

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des *p*-Tolyl-phenyl-
tellurids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}, \text{HgCl}_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Das so erhaltene Doppelsalz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das, getrocknet und mit Äther digeriert, bei 76° sintert und bei 91° deutlich geschmolzen ist (I). Aus Alkohol scheidet sich das Doppelsalz als gelbes, amorphes Pulver aus, das bei 61° erweicht und allmählich ölig wird (II). Das Chlorid löst sich beim Erwärmen in Eisessig und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Die so erhaltene Substanz sintert gegen 64° und wird allmählich ölig (III).

I. 0.1799 g Sbst.: 0.0926 g Ag Cl. — 0.1810 g Sbst.: 0.0821 g Ag Cl. —
III. 0.1801 g Sbst.: 0.0872 g Ag Cl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgCl}_2$. Ber. Cl 12.51. Gef. Cl 12.73, 11.22, 11.98.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. Entsteht, wenn man molekulare in Alkohol. gelöste Mengen Tellurid und Quecksilberbromid vereinigt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten als gelbes, erstarrendes Öl aus, das bei 40° sintert, gegen 54° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1788 g Sbst.: 0.1045 g Ag Br.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgBr}_2$. Ber. Br 24.40. Gef. Br 24.40.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. Wurde analog dem Bromid dargestellt und als gelbes, erstarrendes Öl erhalten. Das Jodid sintert bei 56° , gegen 74° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1864 g Sbst.: 0.1170 g Ag Cl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{TeHgJ}_2$. Ber. J 33.88. Gef. J 33.90.

Brüssel, am 19. Juni 1916.

172. M. Henze¹⁾: Untersuchungen über den Styrax.

I. Nachweis von Coniferen-Harzsäuren (Abietin- u. Pimarsäure).

(Eingegangen am 19. Juni 1916.)

Styax, speziell Styrax liquidus, ist das pathologische Sekret von Liquidambar orientalis M., ein der Platane ähnlicher, zu den Hamamelidaceen gehöriger Baum. Zahlreiche Forscher haben sich immer wieder seiner Untersuchung zugewandt, worüber z. B. die historischen Einleitungen der gleich zu nennenden Publikationen Auf-

¹⁾ Verfasser und Leiter des Chem.-physiol. Lab. der Zoolog. Station zu Neapel mußte als Deutscher bei Ausbruch des italienischen Krieges Italien verlassen. Freundliche Gewährung eines unentgeltlichen Arbeitsplatzes durch Prof. Tschirch und liebenswürdiges Entgegenkommen Prof. Tambors er-

schluß geben. Von den neueren Arbeiten ist vor allem die gründliche Arbeit v. Millers¹⁾ zu erwähnen, ferner die Dissertation Körners²⁾ und als letzte die von Tschirch und van Itallie³⁾. v. Millers Untersuchungen betreffen in erster Linie die Bestandteile der so-nannten flüssigen Anteile des Styrax, worin er einwandsfrei die verschiedenen Zimtsäureester neben Styrol und Äthylvanillin nachwies, zum Teil deren Existenz bestätigte. Als erster nahm er aber auch das Studium des festen Bestandteils des Styrax, das eigentliche Harz, in Angriff, wodurch in der Folge auch die beiden nach ihm genannten Arbeiten veranlaßt wurden.

