

drei Wochen Silber in das Gewebe übergegangen war; auch waren in einem Fall die Kupferverunreinigungen eines Silberdrahtes im Gewebe nachweisbar.

Was hier zur Untersuchung von accidentellen Metallablagerungen im Gewebe dargelegt ist, gilt natürlich auch für die Probleme der absichtlichen Zuführung von Metallen zum Körper, die **Metalltherapie** der verschiedensten Krankheiten. Hier ergibt sich ein besonders erfolgversprechendes Arbeitsgebiet für die spektralanalytische Methode. Wir haben bereits früher berichtet über Untersuchungen an mit Goldpräparaten behandelten Lungentuberkulosen und über die Verteilung des Goldes in solchen Fällen im Körper (13). Neue Untersuchungen darüber sind gemeinsam mit **Schröder-Schömborg** und **Siegmund-Stuttgart** im Gang.

Zum Schluß sei noch einer Sonderanwendungsmöglichkeit unserer Methode gedacht, der sogenannten **Elektropathologie**. Hierunter versteht man das Krankheitsgebiet, das die Schädigungen durch den Blitz und den elektrischen Strom umfaßt. Insbesondere bei den Hochspannungs-, aber auch den gewöhnlichen Lichtstromverletzungen kommt es nicht selten zu eigentümlichen Verfärbungen der Haut, die auf Metallisationen des Gewebes beruhen. So ist es uns beispielsweise gelungen, bei einem tödlichen Unglücksfall durch Elektrisieren mit einer Messinglampe, die Kurzschluß hatte, sowohl an dem Hemd als an der Haut Cu und Zn aus dem Fuß der Lampe spektrographisch einwandfrei nachzuweisen. Es ist nun häufig notwendig, bei solchen Unfällen, die sich ohne Zeugen abgespielt haben, festzustellen, wie der Unfall wohl vor sich gegangen ist und

auf welche Weise der Stromdurchtritt durch den Körper erfolgte. Bei ausgedehnten Hautverbrennungen ist es durchaus nicht einfach, die Stromdurchtrittsstelle zu erkennen. In einem solchen Fall gelang es, ohne weiteres den Ort des Stromdurchtritts zu bestimmen, als eine Reihe verdächtiger Hautstellen spektral analysiert wurde. Nur in zwei Hautstückchen ließen sich relativ große Mengen von Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink, eine Spur Nickel und Silber nachweisen, so daß diese zwei bestimmten Stellen durch ihren hohen Metallgehalt als Durchtrittsstelle erkannt wurden. Gerade für die Aufklärung von solchen Metallisationsvorgängen ist also die spektralanalytische Methode in besonders hohem Maße geeignet.

#### Literatur.

1. W. Gerlach, Z. anorg. allg. Chem. 142, 389 [1925].
2. E. Schweitzer, ebenda 164, 127 [1927]. O. Feußner, Z. techn. Physik 8, 573 [1932].
3. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Verlag L. Voß, Leipzig, 1. Teil 1930.
4. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Z. anorg. allg. Chem. 195, 255 [1931].
5. W. Gerlach u. W. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Verlag L. Voß, Leipzig, 2. Teil 1933.
6. K. Ruthardt, Metallwirtschaft 1934.
7. W. Gerlach u. K. Ruthardt, Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 292, 52 [1934].
8. L. Jost, Diss. Med. Fak. Basel 1933.
9. W. Gerlach u. W. Gerlach, D. Zahn-Mund-Kieferheilkunde 1, 117 [1934].
10. W. Gerlach u. W. Rohrschneider, Klin. Wschr. 13, 48 [1934].
11. B. Fleischer u. W. Gerlach, ebenda 13, 255 [1934].
12. W. Gerlach, ebenda 13, 797 [1934].
13. C. Henschen u. W. Gerlach, Zbl. f. Chir. 61, 828 [1934].
14. W. Gerlach, K. Ruthardt u. L. Prüsener, Ziegler's Beitr. pathol. Anat. 91 [1932]. [A. 129.]

## Über Pyro- und Hydroabietinsäuren.

Von Dr. ARTUR GRETH, Wiesbaden.

(Eingeg. 29. Mai 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Köln am 24. Mai 1934.

