

stoff-Entwicklung färbt sich das anfänglich gelbe Chlorhydrat allmählich graugrün. Abgesaugt, getrocknet und zur Entfernung von unverändertem Chlorhydrat mit Wasser fein zerrieben, abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Graues, krystallines Pulver, Schmp. 236—237°. Ausbeute 2.0 g = 45 %. Unlöslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln; löslich in siedendem Pyridin und Nitro-benzol.

0.1224 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 15.2 ccm N (17.5°, 751 mm). — 0.1392 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 753 mm).

C₂₇H₂₁O₃N₃. Ber. C 74.46, H 4.86, N 9.65.

Gef. > 74.68, 74.62, » 4.59, 4.68, » 9.58, 9.60.

109. Ossian Aschan: Über neue Kolophonium-Bestandteile, die Kolophensäuren und Analogen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 21. Februar 1921.)

1. Allgemeiner Teil.

An anderer Stelle¹⁾ habe ich über die Pinabietinsäure, eine neue einheitliche Harzsäure aus der rohen Harzseife der eingedickten Schwarzlauge von der Sulfat-cellulose-Fabrikation, berichtet. Während der Untersuchung über diesen Gegenstand wurden — bereits Ende des Jahres 1919 — weitere Bestandteile saurer Natur in demselben Rohmaterial, aufgefunden²⁾). Denselben kommt ein besonderes Interesse aus dem Grunde zu, daß sie außerdem sowohl in den amerikanischen, wie auch in den finnländischen Kolophoniumarten des Handels vorkommen. Die nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n-10}O₄ zusammengesetzten Säuren habe ich **Kolophensäuren** genannt³⁾). Außerdem wurden im Kolophonium einige diese Substanzen begleitende Säuren aufgefunden, die sich von den Kolophensäuren sowohl durch den Sättigungsgrad wie den Sauerstoffgehalt unterscheiden können.

¹⁾ Finska Kemistsamfundets Meddelanden **26**, 70, 94 [1917]; eine ausführliche, auf drei Abhandlungen verteilte Publikation über Pinabietinsäure wird binnen kurzem in den Annalen erscheinen.

²⁾ Vorläufige Mitteilung, am 12. Oktober 1920 dem Finska Kemistsamfund vorgetragen.

³⁾ Die Bezeichnung ist nicht mit dem von Klason und Köhler (Archiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 3 [1905]) für einige Harzsäuren des Abietinsäure-Typus C₂₀H₃₀O₃ gebrauchten Namen Kolophonsäuren zu verwechseln.

Soweit es bisher gelang, die von begleitenden Säuren schwer zu reinigenden Kolophensäuren in einheitlicher Form zu isolieren, unterscheiden sie sich, wie die Formel angibt, von den Harzsäuren dadurch, daß sie, obwohl einbasisch, vier Atome Sauerstoff enthalten. Für die Kolophensäuren ist ferner besonders eigentümlich, daß die Lösungen ihrer Alkalosalze, die übrigens nur wenig seifenähnlich schäumen, dunkelgelb bis bräunlichgelb sind, während die freien Säuren in reinem Zustande eine fast weiße, nur schwach gelbliche Nuance aufweisen. Folglich sind die konz. wäßrigen Lösungen der Alkalosalze gelbbraun bis kaffeebraun gefärbt. Es gelingt nicht, diese dunkle Färbung mit Knochenkohle zu entfärben. Die Moleküle der Kolophensäuren sind daher chromogener Natur. Obwohl sie mit Phenylhydrazin reagieren, konnte ihre Ketonnatur bisher nicht sicher festgestellt werden. Mit ammoniakalischer Silberlösung geben sie auch in der Wärme beständige Silbersalze. Aldehydsäuren liegen also nicht vor. Auch enthalten sie keine Lactonbindung, da sie beim Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilösung nur ein Mol Alkali aufnehmen. Dagegen scheint ein Hydroxyl vorhanden zu sein.

