden Formeln genau paßten¹¹⁾.

Die divergierenden Auffassungen in der Abietinsäurefrage bildeten für mich nun wieder einen Anlaß, der Sache näher zu treten, und ich nahm neuerdings die Versuche auf. Als Untersuchungsobjekte dienten mir zwei Sorten der Abietinsäure. Die eine, A, stellte ich mir nach dem Mallyschen¹²⁾ Verfahren dar (Schmelzpunkt 153–154°), während mir die zweite, B, in liebenswürdigster Weise von Herrn Dr. P. Levy in Aachen für meine Versuche überlassen wurde; diese Säure, welche nach dem von Easterfield und Bagley, sowie von Levy geübten Verfahren dargestellt war, zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 179°.

Bevor ich an die eigentliche Untersuchung schritt, unterwarf ich das Ausgangsmaterial der Elementaranalyse und bestimmte die Säurezahlen desselben.

Elementaranalyse.

Säure A.

	H ₂ O	CO ₂
0,2043 g Substanz ergab	0,1778	0,5929
0,2146 g „	0,1874	0,6244

Säure B.

	H ₂ O	CO ₂
0,3105 g Substanz ergab	0,2724	0,9055
0,2331 g „	0,2050	0,6786

Gefunden:

für Säure A		für Säure B	
1	2	1	2
C = 79,14	79,35	79,53	79,39
H = 9,66	9,70	9,74	9,77
$C_{19}H_{28}O_2$ verlangen $C_{20}H_{30}O_2$			
C = 79,16		79,47	
H = 9,73		9,93	

Wenn auch diese Zahlen wieder keine positiven Schlüsse bezüglich der empirischen Formel der

Abietinsäure ziehen lassen, so ergab die Titration jedoch einen Befund, der sehr zugunsten der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ausfiel. Die Titrationsen wurden mit carbonatfreier $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ausgeführt, die ich mir nach der Küsterschen¹³⁾ Vorschrift herstellte.

Die mit dieser Lauge ausgeführten Versuche ergaben folgendes. Indicator: $\frac{1}{2}$ Phenolphthalein.

- 0,6546 g Säure A gelöst in 50 ccm Äthylalkohol verbrauchte 21,50 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 7,54% Na.
 - 0,5640 g Säure B gelöst in 50 ccm Äthylalkohol verbrauchte 18,60 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 7,58% Na.
- $C_{19}H_{28}O_2$ verlangt zur Bildung eines Mononatriumsalzes 7,98% Na,
 $C_{20}H_{30}O_2$ verlangt zur Bildung eines Mononatriumsalzes 7,61% Na.

Um nun aber auch andere Belege für die Richtigkeit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu haben, wählte ich den physikalisch-chemischen Weg und bediente mich dabei der Methode der Leitfähigkeitsmessung¹⁴⁾, die neuerdings von Römer¹⁵⁾ bei einer großen Anzahl von hydroxylhaltigen aromatischen Verbindungen mit Erfolg angewendet worden ist. Es handelte sich mir hier hauptsächlich um die Beantwortung folgender Fragen:

- Kommt der Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ zu?
- Ist der in der Abietinsäure enthaltene Sauerstoff in Form von zwei Hydroxylen oder einem Carboxyl vorhanden?