### I. Pyroabietinsäuren.

Die den Galipot bildenden natürlichen oder nativen Harzsäuren, die durch eine außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber der Einwirkung von Hitze und Säuren gekennzeichnet sind, wandeln sich bei der Kolophoniumgewinnung zu den sogenannten Kolophoniumsäuren um. Oft wird Kolophonium mit Unrecht gleich Abietinsäure gesetzt; Kolophonium kann je nach Herkunft der Harzexkrete und der Art der Balsamdestillation mehr oder weniger Abietinsäure enthalten. In der Hauptsache besteht es jedoch aus einer reichhaltigen Mischung der verschiedensten isomorphen Säuren, bei den nativen Harzsäuren beginnend, über die von **Dupont** angenommenen, jedoch noch nicht isolierten, intermediären Säuren, wie z. B. die Pimarabietinsäure oder Sapinabietinsäure, bis zur Abietinsäure führend. Bei intensiver Hitzeeinwirkung oder bei Einwirkung von Säuren werden die Kolophoniumsäuren — mit Ausnahme der bereits im Balsam vorhandenen, nicht isomerisierbaren Dextropimarsäure — zu Abietinsäure isomerisiert.

Lange Zeit betrachtete man die Abietinsäure als das letztmögliche Glied der Harzsäureisomerisierung. Obgleich schon **Bischoff** und **Nastvogel**<sup>1)</sup> durch zehnmaliges Destillieren von Kolophonium zu einer Pyroabietinsäure gelangt waren und auch bereits **Schulz**<sup>2)</sup> aus Harzöl eine mit der Dextropyroabietinsäure identische Säure isolierte, bei der er bemerkenswerte Unterschiede gegenüber seiner Abietinsäure feststellte, verdanken wir die klare Erkenntnis, daß Hitzeeinwirkung über das Stadium der gewöhnlichen Abietinsäure hinaus zu einer

neuen Säure führt, **Ruzicka** und **Meyer**<sup>3)</sup>, dann **Rouin**<sup>4)</sup> sowie **Dupont** und **Dubourg**<sup>5)</sup>. Die beiden letzteren haben die Pyroabietinsäure zuerst eingehender beschrieben. Eine Nachprüfung der Befunde dieser beiden Forscher führte **Fonrobert** und **Greth**<sup>6)</sup> zu der Feststellung, daß bei der bisher als einheitlich angesehenen Pyroabietinsäure ein Gemisch zweier Säuren, einer rechts- und einer linksdrehenden, vorliegt. (Dextropyroabietinsäure:  $F. = 156-158^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = +37,5^{\circ}$ . Lävopyroabietinsäure:  $F. = 194^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = -15^{\circ}$ ). In der Folge stellte dann **M. Fanica**<sup>7)</sup> im Gegensatz zu seiner ursprünglichen Vermutung fest, daß die Lävopyroabietinsäure, deren Existenz er nicht bezweifelt, nicht aus der Dextropimarsäure durch Isomerisierung entsteht. Bei der Pyrogenisierung von Abietinsäure, die er durch Säureisomerisierung aus Kolophonium über das Natriumsalz nach **Dupont** herstellte ( $F. = 171-172^{\circ}$ ;  $\alpha_l = -100^{\circ}$ ;  $\alpha_v = -115^{\circ}$ ), gelangte er zu einer Lävopyroabietinsäure ( $F. = 185-190^{\circ}$ ;  $\alpha_l = -52,8^{\circ}$ ;  $\alpha_v = -66,4^{\circ}$ ), vollständig verschieden von der Pyroabietinsäure von **Rouin**, **Dupont** und **Dubourg**, die sich von der Säure von **Fonrobert** und **Greth** jedoch im wesentlichen nur durch höhere Linksdrehung unterscheidet. **Fanica** nennt diese Säure  $\beta$ -Pyroabietinsäure, im Gegensatz zur Dextropyroabietinsäure, die er als  $\alpha$ -Säure bezeichnet. Dem aus französischem Kolophonium erhaltenen Pyroabietinsäuregemisch schreibt er folgende Zusammensetzung zu: 50% Lävo- und 50% Dextrosäure. Die Lävopyroabietinsäure von **Fonrobert** und **Greth** glaubt er als die Säure von **Klason** und **Köhler**<sup>8)</sup> und als die bei der Pyrogenisierung der Lävopimarsäure erhaltene Säure identifizieren zu können.

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 5, 338 [1922]; Chem. Ztrbl. 1922, III, 363.

