

sprechen sein. Etwas Parakresol entsteht auch bei der trockenen Destillation der freien Säure.

Nachschrift. Wie ich schon jetzt mittheilen kann, entstehen reichliche Mengen von Paraoxyphenylessigsäure auch bei der unter bestimmten Bedingungen vor sich gehenden Fäulniss des Serumalbumins.

Münster i. W., Chem. Laborat. der Akademie.

**363. O. Emmerling: Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure.**  
(Eingegangen am 18. Juli.)

Die Abietinsäure ist öfters der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, unter denen die von Maly besonders hervor zuheben sind. Er<sup>1)</sup> sprach zuerst die Ansicht aus, die Abietinsäure entstebe aus dem Colophonium durch Wasseraufnahme, und letzteres sei ihr Anhydrid. Demselben kommt die Formel  $O_{44}H_{62}O_4$  zu, die Säure besitzt demnach die Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_2$ . Die früher von ihm angenommene Sylvinsäure, welche entstehen sollte, wenn die alkoholische Lösung der Abietinsäure mit Salzsäuregas gesättigt wird und welche als nach der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  zusammengesetzt betrachtet wurde, erklärte er im Laufe seiner Untersuchungen für unreine Abietinsäure. Ausser verschiedenen Salzen hat Maly den Aethyläther  $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  und den Glycerinäther, das Abietin dargestellt. Durch Behandeln der Säure mit Natriumamalgam erhielt er Hydrabietinsäure,  $C_{44}H_{68}O_5$ , beim Schmelzen mit Kali neben etwas Propionsäure ein in Kalilauge unlösliches, in Wasser lösliches Salz, welches keine Protocatechusäure enthält. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstanden aus der Säure Kohlenwasserstoffe, von denen er das  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ -Abietin unterscheidet.

Spätere Arbeiten von Flückiger, Schreder u. A. werde ich an der betreffenden Stelle erwähnen. Die letzte Arbeit über Abietinsäure röhrt von Ciamician<sup>2)</sup> her, welcher sie der Destillation über Zinkstaub unterwarf. Er erhielt Toluol, Metaäthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen. Die verschiedenen Wege, welche ich zur Darstellung der Säure eingeschlagen habe, haben alle zu einem gleich guten Präparat geführt. Rein erhält man dasselbe am schnellsten, wenn man das Colophonium mit 70-prozentigem Alkohol übergiesst, nach zwei Tagen die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand unter zwei bis dreimaligem Waschen mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 249.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 269.

schwachem Weingeist absaugt. Man löst dann in möglichst wenig heissem Eisessig, aus welchem allmählich die Säure in harten Krusten auskrystallisiert. Wenn man dieselbe sodann in heissem Alkohol löst, etwas Wasser zusetzt und umröhrt, so erstarrt die Flüssigkeit in wenigen Augenblicken zu einem Brei feiner Krystallschuppen. Die so erhaltene Säure besass den Schmelzpunkt  $139^{\circ}$ . Die Angaben über den Schmelzpunkt der Abiētinsäure sind sehr abweichend. Nach Sievert<sup>1)</sup> schmilzt sie bei  $150^{\circ}$ , nach Maly bei  $165^{\circ}$ . Flückiger<sup>2)</sup> giebt  $135^{\circ}$  an. Setzt man zu der alkoholischen Lösung nicht Wasser, sondern lässt den Alkohol langsam verdunsten, so erhält man eigenthümliche Krystalle, welche die Form eines gleichseitigen Dreiecks zeigen. Die Krystallform hat bis jetzt noch nicht bestimmt werden können, doch hoffe ich, die Krystalle so gross zu ziehen, dass bald darüber berichtet werden kann.

Eine schneeweisse, pulvige Säure erhält man auch, wenn man die bei der ersten Behandlung des Colophoniums mit Alkohol erhaltene Krystallmasse mit starkem Ammoniak übergiesst und in gellinder Wärme digerirt. Nach dem Verdünnen mit viel heissem Wasser presst man die gelatinöse Masse durch Leinwand, wobei Colophoniumklümpchen zurückbleiben und setzt zu der Gallerte starke Salzsäure. Die Abiētinsäure scheidet sich als flockige Masse aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein kreidiges Pulver bildet.