Bei der nun in Anwendung gekommenen Methode war mein Augenmerk darauf gerichtet, nach einer schrittweisen Neutralisation die Leitfähigkeit der Lösung festzustellen. Als Titrationsflüssigkeit verwendete ich die nach der früher angegebenen Methode erhaltene $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem luftdicht verschlossenen Leitfähigkeitsgefäß mit Rührwerk und einer Vorrichtung zum Hineintitrieren der Lauge, die sich in einem Thermostaten befanden. Die Temperatur wurde konstant auf 25° gehalten. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Wechselstrommethode von Kohlrausch¹⁶⁾ vorgenommen. Die Methode hängt mit dem bereits lange bekannten Befunde zusammen, daß die H- und OH-Ionen alle anderen Ionen an Wanderungsgeschwindigkeit übertreffen. Bei dem Neutralisationsvorgang muß infolgedessen, wenn es sich um stärkere Säuren handelt, die Leitfähigkeit bis zu einem bestimmten Punkte fallen, weil sich die schnell wandernden Hydroxylionen der Lauge mit den ebenfalls schnell wandernden Wasserstoffionen der freien Säure zu nicht oder wenig dissoziiertem Wasser verbinden, während die Ionen des Neutralsalzes eine bedeutend geringere Wanderungsgeschwindigkeit zeigen. Ist nun der Neutralpunkt erreicht, so treten bei weiterem Zusatz von Lauge freie Hydroxylionen auf, und die Leitfähigkeit muß infolgedessen wieder ansteigen. Das Minimum der Leitfähigkeit läßt den Neutralpunkt ziemlich scharf erkennen.

¹³⁾ Z. anorg. Chem. **41**, 474 (1904).

¹⁴⁾ Wegen Literatur vgl. auch Thiel, Schumacher und Roemer, Berl. Berichte **38**, 3860 (1905).

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁷⁾ Am. Chem. J. **33**, 523 (1905).

⁸⁾ Diese Z. **18**, 44 (1905).

⁹⁾ J. prakt. Chem. **73**, 337 (1906).

¹⁰⁾ Ar. d. Pharmacie **240**, 568 (1902).

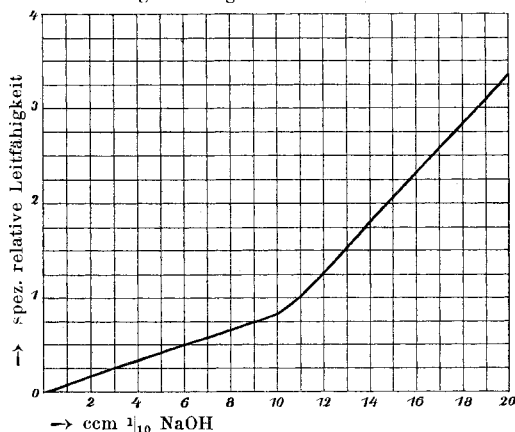
¹¹⁾ Nach Fertigstellung meiner Arbeit erschien eine Abhandlung von Vesterberg (Berl. Berichte **40**, 120 [1907]), in welcher der Verfasser ebenfalls für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ eintritt.

¹²⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Wien **44**, 121 (1861).

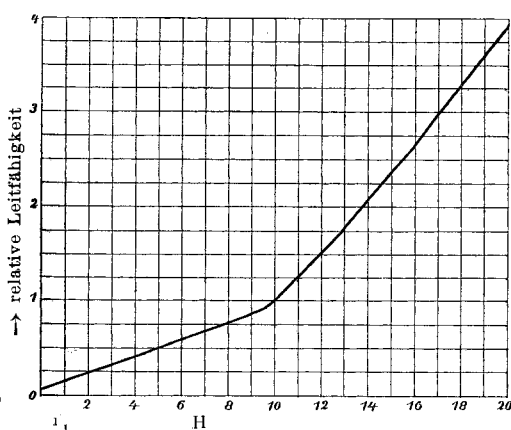
Handelt es sich dagegen um schwache Säuren, so kann die Leitfähigkeit des nun gebildeten Neutralsalzes nicht mehr vernachlässigt werden, da die Wasserstoffionen der Säure jetzt nur in kleiner Konzentration vorhanden sind. Die Ionen des Neutralsalzes kommen daher bei dem Neutralisationsvorgang schon in Betracht, und die Leitfähigkeit wird vom Anfang an regelmäßig steigen. Eine Richtungsänderung der Kurve in aufsteigendem Sinn, d. h. ein rascheres Ansteigen der Leitfähigkeit, wird erst an jenem Punkt eintreten, an dem der Neutral-

punkt erreicht ist, also an jener Stelle, an welcher freie OH-Ionen der Lauge vorhanden sind (Knickpunkt). Bei der Abietinsäure, die dem Typus einer schwachen Säure entspricht, sollten dementsprechend voraussichtlich die Leitfähigkeitswerte bei schrittweiser Neutralisation steigen. Die in Tafel I und II ausgeführten Kurven, die auf Grund der gefundenen Werte gezeichnet wurden, bestätigten diese Voraussetzung vollkommen. Um nun einen Beweis für die Richtigkeit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu liefern, stellte ich zwei Versuche an:

Vergrößerung siehe Tafel III.