Vorkommen in der »Leimgalle«. In der Technik hat man schon längere Zeit mit den alkalischen Lösungen der Kolophensäuren zu tun gehabt. Bekanntlich scheidet der durch Kochen mit Soda event. unter Zusatz von Kochsalz in den Papierfabriken bereitete Harzleim beim nachherigen Stehen eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die Leimgalle, aus, die man wegfließen läßt. Nachdem ich die Kolophensäuren kennen gelernt hatte, schien es plausibel, daß die Färbung der Lösung von den Salzen dieser Säuren herrühren könnte. Tatsächlich gelang es, aus der in einer hiesigen Papierfabrik¹⁾ von amerikanischem Kolophonium erhaltenen Leimgalle wenigstens eine Säure abzuscheiden, die sich wie eine Kolophensäure verhielt. Daß solche Körper allgemein in diesem dunklen Nebenprodukt vorkommen, welches die Weißleimung des Papiers unvorteilhaft beeinflußt, ist in Anbetracht des Rohmaterials anzunehmen.

Die vorzunehmende eingehendere Untersuchung wird auch für die technische Bereitung des Kolophoniums einiges Interesse darbieten, indem es vielleicht dabei gelingen wird, Wege aufzufinden, auf welchen auch die minderwertigen, dunklen Sorten der Handelsware für die Leimung geeigneter gemacht werden können. Daß die gelbe bis braune Farbe eines jeden Kolophoniums, wenigstens zum erheblichen Teil, auf der Gegenwart von Kolophen-

¹⁾ Ich verdanke die Probe Hrn. Ingenieur E. Nyström in Walkiakoski, wofür ich ihm auch hier danken möchte.

säuren bezw. ihrer Begleitsäuren beruht, betrachte ich auf Grund meiner Erfahrungen als selbstverständlich. Sämtliche Lösungen der Kolophensäuren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln besitzen die gleich nuancierte gelbe bis braune Farbe wie das Kolophonium, welches als eine feste Lösung der darin vorhandenen Kolophensäuren betrachtet werden kann.

Auch auf die Beibehaltung der gegen die Oxydation an der Luft schützenden glasigen Konsistenz des Kolophoniums üben wohl die Kolophensäuren, welche allerlei Körper leicht auflösen, einen Einfluß aus, da sie selbst amorph und niedrig schmelzend sind. Sie haften auch den Harzsäuren äußerst stark an, weshalb diese nur mit großer Schwierigkeit von jenen befreit werden können. Darauf beruht wohl ferner, daß Mach¹⁾, Easterfield und Bagley²⁾ für die gewöhnliche Abietinsäure, wie auch ich selbst zunächst bei der Untersuchung der Pinabietinsäure, Zahlen bei der Analyse erhielten, die besser auf die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten. Auch der meistens zu niedrig bestimmte Schmelzpunkt der Abietinsäuren kann auf kleine Mengen anhaftender Kolophensäuren zurückgeführt werden.

Löslichkeit. Auch im Bier dürften die Kolophensäuren, deren Geschmack anhaltend bitter ist, vorkommen. Obwohl sie hochmolekulare einbasische Säuren sind, lösen sie sich nämlich etwas in Wasser. Man findet diesen eigentümlichen Geschmack, neben dem des feineren Bitterstoffs des Hopfens, besonders in einigen schlechteren Biersorten, worin derselbe in leicht erklärlicher Weise aus der dunklen Harzschicht der Lagergefäße herröhrt. Auch der typische bittere Geschmack des Kolophoniums entstammt wohl, wenigstens zum erheblichen Teil, da die Harzsäuren desselben völlig geschmacklos sind, den Kolophensäuren.

In organischen Lösungsmitteln sind sie, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, leicht löslich.

Die kolophensauren Salze.

Von den Harzsäuren unterscheiden sich die Kolophensäuren scharf durch die Leichtlöslichkeit ihrer Natriumsalze in kaltem Wasser, sowie durch die Beständigkeit dieser Salze gegen Kohlensäure, während die der Harzsäuren schwer löslich sind und die wäßrigen Alkalosalzlösungen derselben beim Einleiten von Kohlendioxyd als eigentümliche übersaure Salze, wie $C_{20}H_{29}O_2Na + 3C_{20}H_{30}O_2$, ausfallen. Der letztere Unterschied führte mich zuerst auf die Entdeckung und Abscheidung der stärker sauren Kolophen-

¹⁾ M. 14, 187 [1893]; 15, 627 [1894]. ²⁾ Soc. 85, 1238 [1904].

säuren, wie aus den weiter unten angegebenen Methoden zur Isolierung und Reinigung derselben hervorgeht. Auch in konz. Kochsalzlösungen, welche die Natriumresinate leicht aussalzen, sind die Alkalosalze der Kolophensäuren leicht löslich. Erst beim Versetzen mit festem Kochsalz bis zur Sättigung trüben sich ihre Lösungen etwas unter Abscheidung zäher Tropfen der Salze. Beim Verdunsten ihrer wässrigen bzw. alkoholischen Lösungen sind die in feuchtem Zustande seifenartigen, in trocknen schwach gelblich-weißen und nicht hygroskopischen Alkalosalze luftbeständig.