Recht bequem ist auch die von Flückiger angegebene Methode, Salzsäuregas in die Lösung des Colophoniums zu leiten. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich Abiētinsäure in Krystallen aus.

#### Analysen der Säure:

Nach der ersten Methode dargestellte Säure:

0.2230 g	gaben	0.6469 CO <sub>2</sub>	und	0.1941 H <sub>2</sub> O	=	0.1764 C	und	0.0216 H.
		Gefunden		Theorie für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>				
		C	78.74		78.57			

C 78.74 78.57

H 9.68 9.52.

Nach der zweiten Methode:

0.2283 g	gaben	0.6583 CO <sub>2</sub>	und	0.1977 H <sub>2</sub> O	=	0.1795 C	und	0.0219 H
entsprechend:				78.62 pCt. C,				

78.62 pCt. C,

9.59 - H.

Nach der dritten Methode:

0.3120 g	gaben	0.8940 CO <sub>2</sub>	und	0.2710 H <sub>2</sub> O	=	0.2446 C	und	0.0301 H
entsprechend:				C 78.42 pCt.				

C 78.42 pCt.

H 9.64 - .

Zu folgenden Versuchen ist stets die reine Abiētinsäure verwendet worden, daher habe ich auch einige Versuche wiederholt, welche mit dem rohen Colophonium angestellt worden waren.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1859, 508.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1867, 727.

Zur Beantwortung der Frage, ob ein Theil des Sauerstoffs als Hydroxyl in der Abietinsäure vorhanden ist, habe ich sie mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid behandelt. Beide wirken in der selben Weise ein. Abietinsäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 160° im geschlossenen Rohre erhitzt. Es hatte sich eine dicke Flüssigkeit gebildet, welche, in Wasser gegossen, ein anfangs leicht bewegliches, allmählig zäh werdendes Oel abschied. Dasselbe wurde oft mit Wasser gewaschen, bis es keine saure Reaction mehr zeigte. Selbst nach 6 Wochen wurde das Produkt nicht fest, und es zeigte sich keine Möglichkeit, es weiter zu reinigen. Da in Folge dessen quantitative analytische Resultate keine beweisenden gewesen wären, so sollte nur constatirt werden, dass überhaupt ein Acetylprodukt vorlag. Zu dem Zwecke wurde die Substanz mit Kalilauge einige Stunden gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Das saure Destillat enthielt Essigsäure, wie die Analyse des daraus gewonnenen Silbersalzes zeigt:

0.0820 g gaben 0.0532 Ag entspr. 64.89 pCt. Ag.  $C_2 H_3 O_2 Ag$  verlangt 64.66 pCt.

#### Einwirkung von Brom auf Abietinsäure.

Zu einer Lösung der Säure in Schwefelkoblenstoff, die sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befand, liess man aus einem Hahntrichter langsam Brom eintropfen, bis die Lösung dunkelroth gefärbt war. Jeder einfallende Tropfen Brom bewirkte eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff. Zuletzt wurde auf dem Wasserbade erwärmt, der Schwefelkoblenstoff abdestillirt und das rückständige Oel in Alkohol gelöst. Es schied sich beim Verdunsten über Schwefelsäure ein rothes Pulver aus, welches bei 134° schmolz und bei der Analyse der Formel  $C_{44} H_{62} Br_2 O_5$  annähernd entsprechende Zusammensetzung zeigte.

0.3243 g wurden mit Kalk erhitzt und lieferten 0.1446 g

Br Ag = 0.0615 Br.

Gefunden	Theorie
Br 18.96 pCt.	19.27 pCt.