Die Resultate der Autoren in Bezug auf den Harzkörper weichen nicht unbeträchtlich von einander ab, was schon aus den Elementaranalysen hervorgeht, die bis zu 4% im C-Gehalt differieren. Miller hat sich nur kurz und orientierend mit dem Harz beschäftigt, und neigt zur Ansicht, es bestehe aus zwei isomeren Alkoholen. Er nennt die amorphen Körper Storesine und befürwortet die Formel $C_{36}H_{58}O_3$. Zum Teil sind sie im Styrax in Form von Zimtsäureestern vorhanden, werden also erst nach der Verseifung frei. — Körner setzte die Untersuchung über die Storesine fort. Er beschreibt ebenfalls zwei Isomere, die jeder Krystallisation trotzten, von den Schmp. 157—165° resp. 138—145°. Er hat sich sehr abgemüht, allein nur zu übereinstimmenden Analysen zu gelangen, ist aber selbst von seinen Resultaten unbefriedigt und nennt sie unfertig. Er hält die Formel $C_{30}H_{48}O_3 + \frac{1}{2} H_2O$, für die den analytischen Resultaten am meisten entsprechende, hauptsächlich auf Grund eines Anhydrids, das durch zweitägige Einwirkung von HBr auf die Storesine entstehen soll, und welches krystallisierte. Ein Derivat, welches allein einen Beweis für die Alkoholnatur seines Storesins bringen würde (seine Äther ließen sich ebensogut als Ester deuten), ist der durch Essigsäureanhydrid im Einschlußrohre erhaltene Körper. Er entsteht aber nicht nur in sehr schlechter Ausbeute, sondern schmilzt erstaunlich hoch (230°) und noch mehr, er verliert schon beim Trocknen (100°) Essigsäure, und die Analysen wollen nicht stimmen.

Tschirch und van Itallie haben dann anscheinend die Frage endgültig gelöst. Ihrer Überzeugung nach besteht das Harz aus

möglichsten es ihm, vorstehende Untersuchung auszuführen. Beiden Herren sei auch bei dieser Gelegenheit der beste Dank ausgesprochen. — Besonders danken möchte Verfasser auch Dr. Tunmann, der stets in freundlicher Weise sich bemühte, alle Bitten zu erfüllen.

¹⁾ W. v. Miller, A. 188, 184 u. 189, 338.

²⁾ H. Körner, Über Storesin usw., Dissertation. Freiburg i. B., 1880.

³⁾ A. Tschirch und van Itallie, Ar. 239, 506 u. 533.

einem einzigen, an Zimtsäure gebundenen Storesinol vom Schmp. 156—161° von der Formel $C_{16}H_{26}O_2$. Es ist mir nicht gelungen, aus ihrer Arbeit zu ersehen, worauf diese Überzeugung basiert. Besonderer Wert wird darauf gelegt, daß das Storesinol für isomer mit dem Benzoressinol erklärt wird, welches nach Tschirch und Lüdy¹⁾ im Benzoeharz vorkommt. Dieses schmilzt bei 274° und fängt schon 100° tiefer an, weich zu werden. In den Elementaranalysen des Storesinols und Benzoressinols zeigt sich allerdings eine sehr gute Übereinstimmung. Dasselbe gilt von dem aus Liquidambar Styraciflua L. bereiteten Storesinol der gleichen Autoren. Tschirch²⁾ sagt, »daß die Zusammensetzung des Storesins weder von v. Miller, noch von Körner erkannt wurde, lag daran, daß damals noch nicht die schwierige Verseifbarkeit der Harzester bekannt war.« Mir gelang es, die verseifbaren Anteile des Harzes mit ca. 10-proz. alkoholischer Kalilauge leicht in 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade zu verseifen, so daß es unnötig ist, wie Tschirch und van Itallie angeben, 100 Stunden mit Kalilauge zu kochen. Die Bildung sekundärer Produkte dürfte dadurch wesentlich begünstigt werden.

Die Untersuchung des Styraxharzes hat mich selbst bisher zu folgenden Resultaten geführt: Das sogenannte eine Storesin lässt sich in mindestens 5, wenn nicht 6 verschiedene Körper zerlegen. Der größte Teil des Harzes besteht aus isomeren, ausgesprochenen Säuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Dieselben sind identisch mit Pimarsäure resp. Abietinsäure und als solche frei im Styrax enthalten. Der übrige Teil besteht, soweit ich bisher zu beurteilen vermag, aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, unter denen ein Keton, sowie ein leicht veresterbarer Alkohol vorherrschen.