Die Calcium- und Bariumsalze sind in viel Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Aus den Lösungen der Ammoniumsalze, die in konz. Form dicke Sole bilden, fallen jene Salze mit Calcium- und Bariumchlorid fest aus. Beim Eindampfen konzentrierter oder verdünnterer Lösungen in der Wärme treten diese Salze als glänzende Häutchen auf, die dünnen Krystallblättchen ähneln. Auch die Silber- und Kupfersalze werden von viel Wasser zu etwas trüben und wohl kolloidalen Lösungen aufgenommen.

Die Kolophensäuren sind stark ungesättigt und entfärben Kaliumpermanganat-Lösungen momentan. Über die Produkte dieser Oxydation soll später berichtet werden.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure bzw. Salpetersäure.

Farbenreaktionen. Die Kolophensäuren, welche ungesättigte alicyclische Verbindungen sind, verhalten sich zugleich als phenolartige Benzolkörper. In konz. Salpetersäure (1.48) lösen sie sich unter starker Wärmeentwicklung momentan auf. Man muß kräftig kühlen, damit nicht eine heftige Entwicklung von N-Oxyden auftritt. Mit Eis gekühlt, lösen sie sich unter Braunfärbung auf. Das Produkt fällt, auf Eis gegossen, in gelben, zum Teil krystallinischen Flocken aus, die sich mit rotorangegelber Farbe in Soda und Ammoniak auflösen. Konz. Schwefelsäure bringt die Kolophensäuren mit gelbstichig rötlicher Farbe in Lösung, die nach kurzer Zeit fast blutrot erscheint und längere Zeit beständig ist (charakteristische Reaktion). Die Pinabietinsäure gibt unter denselben Umständen eine rein gelbe, wie Kaliumchromat aussehende Farbe.

Mit dem Machschen Reagens¹⁾ für Abietinsäure — ich löste einige Zentigramme der Kolophensäuren in 1—2 ccm eines Gemenges von etwa 4 Vol. Chloroform und 1 Vol. Acetanhydrid und setzte ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu — tritt eine charakteristische Reaktion ein. Während z. B. die Pinabietinsäure eine Rotfärbung

¹⁾ M. 15, 631 [1894].

gibt, die unmittelbar über Blau in ein schönes, $\frac{1}{2}$ Stde. oder noch länger beständiges Violett übergeht, das nachher bräunlich grün erscheint, tritt bei den Kolophensäuren ein sehr unbeständiges, häufig nur einen Moment sichtbares Rot auf, das ohne Blaufärbung in eine schwache Violettfärbung übergeht, bevor die Endfarbe, ein bräunliches Grün, auftritt. Da auch Cholesterin mit dem Reagens fast dieselbe Farbenskala durchläuft wie die Pinabietinsäure (und auch die Abietinsäure von Mach), nur mit dem Unterschiede, daß bei dem hochmolekularen Alkohol die Rot- und Blaufärbung beständig, die violette Farbe dagegen unansehnlicher ist und eine rein grüne Endfarbe bestehen bleibt, so scheint es plausibel, daß die Harzsäuren und die Kolophensäuren, obwohl die Färbungen bei ihnen weniger ausgeprägt hervortreten, in ihrem Bau mit dem Cholesterin Analogien aufzuweisen haben. Auch beim Eindunsten der Kolophensäuren mit etwas Eisenchlorid und konz. Salzsäure auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade zeigen die 3 Körpergruppen darin viel Ähnlichkeit, daß bei dem Cholesterin und den Kolophensäuren eine gelbrote bzw. rote, bei der Pinabietinsäure eine orangegelbe Färbung ringförmig auftritt, nämlich da, wo das Reagens obenan am lebhaftesten verdampfte. Die festen Partikelchen der Substanzen bleiben als dunkle, grünlich-braune Massen zurück.