#### Destillation der Abietinsäure mit Chlorzink.

Die Abietinsäure verhält sich bei der Destillation mit Chlorzink wie das Colophonium bei der Destillation für sich, indem sie hierbei ein Oel von den allgemeinen Eigenschaften des Harzöls giebt<sup>1)</sup>. Die anfangs hell, später grün gefärbt übergehende, stark fluorescirende Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat war farblos. Vom Wasser getrennt und getrocknet, siedete es bei 70—250°. Ein ge-

<sup>1)</sup> Anderson, Jahresbericht f. 1869, 787.

riger Theil ging bei 80—100° über. Da es nicht gelang, denselben rein zu erhalten, auch nicht durch Behandeln mit Natrium, so liess ich gasförmige Jodwasserstoffsäure auf ihn einwirken. Dieselbe wurde unter starker Wärmeentwicklung absorbirt, die Flüssigkeit färbte sich braun. Nach 24 Stunden wurde sie mit Wasser und schwacher Sodalösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging von 165—172° über. Ein Theil zersetzt sich dabei, und das anfangs farblose Destillat wird ebenfalls bald braun, zuletzt schwarz.

0.1300 g des Jodürs gaben mit Kalk geglüht 0.1342 AgJ = 0.0725 J = 55.76 pCt. Diese Zahl entspricht der Formel  $C_7H_{15}J$ , d. h. einem Heptyljodür, welches 56.19 pCt. J verlangt. Der ursprüngliche Koblenwasserstoff war daher Heptylen.

Die oberhalb 100° siedenden Fractionen sind noch nicht näher untersucht.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf Abietinsäure.

Beide Substanzen wurden im geschlossenen Rohr auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein sprödes, braunes Harz gebildet, welches mit Wasser gewaschen ganz die Eigenschaften des Colophoniums zeigte. Die Jodwasserstoffsäure hatte also wasserentziehend gewirkt. Wie die letztere verhält sich auch die Chlorwasserstoffsäure.

#### Verhalten der Abietinsäure gegen schmelzendes Kali.

Maly beobachtete beim Schmelzen der Abietinsäure mit Kali die Bildung eines Salzes, von dem er nicht angibt, was es sei; er erwähnt nur, dass es keine Protacatechusäure enthalte. Ferner fand er geringe Mengen von Propionsäure. Letztere nachzuweisen ist mir nicht gelungen. Die Kalischmelze wurde mit Wasser behandelt, das ungelöste Kalisalz abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich wenige Flocken ausschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hatte nur Spuren eines sauer reagirenden Körpers aufgenommen, aus dem kein Salz dargestellt werden konnte. Das ungelöste Kalisalz wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert und charakterisierte sich als Abietinsäure. Letztere wird also beim Schmelzen mit Kali so gut wie nicht angegriffen.

#### Verhalten der Abietinsäure gegen Oxydationsmittel.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Colophonium ist von Schreder<sup>1)</sup> studirt worden. Derselbe erhielt Isophtalsäure, Trimel-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 93.

lithsäure und Terebinsäure. Eigenthümlicherweise liefert Abietinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat überhaupt keine aromatische Säure. Wenn man sie in Kali löst und so verdünnt, dass 5 g Säure auf 200 g Wasser kommen, so tritt beim Zugeben einer Lösung von Permanganat sofort Entfärbung der Flüssigkeit ein, wenn sie auf dem Wasserbade erwärmt wird. Trat dieselbe erst nach einiger Zeit ein, so wurde die Lösung filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser öfters ausgewaschen. Die Flüssigkeit entwickelte beim Versetzen mit Schwefelsäure reichlich Kohlensäure und liess wenig Harzflocken fallen. Sie wurde der Destillation unterworfen und das saure Destillat, welches sich, mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt, dunkel färbte, mit Soda zur Hälfte neutralisiert und abermals destillirt. Das Destillat, mit Silbercarbonat neutralisiert, lieferte Nadeln, welche aus Silberacetat bestanden:

0.0781 g hinterliessen beim Glühen 0.0502 Ag = 64.27 Ag.  
 $C_2H_3O_2$  Ag verlangt 64.66 pCt. Ag.

Das rückständige Natronsalz, welches Silbernitrat noch reducirt, wurde mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag aus heissem Wasser umkristallisiert. Man erhielt glänzende Nadeln in geringer Menge, welche aus Bleiformiat bestanden.

0.4320 g gaben 0.3230 PbO = 0.2998 Pb = 69.16 pCt. Pb  
 $(HCOO)_2$  Pb verlangt 69.69 pCt.