<sup>4)</sup> Bull. Inst. Pin 1926, Nr. 27, S. 479.

<sup>5)</sup> Ebenda 1928, Nr. 51, S. 181.

<sup>6)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 93 [1929]

<sup>7)</sup> Bull. Inst. Pin 1933, Nr. 45, S. 183 f.

<sup>8)</sup> J. prakt. Chem. (2) 73, 337 [1906].

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1919 [1890].

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 41, 666 [1917].

Trotz eingehender Bearbeitung der Abietinsäurepyrogenisierung herrscht hinsichtlich der dabei entstehenden Säuren noch keine rechte Klarheit. Bei unseren weiteren Versuchen haben wir zunächst einmal die durch Säureisomerisierung aus Kolophonium gewonnene Abietinsäure durch längeres Erhitzen auf 230° und auf 250° pyrogenisiert. Der Verlauf war der gleiche wie bei unseren früheren Kolophonium-Pyrogenisierungsversuchen, und es entstand neben der Dextropyroabietinsäure auch die Lävopyroabietinsäure von *Fonrobert* und *Greth*; denn beim Umkristallisieren der durch Destillation erhaltenen rechtsdrehenden Pyroabietinsäure nahm die Drehung langsam ab, um schließlich nach links umzuschlagen; als Endprodukt wurde die Lävopyroabietinsäure mit  $F. = 192^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$  bis  $-14^\circ$  erhalten.

*Fanica* hat bei seinem Abietinsäure-Pyrogenisierungsversuch die durch Säureisomerisierung gewonnene Abietinsäure über das Natriumkomplexsalz gereinigt; wir haben diese Versuche zunächst einmal nachgearbeitet und die angegebene Temperatur von 230° genau eingehalten. Dabei entstand die von ihm beschriebene Lävopyroabietinsäure ( $F. = 189-190^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -62,5^\circ$ ). Bei einem weiteren Versuch mit derselben Abietinsäure ( $F. = 171^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -97^\circ$ ) gingen wir mit der Temperatur zeitweise auf 250–260°. Das nun resultierende Harz war im Gegensatz zum *Fanica*-Versuch nicht mehr springhart, sondern infolge relativ hohen Harzölgehaltes weich und stark klebrig. Die durch fraktionierte Destillation erhaltene Pyroabietinsäure war nun rechtsdrehend, und beim Umkristallisieren aus Sprit ergab sich daselbe Bild wie bei dem vorher erwähnten Versuch mit solcher Abietinsäure, die nicht über das Natriumsalz gereinigt war. Es erfolgte Ansteigen des Schmelzpunktes und Absinken der Rechtsdrehung. Mangels Substanz konnte nicht bis zur Lävopyroabietinsäure von *Fonrobert* und *Greth* umkristallisiert werden.

Zu erklären sind diese verschiedenen Ergebnisse durch die Verschiedenheit der Pyrogenisierungstemperatur. Bei 230° (*Fanica*) entsteht eine linksdrehende Säure, die aber noch nicht die letzte Stufe der Hitzeisomerisierung erreicht hat und entweder eine isomere Abietinsäure darstellt oder eine intermediäre Harzsäure, die hinsichtlich ihres Isomerisierungsgrades zwischen Abietinsäure und Pyroabietinsäuren liegt, ähnlich wie *Dupont* intermediäre Säuren bei der Isomerisierung der nativen Harzsäuren zu der Abietinsäure annimmt. Bei 250–260°, also an der Grenze der Stabilität des Harzsäuremoleküls, bilden sich die Dextropyroabietinsäure von *Dupont* und die Lävopyroabietinsäure von *Fonrobert* und *Greth*. Dafür spricht auch die Isolierung von rechtsdrehender Pyroabietinsäure aus Harzölen einmal von *Schultz* und dann von *Dupont*.

*Fanica* hat unter anderem die Pyroabietinsäure von *Dupont* und *Dubourg* auch sulfuriert und dabei ein wasserlösliches Sulfurierungsprodukt erhalten. Bei der Nacharbeitung konnten wir diese Feststellung bestätigen und haben darüber hinaus gefunden, daß Abietinsäure, auf die gleiche Art und Weise mit Schwefelsäure behandelt, kein wasserlösliches Sulfurierungsprodukt liefert. Auch hierin unterscheiden sich, wie in so vielem, Abietinsäure und Pyroabietinsäure.