I. A. Säure Smp. 153–154°
M = 0,302 gr $C_{20}H_{30}O_2$.



II. B. Säure Smp. 179°
M = 0,288 gr $C_{19}H_{28}O_2$.

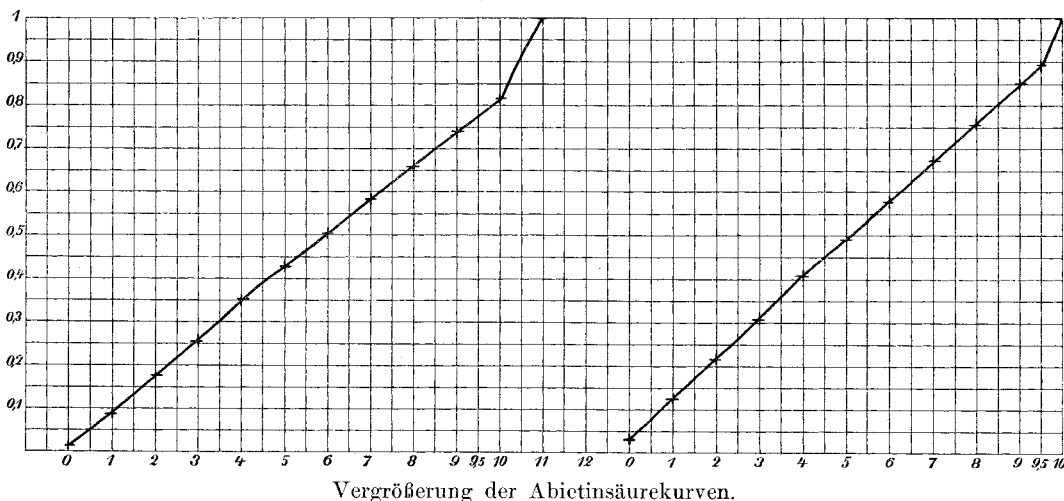
Versuch 1. Abgewogene Menge 1 Millimol 0,302 g [Tafel I].

Versuch 2. Abgewogene Menge 1 Millimol 0,288 g [Tafel II],

wurden der schrittweisen Leitfähigkeitsbestimmung

unterzogen. Beim ersten Versuch nahm ich das Molekulargewicht für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$, beim zweiten dagegen das Molekulargewicht für die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als Ausgangspunkt.

Bei Anwendung eines Millimols 0,302 g der



Ia.
Millimol 0,302.

IIa.
Millimol 0,288.

Säure $C_{20}H_{30}O_2$ trat der Knickpunkt scharf bei 10 ccm zugefügter $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ein, dagegen zeigte sich aber der Knickpunkt der Säure $C_{19}H_{28}O_2$, deren Millimol mit 0,288 g angenommen wurde, nicht bei 10, sondern bei 9,5 ccm zugefügter $\frac{1}{10}$ -n. NaOH

(siehe Tafel Ia und IIa, Vergrößerung von I und II). Da aber bei einbasischen Säuren erst 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH einem Millimol entsprechen, so hätte der Knickpunkt, falls die M a c h s e Formel $C_{19}H_{28}O_2$ richtig wäre, erst nach Verbrauch von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.