In vorliegender Mitteilung wird vorläufig über die beiden Coniferen-Harzsäuren berichtet, weil dieser unerwartete Befund auch pflanzenphysiologisch von Interesse sein dürfte.

Bisher wurden diese Säuren als ausschließlich charakteristisch für die Coniferen-Harze betrachtet und nur bei Coniferen gefunden. Jetzt zeigt sich, daß auch Laubbäume diese Säure produzieren. Mir scheint, die Möglichkeit einer Erklärung liegt näher, als es auf den ersten Augenblick scheint: Alle Coniferen-Harze sind sogenannte pathologische Harze, d. h. sie treten erst nach tiefgreifenden künstlichen Verletzungen des Baumes aus.

¹⁾ A. Tschirch und Lüdy, Ar. **231**, 63.

²⁾ A. Tschirch, die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhange, daß im sogenannten Überwallungsharz gewisser Coniferen, worunter man das Harz versteht, welches spontan aus dem Stamm ausfließt, mit anderen Worten also ein

Dasselbe gilt für Styrax, denn normalerweise ist bei Liquidambar nichts von Harzfluß zu beobachten. Soweit nun Terpentine und Styrax sonst, d. h. hinsichtlich anderer chemischer Bestandteile differieren mögen, in einer Beziehung sind sie identisch, nämlich hinsichtlich ihrer Genese. Sie sind beide pathologischen Ursprungs. Es erhebt sich daher die Frage, ob diese charakteristischen Säuren, die zweifellos pathologisch bedingte Umwandlungsprodukte sind, nicht aus derselben oder einer der andern nahestehenden Grundsubstanz entstehen; vor allem aber, ob dieselben nicht überhaupt eine viel allgemeinere Verbreitung haben, als bisher angenommen wurde. Ich habe die Absicht, andere pathologische Harze von Laubbäumen in dieser Hinsicht zu prüfen.

Isolierung von Pimar- und Abietinsäure aus Styrax.

Fußend auf der Angabe, Styraxharz sei nichts anderes als ein Zimtsäure-storesinester, versetzte auch ich anfangs das Harz direkt, und suchte nach Abscheidung der Zimtsäure einen Harzalkohol zu isolieren. Nachdem sich aber bald zeigte, daß das angeblich einheitliche Storesin ein kompliziertes Gemenge von Substanzen war, und eine sofortige Verseifung die Trennung nur komplizierte, mußte ein anderer Weg gefunden werden. Nach verschiedenen Irrfahrten führte folgendes einfache Verfahren glatt zum Ziele:

Der Styrax wird in ca. 70—80-prozentigem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und über Nacht in die Kälte gestellt. Es scheidet sich dann am Boden des Gefäßes ein dunkles Öl ab. Man nehme nicht zu wenig Alkohol. Das abgetrennte, schwere Öl besteht sehr wahrscheinlich zum größten Teile aus Styracin, wenigstens ließen sich bei der Verseifung einer Probe Zimtsäure und deren Alkohol isolieren.

Die klare, dunkelgelbe alkoholische Lösung wird nunmehr mit einer alkoholischen, neutralen Bleiacetatlösung gefällt. Der starke Niederschlag löst sich beim Erwärmen in der Fällungsflüssigkeit nahezu wieder vollkommen auf, und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Diese Löslichkeit des Niederschlags wird nur durch die mit im Storax anwesenden Ester und Terpene bedingt. In reinem Alkohol ist der Bleiniederschlag praktisch unlöslich. Man kann auch

physiologisches Sekret ist, chemisch ganz anders zusammengesetzt ist. Schon Wiesner hatte dies 1869 erkannt. Bambergers (M. 12, 441; 15, 505, 18, 481) schönen Untersuchungen haben wir die exakte chemische Beweisführung zu verdanken. Ich erinnere an die Isolierung von Kaffeesäure, Ferulasäure, *p*-Cumarsäure, Pinoresinol.