## II. Hydroabietinsäuren.

In seinem Buche „Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten“ bringt *Aschan* in einer neu aufgestellten Klassifikation der Coniferenharzsäuren die Abietinsäuren in der Reihe der Kolophonsäuren unter, während er die mittels Mineralsäuren isomerisierten Harzsäuren Sylbinsäuren nennt. Heute wird sich jedoch

der Harzchemiker im wesentlichen auf den Boden der Feststellungen von *G. Dupont* und seiner Mitarbeiter stellen und die aus Kolophonium durch saure Isomerisation und durch Hitzeisomerisation gewonnenen Säuren, die sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten als gleich erweisen, als sauer- bzw. hitzeisomerisierte oder letztere als destillierte Abietinsäuren bezeichnen.

Bei den vielen Arbeiten, die der Konstitutionsaufklärung der Harzsäuren und insbesondere der Abietinsäure gewidmet sind, wurde die Wasserstoffanlagerung zur Feststellung der Doppelbindungen frühzeitig herangezogen. *Tschugaeff* und *Tearu*<sup>9)</sup> unterwarfen bereits 1913 die *Vesterbergsche* Dextropimarsäure der Hydrierung nach *Fokin-Willstätter* und stellten für diese Säure unter gewissem Vorbehalt eine Doppelbindung fest. *Johansson*<sup>10)</sup> erhielt aus seiner mittels überhitztem Wasserdampf aus amerikanischem Kolophonium hergestellten Abietinsäure eine Dihydroabietinsäure ( $F. = 173-178^\circ$ ), und ebenso gelangte *Virtanen*<sup>11)</sup>, von der Pinabietinsäure ausgehend, zu einer Dihydrosäure mit  $F. = 170-175^\circ$ . *Ruzicka* und *Meyer*<sup>12)</sup> führten zuerst die Hydrierung einer aus amerikanischem Kolophonium durch Vakuumdestillation erhaltenen Abietinsäure zur Tetrahydrostufe durch ( $F. = 167-169^\circ$ ) und ebenso die Hydrierung einer durch Pyrogenisierung erhaltenen Säure zu einer Tetrahydrosäure mit  $F. = 116-118^\circ$ ; alle isomeren Abietinsäuren lassen sich katalytisch zu Tetrahydrosäuren reduzieren. *Ruzicka* und Mitarbeiter<sup>13)</sup> sowie *Paul Levy*<sup>14)</sup> beschäftigten sich dann mit der Hydrierung der Dextropimarsäure, und *F. Vocke*<sup>15)</sup> hydrierte Abietinsäure und Sapinsäure zu Tetrahydroverbindungen.

Daß die Hydrierung der Harzsäuren nicht nur den reinen Wissenschaftler interessiert, sondern auch den Harzchemiker der Praxis, beweist eine Reihe von in- und ausländischen Patenten und Anmeldungen, welche die Hydrierung von Kolophonium und Harzsäurederivaten betreffen. *Tjutjuñikow* und *Perstnev*<sup>16)</sup> befaßten sich ebenfalls mit der Hydrierung von Kolophonium und Harzsäuren, und zwar im Zusammenhang mit der Verwendung von Kolophonium in der Seifenfabrikation; bei der Hydrierung der Abietinsäure gelangten sie nur zur Dihydroabietinsäure. Daß Kolophonium sich nicht hydrieren ließ, erklären sie durch die Annahme, daß die im Kolophonium enthaltenen Harzsäuren keine Doppelbindung, sondern eine Brückenbindung enthalten. Unter dem Einfluß von Säuren oder bei der Destillation im Vakuum soll Umwandlung der Brückenbindung zu einer Doppelbindung stattfinden und die Harzsäure dadurch hydrierfähig werden. Die Hydrierversuche der Russen an Kolophonium ohne und mit Zusatz von Salzsäure sprechen für diese Annahme. Soweit die Hydrierungen gelangen, führten sie nur zur Dihydrostufe. Auch *Aschan*<sup>17)</sup> erhielt bei seinen Hydrierversuchen an vakuumdestillierten oder mittels gespanntem Dampf gewonnenen Säuren nur Dihydrosäuren.