NaOH eintreten dürfen. Aus diesen Differenzen können wir aber auf das tatsächliche Molekulargewicht, bzw. auf die richtige Formel nach folgender Proportion schließen:

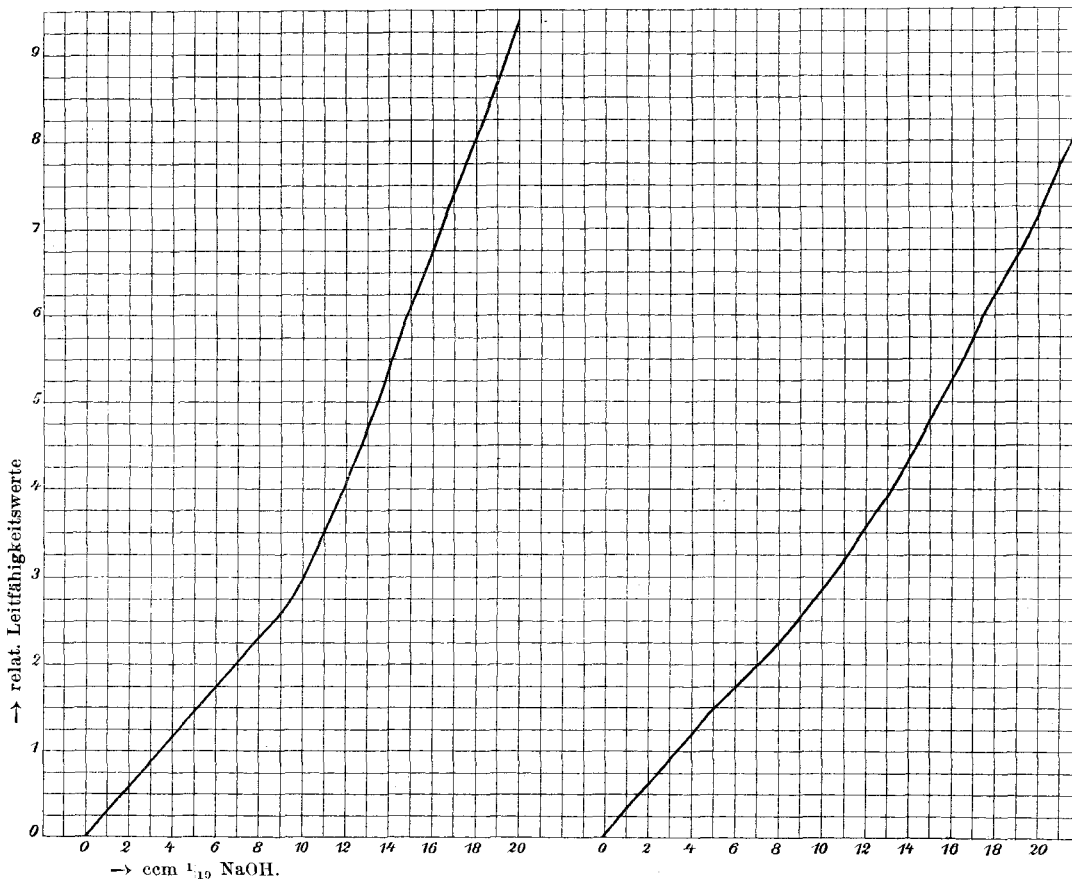
$$288 : 9,5 = x : 10 \quad x = 303.$$

Das auf diesem Wege gefundene Molekulargewicht 303, das nur um $\frac{1}{3}\%$ von der theoretischen Zahl ($C_{20}H_{30}O_2 = 302$) abweicht, bedeutet ein Ergebnis, das als ganz vortrefflich zu bezeichnen ist.

Dadurch ist nun zweifellos bewiesen, daß der

Abietinsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt; die Machsche Formel ist infolgedessen als falsch zurückzuweisen.

Aus den äußerst scharfen Knickpunkten der Kurven kann man aber auch mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer Carboxylgruppe schließen, und es wird nun hier von mir auf anderem Wege der Befund von Fahrion, Easterfield und Bagley, Endemann und Levy bestätigt, dagegen gegen die Vermutung Studers, der



III. Brenzkatechin 0,110.
 $C_6H_4(OH)_2$.

IV. Resorcin 0,110.
 $C_6H_4(OH)_2$.

Hydroxylgruppen anzunehmen geneigt ist, Stellung genommen.