die ursprüngliche Lösung heiß fällen und bekommt so beim Erkalten sofort einen krystallinischen, besser filtrierenden Niederschlag. Dann wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, nochmals in heißem Alkohol zerteilt und wieder abgesaugt. Diesen ersten Bleiniederschlag kann man eventuell nochmals umfällen und sodann zersetzen. Am sichersten gelangt man jedoch zu schnell krystallisierenden Produkten, wenn man den Bleiniederschlag zunächst gut trocknet, was der Vorsicht halber im Exsiccator geschah. Dann löst sich derselbe fast völlig in Chloroform und kann daraus, noch besser aus einem Gemisch von Chloroform und Essigester umkrystallisiert werden. Das so gereinigte Bleisalz wird hierauf in Eisessig unter etwas Alkoholzusatz gelöst und unter starkem Rühren langsam in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger, rein weißer Körper ab. Beim Erwärmen ballt er sich zusammen, steigt an die Oberfläche und schmilzt zu einer farblosen Masse zusammen, die beim Erkalten ganz hart und spröde wird. Der Körper wird nochmals in Alkohol gelöst und einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, da sich fast stets noch kleine Mengen Bleichlorid abscheiden. Davon wird filtriert und wieder in Wasser gegossen. Die ersten Krystallisationen wurden aus einem Gemisch von Eisessig mit Aceton oder Methylalkohol erhalten, und zwar in derben, an den Gefäßwandungen haftenden Krusten. Es besteht starke Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen und ölicher Abscheidung, weshalb man die Krystallisation am besten durch Impfen anregt. Zur weiteren Reinigung wendet man verdünnten Methylalkohol an. Man erhält so glasglänzende, oft zu Drusen vereinigte Krystalle, die den Eindruck völliger Einheitlichkeit machen. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 140—150°.

In der Annahme, ein Resinol unter den Händen zu haben, wurde auf verschiedenste Weise versucht, Ester desselben darzustellen (die früheren Autoren widersprechen sich in Bezug auf deren Existenz). Alle diese Versuche mißlangen, zeitigten aber ein anderes Resultat. Es gelang nämlich, aus der Reaktionsflüssigkeit einen viel höher schmelzenden Körper zu isolieren, der bedeutend schwerer in Alkohol und Essigester löslich ist. Es konnte kein Ester sein, da er sich sogar in 1-proz. Soda löste, und zwar unter Aufschäumen und Bildung eines sehr schwer löslichen, schön krystallisierten Natriumsalzes. Angeregt durch diese Beobachtung, gelang es hierauf auch aus den ursprünglich bei 140—150° schmelzenden, für einheitlich angesehenen Krystallen diesen hochschmelzenden Bestandteil zu isolieren. Er ist jedoch nur in verhältnismäßig geringer Menge darin enthalten. Zuletzt wurde er über das schwer lösliche Natriumsalz gereinigt und aus schwach verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Er nahm dann.

den scharfen und konstanten Schmp. 210—211° an. Er bildet kleine rektanguläre Plättchen oder Säulchen. Er zersetzt, wie schon erwähnt, Carbonate unter CO₂-Entwicklung, und läßt sich scharf in alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphthalein) titrieren. Weitere Beweise für seine Säurenatur ergaben sich aus den Beobachtungen bei der Destillation (siehe unten). Das schon erwähnte Natriumsalz krystallisiert in Form perlmuttenglänzender Plättchen. Das Ammoniumsalz bildet schwer lösliche, seidenglänzende, dünne Nadelchen. Das Silbersalz (durch doppelte Umsetzung in wäßrigem Alkohol erhalten) ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist beständig und kann bei 100° getrocknet werden.

Die Säure ist optisch-aktiv und zwar rechtsdrehend. Genaue Angaben muß ich auf später verschieben. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die für Coniferen-Harzsäuren charakteristische Rotfärbung.

Bei der Verbrennung gaben: 0.0866 g Sbst.: 0.2516 g CO₂, 0.0774 g H₂O.
 $C_{20}H_{30}O_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.
 Gef. » 79.24, » 9.93.