Da die Veröffentlichungen über die Hydrierung von Harzsäuren ein wenig übereinstimmendes Bild ergeben, wurden von uns systematische Hydrierversuche an den verschiedensten Harzsäuren durchgeführt, wobei als Katalysator fast ausschließlich Platinmohr zur Verwendung kam. Die Versuche mit einer Abietinsäure, durch Vakuumdestillation aus portugiesischem Harz gewonnen und aus Sprit umkristallisiert ( $F. = 168^\circ$ ), bei denen verschiedene Faktoren, wie Hydriermedium und Temperatur, geändert wurden, führte zunächst zur Dihydrostufe. Wurden jedoch die Hydrierbedingungen möglichst günstig gestaltet, konnte unschwer die

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1769 [1913].

<sup>10)</sup> Chem. Ztrbl. 1918, II, 1028.

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 424, 150 [1921].

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 5, 315–344 [1922].

<sup>13)</sup> Chem. Ztrbl. 1928, I, 1862.

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 616–623 [1928].

<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 497, 249, 256 [1932]; 508, 15 [1933].

<sup>16)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 319 [1931].

<sup>17)</sup> Buch: Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten.

Tetrahydrostufe erreicht und dieser Hydrierverlauf beliebig oft wiederholt werden. Der praktisch ermittelte Wasserstoffverbrauch stimmte dabei gut mit dem errechneten überein. Aus dem Hydriergut wurde nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Methanol eine Säure vom Schmelzpunkt = 174–175° erhalten. Durch weiteres Umkristallisieren ließ sich der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen, so daß eine reine, einheitliche Substanz angenommen werden konnte.

$[\alpha]_D$ . . . . .	+ 15°
J. Z. (Hanus) . . . . .	17
J. Z. (Margosches) . . . . .	1,3

Die *Storch-Morawskische* Reaktion ergab

mit wenig Substanz praktisch keine Färbung,  
mit viel Substanz zarte Rosafärbung, die in Farblos übergeht.

Versuche, die Jodzahl als Hilfsmittel zur Verfolgung der Wasserstoffabsättigung bei Harzsäuren heranzuziehen, ergaben, daß sich diese Kennzahl zur absoluten Bestimmung des Hydriergrades schlecht eignet und daß man bestenfalls Vergleichswerte erhält.

Nach der durch Hitzeisomerisation gewonnenen Abietinsäure gingen wir zur Säureisomerisation über. Französisches Kolophonium wurde in alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt und die angefallene Rolsäure aus Spirit umkristallisiert bis zum Schmelzpunkt = 165°; die J. Z.-Bestimmung nach *Hanus* ergab den Wert: 206. Die Hydrierung führte auch bei dieser Säure ohne besondere Schwierigkeiten zur Tetrahydrostufe und konnte mit demselben Ergebnis mehrmals wiederholt werden. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurde eine Säure mit F. = 175–176° erhalten; bei weiterem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant.

$[\alpha]_D$ . . . . .	+ 11° bis + 15°
J. Z. (Hanus) . . . . .	15
J. Z. (Margosches) . . . . .	1,3

Der Ausfall der *Storch-Morawskischen* Reaktion war wie bei der vorhergehenden Tetrahydroabietinsäure.

Beide Abietinsäuren — die durch Hitze- und die durch Säureisomerisation gewonnene — lassen sich also zur Tetrahydrostufe reduzieren und führen zu ein- und derselben Tetrahydroabietinsäure. Dieser Befund verstärkt die Berechtigung, die zugrunde liegenden Abietinsäuren als chemisch gleiche Stoffe zu betrachten, und widerspricht der verschiedenen Bezeichnung der beiden Säuren durch *Aschan*.

Als Ausgangsmaterial für die Hydrierung der Pyroabietinsäure wurde aus pyrogenisiertem Harz durch Vakuumdestillation erhaltene Säure aus Spirit bis zur Reinheit umkristallisiert: F. = 175°;  $[\alpha]_D$  = +30°. Bei der Hydrierung wurden zwei Hydroprodukte verschiedenen Sättigungsgrades erhalten. Wurde die Hydrierung in gleicher Weise wie bei den Abietinsäuren durchgeführt, so resultierte eine Dihydrosäure (F. = 170–171°; J. Z. (Hanus) = 61 (bzw. 54);  $[\alpha]_D$  = +45° bzw. +34,5°) in schön ausgebildeten länglichen Platten, deren zwei an einer Längsseite liegende Ecken stark abgestumpft sind; die Pyroabietinsäure dagegen kristallisiert in Prismen. Wurde nun die Hydrierung unter erneuter Zugabe von Katalysator fortgesetzt, so setzte der Wasserstoffverbrauch wieder ein bis zur Erreichung der Tetrahydrostufe; diese Hydrosäure ergab nach Umkristallisieren bis zur Analysenreinheit wohl denselben konstanten F. = 170–171°, jedoch eine J. Z. (Hanus) = 13,5 bzw. 19 und eine  $[\alpha]_D$  = +37,5° bzw. +28°.