Alle hydroxylhaltigen, aromatischen Stoffe können infolge von Hydrolyse nur einen viel weniger deutlichen, manchmal kaum hervortretenden Knick geben. Um nun tatsächlich zu zeigen, daß die Carboxylgruppe sich gegenüber dem aromatischen Hydroxyl durch wesentlich stärker saure Eigenschaften auszeichnet, und weiter nachzuweisen, daß man, sobald es sich, wie bei der Abietinsäure, um die Wahl zwischen einer Carboxylgruppe oder zwei Hydroxylgruppen handelt, aus dem Auftreten eines deutlichen Knicks in der Leitfähigkeitskurve bei der Neutralisation wieder auf eine Carbonsäure Rückschlüsse ziehen kann, habe ich an einigen Benzol- und Naphthalinderivaten analoge Untersuchungen angestellt. Die für diese Versuche passenden Vergleichsobjekte des Phenanthrens waren

leider nicht zu erhalten, weshalb ich auf die Einbeziehung derselben in den Kreis meiner Untersuchungen verzichten mußte.

Als Untersuchungsobjekte wurden herangezogen:

A. Benzolderivate.

- | | | |
|--------------------|----------------|-------------------|
| III. Brenzkatechin | F. 104° | } zwei OH-Gruppen |
| IV. Resorcin | F. 119° | |
| V. Benzoesäure | F. 121° | |

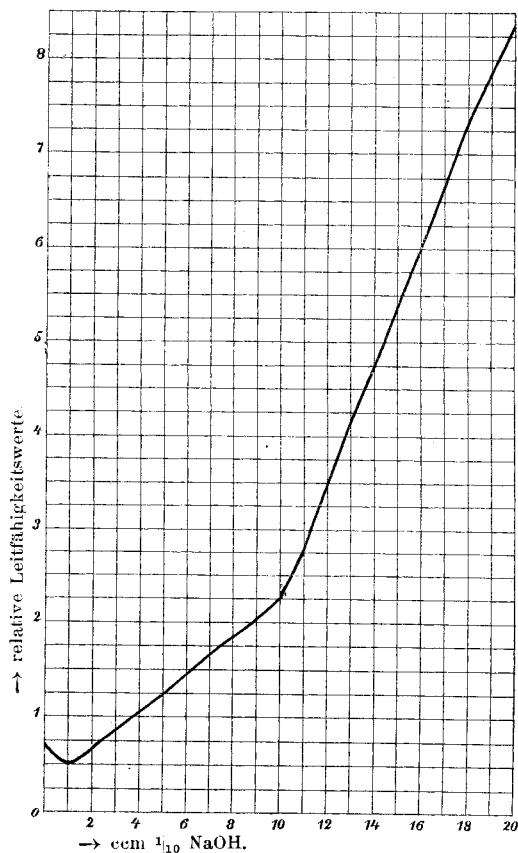
B. Naphthalinderivate.

- | | | |
|------------------------------|----------------|---------------------|
| VI. 1,7-Dioxynaphthalin | F. 178° | } eine COOH-Gruppe. |
| VII. α -Naphthoesäure | F. 160° | |
| VIII. β -Naphthoesäure | F. 185° | |

(Siehe die entsprechenden Kurven.)

Die Betrachtung der besonders anschaulichen graphischen Darstellung ergibt folgendes:

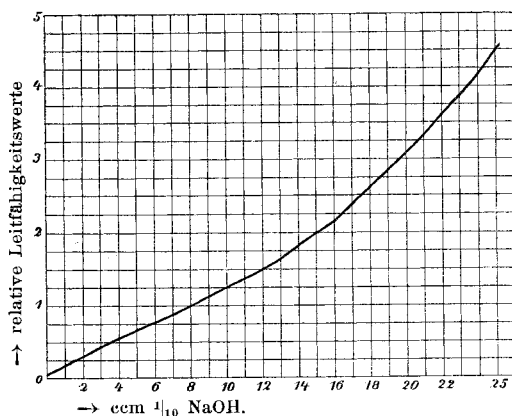
Eine Carboxylgruppe (Benzoesäure und Naphthoesäuren) gibt sich durch einen sehr charakteristischen Knick in der Leitfähigkeitskurve zu er-