Bei Analyse des Silbersalzes lieferten: 0.1402 g Sbst.: 0.3700 g Ag.
 $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Ber. Ag 26.39. Gef. 26.39.

Bei der Titration verbrauchten: 0.3370 g Sbst.: 10.7 ccm 1/10-NaOH.
 $C_{20}H_{30}O_2$. Ber. Na 7.6. Gef. Na 7.3.

Diese chemischen und analytischen Resultate lassen keinen Zweifel, daß die bei 210° schmelzende Säure *d*-Pimarsäure ist, deren genaue Kenntnis wir in erster Linie den Arbeiten Vesterbergs¹⁾ verdanken. Seine Angaben stehen damit völlig im Einklang. Weitere Beweise ergeben sich aus dem Verhalten der Säure bei der Destillation, worüber weiter unten berichtet wird.

Der zweite Körper, der die Hauptmenge des ursprünglichen Säuregemisches ausmacht, krystallisiert ebenfalls sehr schön aus verdünntem Methylalkohol und zwar meist in dreieckigen Plättchen, die aus verdünnten Lösungen ausgeschieden sich zu Rosetten vereinigen; mitunter erhält man auch derbe spießige Krystallaggregate. In allen Lösungsmitteln ist er bedeutend leichter löslich. Der Schmelzpunkt ist nicht so scharf wie der der Pimarsäure. Nach sorgfältigem Umkristallisieren wurde er endgültig zu 158—165° bestimmt.

Die Säure ist ebenfalls optisch-aktiv, jedoch linksdrehend. Eine vorläufige, nur orientierende Bestimmung ergab: $\alpha_D = -39^\circ 36'$.

¹⁾ Vesterberg, B. 18, 3331 [1885]; 19, 2167 [1886]; 20, 3248 [1887]; 38, 4125 [1905]; 40, 120 [1907].

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt auch diese Säure eine schöne Rotfärbung.

Die Elementaranalyse ergab: 0.1212 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.1056 g H₂O.
 $C_{20}H_{30}O_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.
 Gef. » 79.34, » 9.77.

Die Säure ist also isomer mit Pimarsäure, wie auch aus der Analyse der Salze hervorgeht.

Bei der Titration verbrauchten: 0.2902 g Sbst.: 9.62 ccm NaOH .
 $C_{20}H_{30}O_2$. Ber. Na 7.6. Gef. Na 7.63.

Das Silbersalz, welches sich bei längerem Trocknen bei 100° gelblich färbt und besser nur im Vakuum getrocknet wird, und im übrigen wie das der Pimarsäure dargestellt wurde, ergab bei der Analyse:

0.1694 g Sbst.: 0.0443 g Ag.
 $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Ber. Ag 26.39. Gef. Ag 26.19.

Das Natriumsalz scheidet sich als weiße Masse aus einer Sodalösung ab, die aber nicht krystallinisch ist. Es löst sich leicht im Wasser, wird aber sehr leicht ausgesalzen. Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlauge bis zur Neutralisation, so erhält man beim Einmengen das Natriumsalz¹⁾ in Krystallen. Kocht man die Säure mit einer wäßrigen Aufschwemmung von Lithiumcarbonat und filtriert, so scheidet sich bei langsamem Einmengen das Lithiumsalz in schönen Krystallen ab. In Alkohol ist es unlöslich.

Das Ammoniumsalz bildet eine durchsichtige Gallerie ohne Tendenz zur Krystallisation. Dieses gelatinöse Ammoniumsalz wird als besonderes Charakteristikum, zum Unterschied gegen Pimarsäure für die Abietinsäure angegeben (Vesterberg)²⁾.