Während nun bei der Pyroabietinsäurehydrierung der Wasserstoffverbrauch die beiden Hydrosäuren ein-

deutig als Dihydro- und Tetrahydrosäure kennzeichnet, ist der Ausfall der Jodzahl nicht ohne weiteres beweisend. Bei der Abietinsäure, deren theoretische Jodzahl = 168 ist, werden als Folge von Halogensubstitution überhöhte Jodzahlen festgestellt, während bei der Pyroabietinsäure sich die festgestellten Jodzahlwerte um 130 bewegen, also nur 1½ Doppelbindungen (rechnerisch J. Z. = 126) anzeigen. Bei der Hydrierung der Pyrosäure wird nun zuerst die normal reagierende Doppelbindung abgesättigt und dadurch die Hälfte der theoretischen Jodzahl gelöscht, so daß für die Dihydropyroabietinsäure nur der Viertelwert der theoretischen Abietinsäure-Jodzahl = 42 verbleibt. Nun gibt aber die Tetrahydropyroabietinsäure immer noch eine Jodzahl von 15–19, die als Jodsubstitutionswert betrachtet werden kann. Dieser, zu 42 addiert, führt zu der praktisch festgestellten Jodzahl der Dihydropyroabietinsäure von 55–60.

Man konnte erwarten, daß bei der vollständigen Reduktion der Pyroabietinsäure dieselbe Tetrahydrosäure entstehen würde wie bei der Abietinsäure. Wenngleich auch die physikalischen Kennzahlen, wie Schmelzpunkt und Drehung der beiden Tetrahydrosäuren, etwas differieren, so möchte ich die beiden Körper vorerst doch als identisch betrachten.

Bei der Hydrierung von Kolophonium wurde zunächst bei mehreren Versuchen in der *Paalschen* Schüttelente, nach dem Wasserstoffverbrauch zu schließen, die Dihydrostufe erreicht; Kolophonium ist also schwieriger zu hydrieren als eine reine Abietinsäure. Deshalb wurden die weiteren Versuche an einem französischen Kolophonium X in einer Hochdruckapparatur durchgeführt, die einen Betriebsdruck bis 200 Atm. und Temperaturen bis 300° gestattet. Der Reduktionsverlauf ergab einen stufenweisen Abfall von Jodzahl, Säurezahl, Farbzahl und Schmelzpunkt. Als reines Hydroprodukt wurde bei der Vakuumdestillation ein in der Durchsicht wasserklares und farbloses, in der Aufsicht schwach weingelbes Harz erhalten mit der J. Z. = 19. Im Laufe der Hydrierung stieg der Harzölgehalt bei erhöhter Temperatur ziemlich konstant an, desgleichen erhöhte sich der undestillierbare Rückstand. Auffallend sind die relativ hohen Jodzahlen der erhaltenen Harzöle. Aus dem Hydroharz wurde durch elfmaliges Umkristallisieren aus Methanol eine Hydrosäure isoliert mit einem F. = 179° und  $[\alpha]_D$  = +27°. Wenn auch die Kennzahlen dieser Säure etwas über den entsprechenden für Tetrahydroabietinsäure (F. = 175°;  $[\alpha]_D$  = +15°) liegen, kann sie doch als identisch mit dieser und mit der aus Abietinsäure erhaltenen Tetrahydrosäure von *Ruzicka* (F. = 177–179°;  $[\alpha]_D$  = +10°) betrachtet werden. Ebenso gleichen die *Vockeschen* Werte für eine Tetrahydrosäure aus amerikanischem Balsam: F. = 173°  $[\alpha]_{Grün}$  = +28°, denjenigen dieser Säuren.