Künstliche Darstellung einer Kolophensäure.

Über den Ursprung der Kolophensäuren, ob sie nämlich schon in dem ausgeflossenen Pinusharze neben den Harzsäuren fertig gebildet vorkommen, oder aber später in der Kolophoniumschmelze durch die Lufteinwirkung entstehen, war vorläufig nichts zu entscheiden. Aus dem Grunde hat es einiges Interesse, daß wenigstens eine Säure dieser Reihe als Oxydationsprodukt der von mir aufgefundenen Pinabietinsäure entsteht. Es gelang nämlich, durch Behandlung des Natriumsalzes derselben mit Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbade, nicht unbedeutende Mengen, bis zu etwa 25 %, einer einbasischen Säure derselben Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_4$, dem Molgewicht und denselben allgemeinen Eigenschaften wie die Hexadeka-kolophensäure mit derselben Formel (vergl. bezüglich der Nomenklatur unten) zu isolieren, die ich im Anfang dieser Arbeit als Begleiter der Pinabietinsäure aus der Harzseife der Sulfat-cellulose-Lauge erhalten hatte. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß die Kolophensäuren auch in der Kolophoniumschmelze durch Oxydation entstehen.

Unter Umständen, die noch nicht völlig klargelegt sind, entstehen Kolophensäuren bzw. ihre Begleiter auch durch die Einwirkung von freiem Sauerstoff auf die Harzsäuren bei niedriger Temperatur, worüber ich demnächst berichten werde.

Es scheint, daß die Kolophensäuren ihrem ganzen Verhalten nach einer nur wenig bekannten bzw. bisher unbekannten Reihe organischer Verbindungen angehören. Daß ihr Molekül chromogen ist, möchte ich als feststehend hinstellen.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß diese Säuren bei der Elementaranalyse sogar im Sauerstoffstrome nur schwer verbrennen. Wenn man ihre mit relativ hohem Molgewicht verbundene amorphe Natur, die ein Umkristallisieren nicht zuläßt (weshalb man bei ihrer Reinigung zu häufigem Umlösen und Umfällen greifen muß) und ferner die Neigung der Kolophensäuren, Fremdkörper leicht aufzunehmen, in Betracht zieht, so versteht man leicht die bei der Feststellung ihrer Zusammensetzung auftretenden Schwierigkeiten. Dies gelang manchmal erst nach wiederholtem Analysieren.

Das Molgewicht wurde meistens durch Titrieren bestimmt, jedoch sind ganz genaue Zahlen wegen der dunklen Farbe der Alkalisalz-Lösungen selten erreichbar. Die kolloidale Natur und Wasserlöslichkeit der Silbersalze erschweren wiederum die Molgewichts-Bestimmungen auf diesem Wege erheblich.

Trotz mehr als einjähriger Arbeit, woran hauptsächlich die HHrn. A. Wuokko und V. Venäläinen, in einigen Details außerdem Frl. Irja Klemola und E. A. O. Nordenswan, beteiligt waren, bedarf die Untersuchung in Anbetracht der genannten Schwierigkeiten in mancher Hinsicht noch einer Ergänzung, was die Fortführung meiner Versuche veranlassen wird.

Nomenklatur.

Wegen der völligen Unkenntnis über den inneren Bau der Kolophensäuren muß für ihre Bezeichnung vorläufig ein ganz allgemeines Prinzip gebraucht werden. Ich habe dafür die Zahl der Kohlenstoffatome in der aus der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}O_4$ hergeleiteten Zusammensetzung gewählt. Den folgenden vier Kolophensäuren, deren Existenz als einigermaßen feststehend betrachtet sein dürfte, kämen demnach folgende Namen zu:

$C_{16}H_{22}O_4$ Hexadeka-kolophensäure,
 $C_{17}H_{24}O_4$ Heptadeka-kolophensäure,
 $C_{18}H_{26}O_4$ Oktadeka-kolophensäure,
 $C_{20}H_{30}O_4$ Eikosi-kolophensäure

Neben diesen eigentlichen Säuren wurden, wie eingangs angedeutet, noch einige Begleitsäuren beobachtet, die, ihren Analysen entsprechend nach den beiden anderen Reihen $C_nH_{2n-8}O_4$ bzw. $C_nH_{2n-12}O_3$ zusammengesetzt zu sein scheinen, obwohl sie vieles mit den Kolophensäuren gemeinsam haben.