Die Angaben in der Literatur über den Schmelzpunkt der Abietinsäure variieren ziemlich, namentlich in den älteren Arbeiten. Darstellung und Temperatur sollen dabei eine Rolle spielen, mehr aber wird es auf den Reinheitsgrad ankommen, der nach Ansicht Fahrions durch Autoxydationen leicht beeinflußt wird. Mach³⁾ gab den Schmp. zu 159—164° an, beobachtete aber bereits bei 148° beginnendes Sintern. Easterfield und Bagley⁴⁾, die die Abietinsäure durch Vakuumdestillation aus Kolophonium darstellten, geben 160—165° an. Auf demselben Wege dargestellt und fraktioniert, erhält Lewy¹⁾ die Säure nach dem Umkrystallisieren vom Schmp. 165°; bei weiterem Umkrystallisieren soll sich der Schmelzpunkt bis auf 185°

¹⁾ P. Lewy, Z. Ang. 18, 1740. ²⁾ Vesterberg., B. 38, 4125 [1905].

³⁾ Mach, M. 14, 186; 15, 627.

⁴⁾ H. Easterfield u. Bagley, Soc. 85, 1238. §

erhöhen, bei 178° jedoch bereits Sintern eintreten. — Der Schmelzpunkt der von mir isolierten Säure lag zwischen 158—165°, höher konnte ich ihn nicht bekommen.

Vesterberg hat im Coniferenharz auch die Existenz einer *t*-Pimarsäure nachgewiesen. Um ganz sicher zu sein, daß die vorliegende Säure zur Abietinsäure-Reihe gehörte, mußte noch das Vorhandensein zweier Doppelbindungen nachgewiesen werden. Dadurch unterscheidet sich die Abietinsäure von der Pimarsäure, die nur eine Doppelbindung enthält. — Um dies zu entscheiden, wurde versucht, Bromwasserstoffsäure anzulagern und zu diesem Zwecke eine Eisessiglösung der Säure mit einem Überschuß von mit HBr gesättigtem Eisessig versetzt. Nach eintägigem Stehen war die Flüssigkeit durchsetzt mit Nadeln der Dihydrobrom-abietinsäure, die bedeutend schwerer löslich ist als die Abietinsäure. Der Schmelzpunkt wurde zu 188—190° (unter Zersetzung) bestimmt. P. Lewy¹⁾, der die Verbindung schon beschrieben hat, gibt den Schmelzpunkt zu 170—175° an. (Er hatte die Säure nicht umkristallisiert.)

Bei der Analyse lieferten:

0.1182 g Sbst.: 0.0918 g AgBr, 0.039 g Br.

$C_{20}H_{39}O_2Br_2$. Ber. Br 3.44. Gef. Br 3.30.

Verhalten der Abietin- und Pimarsäure beim Erhitzen und bei der Vakuumdestillation.

Noch ehe die wahre Natur der isolierten Säuren bekannt war, dieselben vielmehr für Storesinole angesehen wurden, wurde ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft. (Tschirch und van Itallie²⁾ geben an, bei der trocknen Destillation Benzol, Toluol, Phenol, Kresol und Phenyl-acetylen erhalten zu haben.) Die Resultate sollen Erwähnung finden, da sie zur weiteren Sicherstellung der Identität der beiden Säuren mit den Coniferen-Harzsäuren beitragen.

Wurde die Verbindung vom Schmp. 158—165° langsam im Ölbad erhitzt, so fand bei ca. 260° eine deutliche Gasentwicklung statt; außerdem wurde bei der Prüfung mit Lackmuspapier die Entwicklung saurer Dämpfe konstatiert, die sich an kälteren Stellen wieder kondensierten. Der Versuch wurde in etwas größerem Maßstabe wiederholt und dabei Barytwasser vorgelegt, und gleichzeitig ein CO_2 -freier Luftstrom durch den Apparat geleitet. In der Barytvorlage trat, sobald die Temperatur von 260° erreicht war, starke Trübung und Abscheidung von $BaCO_3$ ein. Wurde das Barytwasser an-

¹⁾ P. Lewy, Z. a. Ch. 81, 145.