Neben der Tetrahydrosäure konnten aus dem Kolophoniumhydrierungsprodukt weitere Hydrosäuren isoliert werden, die, nach der Jodzahl zu schließen, als Dihydrosäuren anzusprechen sind, sich aber in Schmelzpunkt und Drehung weitgehend voneinander unterscheiden, und von denen die eine die Dihydrosäure der Dextropimarsäure sein dürfte.

Diese Hydrierungen haben also gezeigt, daß Kolophonium auch bei schwachem Überdruck und mäßigen Temperaturen hydrierbar ist, wenn auch nur bis zur Dihydrostufe. Bei der Hydrierung unter Erhitzen und bei hohem Druck werden sich wahrscheinlich zunächst die isomerisierbaren Kolophonsäuren zur Abietinsäure umbilden und werden dann zur Tetrahydroabietinsäure reduziert, wodurch, abgesehen von Verunreinigungen im Kolophonium, die hydrierungshemmend wirken können,

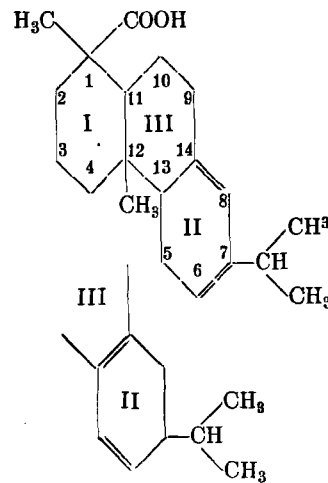
die schwierigere Hydrierbarkeit von Kolophonium erklärlich wird. Alles in allem sprechen die Hydrierungen für den *Ruzickaschen* Satz, daß sich sämtliche isomeren Abietinsäuren zu Tetrahydrosäuren reduzieren lassen. Darüber hinaus darf der Satz dahingehend eingeschränkt werden, daß diese Säuren zu einer Tetrahydrosäure hydriert werden können.

### III. Über das Wesen der Pyrogenisierung.

Die Pyroabietinsäure — das Säuregemisch, wie es aus pyrogenisiertem Kolophonium durch Destillation und Kristallisation erhalten wird —, unterscheidet sich, chemisch betrachtet, von der Abietinsäure durch solche Reaktionen, die durch die besondere Art der Doppelbindungen bedingt sein müssen. So ist die Pyroabietinsäure bei Berührung mit der Luft praktisch nicht oxydabel und gibt bei der Kaliumpermanganat-Oxydation kein der Tetrahydroxyabietinsäure entsprechendes kristallisiertes Produkt. Sie zeigt allgemein viel weniger Neigung zu Additionsreaktionen: sie bildet weder ein Nitroschlorid, noch ein Nitrosit (*Dubourg*), sie nimmt, wie sich bei der Jodzahlbestimmung zeigt, weniger Halogen auf, sie addiert nach Feststellungen von *A. Merckens*<sup>18)</sup> nur 1 Mol Bromwasserstoff und ist schwieriger vollständig zu hydrieren als die Abietinsäure. Dieses Verhalten zeigt an, daß eine Doppelbindung im Molekül der Pyroabietinsäure weniger aktiv ist als die andere. Im Molekül der Abietinsäure sind die beiden Doppelbindungen so gelagert, daß sie sich gleichwertig auswirken (vgl. *Ruzicka*<sup>19)</sup>). Bei der Pyrogenisierung wird eine Doppelbindungsverlagerung erfolgen derart, daß die eine Doppelbindung 2 Ringsystemen angehört (s. Abb.) und dadurch in ihrer Aktivität geschwächt wird. Dabei werden sterische Behinderungen bei den Additionsreaktionen eine maßgebliche Rolle spielen. So gelingt es dem aktivierten Wasserstoff noch am leichtesten, an diese Doppelbindung heranzukommen, während die *Dielsche* Diensynthese, die im Falle der Abietinsäure mit Malein-

<sup>18)</sup> Dissertation: Technische Hochschule Aachen 1931.

<sup>19)</sup> Helv. chim. Acta 6, 1084 [1923]; 8, 639 [1925]; 14, 546 [1931]; 15, 1300 [1932].



säureanhydrid leicht zu einem wohldefinierten Addukt führt<sup>20)</sup>, nach unseren Untersuchungen mit Pyroabietinsäure kein entsprechendes Produkt liefert.