Bei der Oxydation der Abietinsäure mit übermangansaurem Kali entsteht demnach Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure.

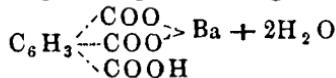
Anders verhält sich die Abietinsäure zu Chromsäure. Wurde Abietinsäure mit einem Chromsäuregemisch am Rückflusskübler gekocht, so schmolz sie bald und schwamm oben auf. Nach 3 bis 4 Stunden war die Chromsäure reducirt. Die Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und eingedampft; da keine Krystallisation stattfand wurde Silbernitrat zugesetzt, welches einen dicken Niederschlag hervorbrachte. Derselbe wurde in Wasser gelöst, wobei die Lösung sich immer etwas dunkel färbte, und krystallisierte beim Erkalten in langen Nadeln aus.

0.2914 g dieses Salzes hinterliessen beim Glühen 0.1876 g Ag = 64.38. Sie waren also Silberacetat.

Die Bildung der Essigsäure ist eine sehr reichliche. Der bei der Destillation verbleibende Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten einen sauren Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert wurde. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich feine Krystallnadeln aus, welche aus dem sauren Bariumsalze der Trimellithsäure bestanden:

0.2216 g gaben 0.1334 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.0784 g Ba = 35.3 pCt. Ba.

Die Formel



verlangt 35.5 pCt. Ba. Ein Theil des Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine weisse Krystallmasse in kleinen Warzen. Da dieselben etwas braun gefärbt waren, wurden sie zwischen Uhrgläsern sublimirt. Das Sublimat bestand aus feinen Nadeln, welche bei 158° schmolzen. Es war demnach das Anhydrid der Trimellithsäure.

Isophthalsäure und Terebinsäure konnte ich nicht auffinden. Das Hauptprodukt der Oxydation der Abietinsäure mittelst Chromsäure ist Essigsäure, in geringer Menge entsteht Trimellithsäure.

Chemisches Laboratorium der Akademie Münster i. W.

**364. H. Salkowski: Bemerkung zu der Mittheilung des Herrn W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums.**  
(Eingegangen am 19. Juli.)

Auf S. 1279 dieser Berichte befindet sich eine Mittheilung von Hrn. W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums. Dieselbe musste mein Interesse um so mehr erregen, als ich in ihr einige von mir früher aufgestellte Formeln bestätigt finde.

Ich habe vor längerer Zeit<sup>1)</sup> einige Arseniate kennen gelehrt, welche, dualistisch geschrieben und mit Benutzung der heutigen Atomgewichte, der Formel  $5\text{RO}_2$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Derartige Verbindungen, in denen nach dualistischer Ausdrucksweise der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Base beträgt, waren meines Wissens zur Zeit meiner Untersuchung auf künstlichem Wege nicht dargestellt und von natürlich vorkommenden lag nur der etwas zweifelhafte **Pikropharmakolith**<sup>2)</sup>  $5(\text{Ca, Mg})\text{O}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$  vor, von entsprechenden Phosphaten der **Hureaulit** und **Heterosit**  $5(\text{Mn, Fe})\text{O}$ ,  $2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>. Nachdem inzwischen

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 104, 129. Jahresbericht f. 1868, 234.

<sup>2)</sup> P. Groth hat denselben in seine tabellarische Uebersicht (Braunschweig, 1874) nicht aufgenommen.

<sup>3)</sup> Natürliche Phosphate und Arseniate, welche auf  $5\text{RO}_2$  eine andere Anzahl von  $\text{P}_2\text{O}_5$  resp.  $\text{As}_2\text{O}_5$  enthalten, kommen in grösserer Menge vor, nämlich:

Phosphate	Arseniate
Dihydrit = $5\text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	Erinit = $5\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$
Ehilit = $5\text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$	Cornwallit = $5\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$
Beraunit = $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{H}_2\text{O}$	Kupferschaum = $5\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$
	Chondrarsenit = $5\text{MnO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
	Grünes Nickelarsenat = $5\text{NiO}, \text{As}_2\text{O}_5$
	Berzelit = $10\text{CaO}, 3\text{As}_2\text{O}_5$