²⁾ Tschirch und van Itallie, Ar. 239, 506 u. 533.

gesäuert, so erfolgte Lösung unter Kohlensäure-Entwicklung, zugleich aber war ein deutlicher Geruch nach freien Fettsäuren wahrzunehmen. Bei der Destillation mit Schwefelsäure ging ein stark sauer reagierendes, intensiv nach Buttersäure riechendes Destillat über. Reaktion auf Essigsäure war negativ. Das Material reichte nicht hin, um die Säure analytisch zu charakterisieren, doch schien das Verhalten des Calciumsalzes nicht für Normalbuttersäure zu sprechen. Sehr wahrscheinlich liegt Isobuttersäure vor.

Die Säure erleidet also beim trocknen Erhitzen erstens CO₂-Abspaltung. Diese Beobachtung deckt sich mit der von Easterfield und Bagley¹⁾, als auch mit der von P. Lewy²⁾, nach der bei Destillation von Abietinsäure, selbst im Vakuum teilweise CO₂ auftritt. Die Bildung von Buttersäure wird nicht erwähnt. Sie steht aber sehr wahrscheinlich mit einer andern Angabe von Lewy³⁾ in Beziehung. Lewy konnte nämlich bei der Oxydation von Abietinsäure mit Permanganat Isobuttersäure isolieren, worauf der Nachweis des Vorhandenseins einer Isopropylgruppe im Abietinsäure-Molekül basiert. Die obige Beobachtung ist nicht nur eine Stütze dieser Ansicht, sondern die Abspaltung der Buttersäure als solche, ohne Oxydation, erlaubt noch einen erweiterten Schluß auf die Konstitution der Abietinsäure.

2. Destillation im Vakuum.

Es wurde hierzu das ursprüngliche Säuregemisch vom Schmp. 140—150° benutzt. Es wurde bei 15—20 mm Druck destilliert, bis sich Zersetzung bemerkbar machte. Es destillierte langsam ein nach Kolophonum riechendes, dickflüssiges Produkt über. Dieses wurde in der Vorlage selbst mit Wasser ausgekocht. Das Wasser, welches deutlich sauer reagierte, wurde mit reinem Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten eine stark saure, nach Buttersäure riechende Substanz hinterließ.

Das mit Wasser ausgezogene Destillationsprodukt wurde nun mit verdünnter Natronlauge behandelt. Es löste sich darin anscheinend vollständig auf, beim Erwärmen trat jedoch eine Trübung auf. Die alkalische Flüssigkeit wurde deshalb mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein farbloses, dickes Öl, das sich vollständig indifferent gegen Säuren und Alkalien verhielt, und den Eindruck eines Kohlenwasserstoffs machte. Es gibt schon in Spuren mit konzentrierter H₂SO₄ eine äußerst intensive Rotfärbung. Zur Krystallisation ließ es sich nicht bringen.

¹⁾ H. Easterfield und Bagley, Soc. 85, 1238.

²⁾ P. Lewy, Z. Ang. 18, 1740. ³⁾ P. Lewy, B. 42, 4306 [1909].

Zur fraktionierten Destillation reichte leider die Menge nicht aus. Jetzt, nachdem die wahre Natur der Säure erkannt ist, glaube ich zu der Vermutung berechtigt zu sein, daß es sich um Abietin, $C_{19}H_{30}$, handelt, welches sich aus Abietinsäure bei langsamer Destillation und auch teilweise bei der Vakuumdestillation bildet, gemäß der Formel $C_{20}H_{30}O_2 = C_{19}H_{30} + CO_2$, wie Easterfield und Bagley und später Lewy¹⁾ nachgewiesen haben.

Die vom Äther abgelassene Natronlauge läßt beim Ansäuern einen weißen flockigen Körper ausfallen, der beim Umkristallisieren bei 210° schmolz und hierdurch, sowie durch die Bildung des charakteristischen, schwerlöslichen Natriumsalzes als Pimarsäure anzusprechen ist. Die Pimarsäure war also unverändert im Vakuum übergegangen. Auch dies deckt sich mit der Angabe Vesterbergs²⁾), der zufolge Pimarsäure unverändert im Vakuum destilliert. — Abietinsäure konnte nicht isoliert werden, dagegen fand sich bei der Aufarbeitung des im Destillationskolben verbliebenen Rückstands noch Abietinsäure neben Buttersäure und sehr wahrscheinlich Abietin.

