

flüssigkeit ließen sich 1.1 g Cinchoninsäure (Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz 235°) und 0.35 g Merochinen in Form des salzsauren Merochinenäthylesters, Schmp. 165°, isolieren.

Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat setzt sich die neue Base nur langsam um. Da eine geeignete Trennungsmethode des gebildeten Oxims vom unveränderten Ausgangsmaterial bisher nicht aufzufinden war — die Trennung auf chemischen Wege stößt auf Schwierigkeiten, da beide Verbindungen sich in Alkali lösen und der alkalischen Lösung durch Äther wieder entzogen werden — so mußten wir uns bisher mit der Analyse eines Gemisches begnügen.

0.6 g Base und 0.3 g Hydroxylaminchlorhydrat blieben in methylalkoholischer Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wurde noch 5 Stunden gekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit verdünnter Sodalösung behandelt und die ausgeschiedene harzige Masse mit Äther gesammelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein Öl, daß beim Erhitzen auf ca. 80° glasig erstarrte.

0.2065 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 751 mm). Gef. N 12.30, während sich für das Oxim $C_{19}H_{31}ON_3$ 13.68 % N und für unveränderte Base $C_{19}N_2O_2$ 9.59 % berechnen.

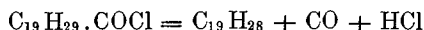
Die Untersuchung der neuen Base wird fortgesetzt.

521. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Mitteilung aus dem Organischen Labor. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Vor einiger Zeit sprach ich an dieser Stelle¹⁾ die Vermutung aus, daß der bei der Vakuumdestillation von »Abietinsäurechlorid« $C_{20}H_{29}OCl$ entstehende Kohlenwasserstoff »Abietin« $C_{19}H_{28}$, dessen Bildung sich durch folgende Gleichung erklären läßt:



identisch sein dürfte mit einem von Krämer und Spilker²⁾ aus Harzöl isolierten Produkt. Für die Zusammensetzung desselben nahmen diese Forscher ursprünglich $C_{42}H_{62}$ an, welche Formel sie später mit

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3046 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2953 [1899].

Rücksicht auf die zuerst von Mach¹⁾ aufgestellte, neuerdings aber als falsch nachgewiesene Formel der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ durch $C_{18}H_{28}$ ²⁾ ersetzen. Meine damals ausgesprochene Mutmaßung trifft nun, wie ich inzwischen mit Hrn. cand. chem. Sandkuhl festgestellt habe, in der Tat zu.

Als Untersuchungsmaterial diente uns ein von der Firma Kretzer und Wirtgen in Nippes herrührendes, in der üblichen Weise durch schnelle Destillation von amerikanischem Kolophonium gewonnenes, rohes Harzöl, welches übrigens noch bedeutende Mengen unersetzer Abietinsäure enthielt, was bereits früher von Kelbe³⁾ und auch jüngst noch von Tschirch und Wolff⁴⁾ festgestellt worden ist. Dieses Rohöl wurde vorsichtig bei gutem Vakuum destilliert. Unter schwacher Gasentwicklung stieg die Temperatur langsam. Das zwischen 190—205° bei 14.5 mm Druck übergehende, schwach gelb gefärbte Destillat wurde gesondert aufgefangen und behufs endgültiger Rektifikation nochmals über metallischem Natrium destilliert. Das nunmehr bei 200—202° unter 14.5 mm Druck siedende Produkt stellt eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit dar, welche sich selbst nach längerem Stehen nicht verändert.

0.2083 g Sbst.: 0.6804 g CO_2 , 0.2043 g H_2O . — 0.1980 g Sbst.: 0.6463 g CO_2 , 0.1987 g H_2O .

$C_{19}H_{28}$. Ber. C 89.06, H 10.94.
Gef. » 89.08, 89.02, » 10.90, 11.15.

Auch in seinem Verhalten gegen organische Lösungsmittel stimmt der aus dem Harzöl erhaltene Kohlenwasserstoff vollständig mit dem »Abietin« überein. Gleich diesem gibt er mit Pikrinsäurelösung kein Pikrat.

Konstitutionsbetrachtungen über das »Abietin« sollen später im Zusammenhang mit solchen über die Abietinsäure gegeben werden. Auf Grund weiterer, von mir inzwischen ausgeführter Untersuchungen bemerke ich noch, daß sich die Abietinsäure gegen schmelzendes Alkali wie auch reduzierende Agenzien, Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, Zink und Eisessig, Natrium und Äthylalkohol, Natrium und Amylalkohol völlig indifferent verhält und unverändert wieder gewonnen wird. Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung bildet sie ein Additionsprodukt, welches sich von der Abietinsäure hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unterscheidet. Die Analysenzahlen bestätigen die

¹⁾ Monatsh. für Chem. **14**, 186 [1893]; **15**, 627 [1894].

²⁾ Diese Berichte **32**, 3614 [1899]. ³⁾ Diese Berichte **13**, 888 [1880].

⁴⁾ A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl., Leipzig 1906, S. 676 und Arch. für Pharm. **245**, 1 [1907].

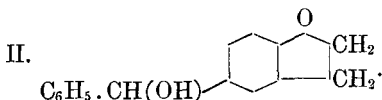
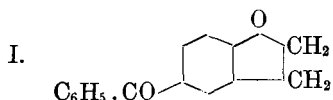
bereits früher von Fahrion¹⁾ und Koritschoner²⁾ vertretene Ansicht, daß in der Abietinsäure zwei doppelte Bindungen vorkommen.

Über diese Versuche werde ich im Zusammenhang mit den Untersuchungen über den Abbau der Abietinsäure, die mich schon seit längerer Zeit beschäftigen, bald ausführlich berichten.

522. St. v. Kostanecki, V. Lampe und Ch. Marschalk: Synthesen von Leuko-Cumaranketonen.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Das *p*-Benzoyl-cumaran (I) besitzt insofern ein größeres Interesse, als seine Leukoverbindung (II) die Muttersubstanz des Catechins sein kann.



Wie wir bereits angedeutet haben³⁾, versuchten wir, zu einer Synthese des *p*-Benzoyl-cumarans und seiner Derivate auf zwei verschiedenen Wegen zu gelangen.

1. Durch Überführung der *p*-Oxy-benzophenone in die entsprechenden Cumaranderivate.

2. Durch Einwirkung von aromatischen Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Cumaran und seine Substitutionsprodukte.

Als Ausgangsmaterial für eine mögliche Synthese des *p*-Benzoyl-cumarans auf erstere Art diente uns zunächst das *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol (III), welches Nencki und Stoeber⁴⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Chlorphenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid erhalten haben.

Wir versuchten nun, mittels Äthylenbromid den *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol-bromäthyläther (IV) zu gewinnen, in der Erwartung, daß

¹⁾ Ztschr. für angew. Chem. **14**, 1208 [1901].

²⁾ S. dessen Dissertation: Untersuchungen über das Russische Pech und das Harz von *Pinus palustris*. Wien 1903, S. 57.

³⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte **39**, 4021 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 1771 [1897].