Die Stabilitätsgrenze der Abietinsäure beim Erhitzen liegt bei etwa 250°, einer Temperatur, die für eine hochmolekulare, aus mehreren Ringen aufgebaute Carbonsäure recht hoch ist. Andererseits reagieren die verschiedenen Harzsäuren, wie auch die Abietinsäure, auf Hitzeeinwirkung durch Isomerisierung, und man kann sich dieses Reagieren als dauernde Verlagerung, als ein Fluktuieren der Doppelbindungen vorstellen, das die Harzsäuremoleküle befähigt, der Zerstörung durch die Hitzeeinwirkung zu entgehen. Die letzte Verlagerungsmöglichkeit der einen Doppelbindung ist nun diejenige, wie ich sie bei der Pyroabietinsäure annehme. Dadurch wird diese Doppelbindung festgelegt, und es entsteht ein starres Molekülsystem. Ist dieses Stadium erreicht, führt weitere intensive Hitzeeinwirkung zur Zerstörung des Moleküls. Für diese Annahme spricht das Verhalten der Pyroabietinsäure, trotz ihrer sonstigen Stabilität im Bereich der Grenze der Hitzebeständigkeit der Harzsäuren rascher der Zerstörung anheimzufallen als die Abietinsäure. [A. 135.]

<sup>20)</sup> Helv. chim. Acta 15, 1289 [1932].

## Verfahren zur Prüfung der Eignung von Stabilisatoren für chlorierte niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe.

Von Dr. K. R. DIETRICH und Dr. W. LOHRENGEL.

(Eingeg. 27. Oktober 1934.)

Laboratorium der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin.

Die Stabilisierung der niedrigmolekularen chlorierten Kohlenwasserstoffe hat durch die umfangreiche Verwendung dieser Flüssigkeiten u. a. in der Lösungsmittel-, Extraktions-, Wasch- und Alkoholentwässerungsindustrie in den letzten Jahren erhebliche Bedeutung erlangt. Die Neigung dieser Kohlenwasserstoffe, nach längerer Lagerung oder beim Verdampfen Salzsäure abzuspalten, bedeutet einen Nachteil, der die Vorteile, wie z. B. Nichtentflammbarkeit, geringe Verdampfungswärme usw., aufheben und ihre Verwendbarkeit für gewisse Zwecke ausschließen kann. Besonders unangenehme Folgen treten durch die Salzsäureabspaltung dadurch ein, daß die Gefäße unter Bildung von Metallchloriden angegriffen werden und damit ihre Lebensdauer wesentlich herabgesetzt wird. Der Reaktionsablauf bei der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe vollzieht sich im allgemeinen so, daß als schädliches Endprodukt Phosgen und Salzsäure oder bei Anwesenheit von Wasser Salzsäure allein entsteht<sup>1)</sup>. Als

Ursache der Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird die Einwirkung von Sauerstoff, Licht (photochemische Zersetzung) und Wärme (thermische Zersetzung) angeführt<sup>2)</sup>.

Die bisherigen Verfahren zur Auffindung geeigneter Stabilisatoren bzw. zur Prüfung der chlorierten Kohlenwasserstoffe auf hinreichende Haltbarkeit sind äußerst langwierig und, wenn es sich um Schnellmethoden handelt, meist unzuverlässig. Das sicherste Verfahren wurde bisher darin gesehen, daß man die chlorierten Kohlenwasserstoffe Wochen hindurch im Tageslicht stehen ließ und von Zeit zu Zeit ihren Säuregehalt prüfte<sup>3)</sup>. Dieses zeitraubende Verfahren suchte man später dadurch abzukürzen, daß man die Proben mit U.V.-Licht bestrahlte<sup>4)</sup>; aber auch diese Arbeitsmethode befriedigte noch nicht, und man ging deshalb dazu über, außerdem noch Sauerstoff einzuleiten. Eine Differenzierung der Wirksamkeit der einzelnen Stabilisatoren ist aber hierbei auch nur dann möglich, wenn der Versuch genügend lange läuft.

<sup>2)</sup> Ind. Engng. Chem. 24, 1164 ff. [1932].

<sup>3)</sup> Vgl. D. R. P. 573 105.

<sup>4)</sup> Vgl. D. R. P.-Anmeldung J. 44 305 [1932].

<sup>1)</sup> Chem. Trade J. chem. Engr. 94, 227 [1933].