3. Verhalten der Pimarsäure beim Erhitzen.

Eine Probe der Pimarsäure (Schmp. 210°) wurde im Reagensglas im Ölbad erhitzt. Über 200° war auch hier eine CO_2 -Entwicklung zu beobachten, und ebenso ließ sich ein sauer reagierender, nach Fettsäure riechender Beschlag an den Wandungen des Glases konstatieren. Die Pimarsäure scheint sich also beim trocknen Erhitzen der Abietinsäure analog zu verhalten. In der Literatur finden sich darüber keine Angaben.

Die weitere Untersuchung des Storaxharzes ist noch nicht abgeschlossen. Das Filtrat von der ursprünglichen Bleifällung wurde von Blei befreit, nachdem vorher etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert worden war. Beim Eingießen in heißes Wasser erhält man eine Harzabscheidung, die beim Erwärmen der Fällungsflüssigkeit zusammenschmilzt. Im Wasser krystallisiert beim Erkalten Zimtsäure aus. Das Harz wird in Kalilauge von 10% gegeben, wobei sich bereits ein Teil löst, dann Alkohol zugesetzt und ca. 3—4 Stunden im Wasserbad erhitzt; zuletzt ohne Kübler, um den Alkohol abzutreiben. Beim Erkalten setzt sich am Boden ein dickes, öliges Produkt ab, welches auch bei einem erneuten Verseifungs-

¹⁾ P. Lewy, B. 39, 3043 [1906]. ²⁾ Vesterberg, B. 40, 120 [1907].

versuch sich nicht mehr ändert. Es handelt sich zum Teil um ätherische Öle, die schwer mit Wasserdampf flüchtig sind, und einen ausgesprochenen, an Menthol oder Thymol erinnernden Geruch besitzen. Sie sind noch nicht weiter untersucht worden. Die Natronlaugenlösung wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um die bei der Verseifung abgespaltenen Alkohole zu entfernen, auch durch Wasserdampf-Destillation kann man das schnell erreichen. Es handelt sich um Äthyl-, Phenylpropyl- und Zimtalkohol. Die Natronlauge wird dann stark mit Wasser verdünnt und erhitzt. Säuert man nun unter gutem Umrühren an, so fällt einmal Zimtsäure aus, die beim Erkalten massenhaft auskrystallisiert, zugleich aber steigt oben-auf ein zähes, braungelbes Harz. Dieses Harz besteht aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, deren Trennung ebenfalls gelungen ist. Die ungefähren Schmelzpunkte dieser Körper liegen:

1. bei ca. 80° (kleine Mengen),
2. » 110° als Keton nicht zu verestern, bildet er ein bei ca. 210° schmelzendes Semicarbazon,
3. » 168° gibt leicht Acetyl- und Benzoylester,
4. hochschmelzend, resenartig.

Über diese Verbindungen soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

173. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoylen-anthraniil und Bisanthranile, sowie Anthrachinon-azide.

(Experimentell bearb. mit Andree Constandachi und Max Thiele.)

[Technisch-chemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 20. Juni 1916.)

Versetzt man eine wäßrige Lösung eines Diazoniumsalzes der Anthrachinonreihe mit einer wäßrigen Lösung von Natriumazid, so tritt alsbald unter Entwicklung von Stickstoff die Bildung eines voluminösen Niederschlages ein, der als das entsprechende Anthrachinon-azid anzusprechen ist. Aus Anthrachinon-1-diazoniumsalz erhält man ein ganz schwach gelb gefärbtes Azid, während die entsprechende 2-Verbindung ungefärbt ist (vergl. Formeln I und II).

Diese beiden isomeren Azide nun sind recht unbeständige Verbindungen. Am Licht bräunen sie sich rasch. Wesentliche Unter-