V. Benzoesäure C_6H_5COOH 0,122.

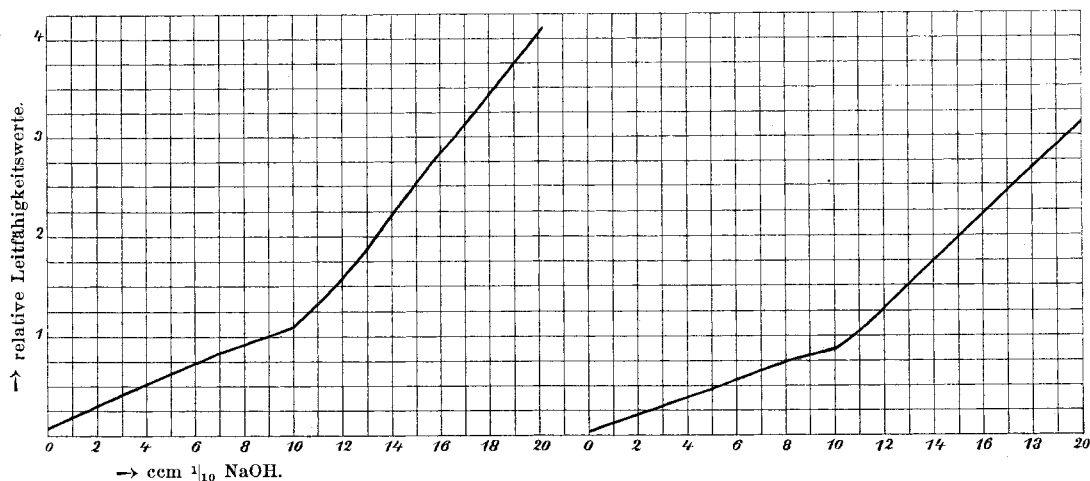
kennen. Wenn die sauren Eigenschaften einer aromatischen Verbindung auf dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen (Brenzcatechin, Resorcin, Dioxynaphthalin) beruhen, so fehlt in der Leitfähigkeitskurve ein scharfer Knick, und an seine Stelle tritt eine Rundung, die von ganz allmählichen Übergängen bedingt wird. Die Ursache für dieses verschiedene Verhalten ist die sehr ungleiche Stärke des Carboxyls und Hydroxyls als Säurerest. Salze der relativ starken Carbonsäuren sind echte Neutralsalze; daher erfolgt das Auftreten der überschüssigen Lauge plötzlich (Knick in der Kurve). Pheno-

naphthalin) beruhen, so fehlt in der Leitfähigkeitskurve ein scharfer Knick, und an seine Stelle tritt eine Rundung, die von ganz allmählichen Übergängen bedingt wird. Die Ursache für dieses verschiedene Verhalten ist die sehr ungleiche Stärke des Carboxyls und Hydroxyls als Säurerest. Salze der relativ starken Carbonsäuren sind echte Neutralsalze; daher erfolgt das Auftreten der überschüssigen Lauge plötzlich (Knick in der Kurve). Pheno-

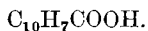


VI. 0,160. Dioxynaphthalin. $C_{10}H_6(OH)_2$.

late dagegen, als Salze sehr schwacher Säuren, reagieren infolge von Hydrolyse an sich schon alkalisch; daher tritt die alkalische Reaktion schon vor dem theoretischen Neutralpunkt auf und nimmt über diesen hinweg ganz allmählich zu. (Allmählicher Übergang — Rundung in der Kurve.) Nach der Gestalt der Leitfähigkeitskurve bei der Neutralisation der Abietinsäure ist die letztere zweifellos eine Carbonsäure. Als Resultat meiner Untersuchungen ergibt sich nun, daß die Abietinsäure unbedingt als Carbonsäure mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ anzusehen ist.



VII. α -Naphthoesäure 0,172.



VIII. β -Naphthoesäure 0,172.