Die Identifizierung sämtlicher vorgenannter Säuren ist schwierig, weil sie auf Grund der amorphen Natur beim Erhitzen nur allmählich erweichen bzw. schmelzen. Das Erweichen findet meist um 80°, das Schmelzen etwas oberhalb 100° statt. Die Zusammensetzung der begleitenden Säuren gebe ich nur mit Vorbehalt an.

2. Spezieller Teil.

A. Das Rohmaterial und Methodisches.

1. Die Mutterlaugen der Pinabietinsäure.

Das Rohmaterial für diesen Teil der Arbeit, das ich im Folgenden mit Ia) bezeichne, wurde mir von dem bekannten hiesigen Chemiker, Ingenieur Alfons Hellström in Firma W. Gutzeit u. Co., Kotka (Finnland), zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier bestens danke. Es war durch Destillation mit überhitztem Dampf aus dem sogen. Fichtenöl (schwedisch Tallolja genannt) erhalten, welches entsteht, wenn die aus der Schwarzlauge von der Sulfat-cellulose-Darstellung abgeschiedene Harzseife mit Schwefelsäure (bezw. Na-Bisulfat) ausgefällt wird. Aus dem ölichen Destillate hatten sich beim Stehen feste, kartoffelgroße Knollen von gelber bis gelbbrauner Farbe ausgeschieden. Von dem flüssigen Teil des Kiefernöls getrennt, stellten sie das vorliegende Material dar. Im Innern bestanden die Knollen aus Anhäufungen glänzender kleiner Krystalle von roher Pinabietinsäure. Das Äußere bildete eine zähe, dunkelbraune Masse, die sich beim Verreiben mit Methylalkohol fast völlig auflöste, während die auch darin vorhandene Pinabietinsäure zum größten Teil ungelöst blieb und abgesaugt werden konnte.

Ich gebe im Folgenden drei Verfahren an: a), b) und c), die überhaupt für die Isolierung der vorliegenden Säuren benutzt wurden.

Verfahren a: Der von dem methylalkoholischen Auszug der rohen Pinabietinsäure beim Verdampfen zurückbleibende sirupöse Rückstand wurde unter Kochen in etwa 1-proz. Sodalösung, event. unter Zusatz von Wasser, aufgelöst. Aus der dunkelbraunen Lösung wurde nach dem Erkalten die rohe Pinabietinsäure als Natriumsalz durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden und die Harzseife mit konz. Kochsalzlösung gewaschen, bis keine gefärbte Lösung mehr entstand. Die erhaltenen Lösungen liefern auf Zusatz von verd. Schwefelsäure eine voluminöse Fällung, die bald körnig wird. Sie wird von neuem in verd. Sodalösung aufgenommen, die leicht die Säure auflöst. Zur Abscheidung des noch vorhandenen Resinats leitet man in die dunkle Lösung Kohlendibxyd so lange ein, bis keine Fällung mehr entsteht, und fällt von neuem die Säure, diesmal die Hexadeka-kolophensäure, $C_{16}H_{22}O_4$, mit wenig Salzsäure in geringem Überschuß aus. Es empfiehlt sich, diese Operation wenigstens zweimal zu wiederholen, wodurch kleine Mengen begleitender Säuren entfernt werden. Jedesmal saugt man

die pulverige Substanz gut ab. Schließlich wird mit kaltem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlor-Reaktion ausgewaschen und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

2. Das Kolophonium des Handels.

Nachdem die Hexadeka-kolophensäure (s. o.) isoliert worden war, wurden verschiedene zugängliche Kolophoniumsorten, einige amerikanische und eine einheimische, auf das Vorkommen derselben geprüft, was sogleich Erfolg hatte. Erstens fanden wir, daß, nachdem die in großem Überschuß vorhandenen Harzsäuren als schwerlösliche Natriumsalze durch Filtrieren entfernt worden waren, die zurückbleibenden Mutterlaugen gelbbraun bis kaffeebraun waren, und zweitens konnten die noch vorhandenen kleinen Natriumresinat-Mengen aus der alkalischen Flüssigkeit mittels Kohlensäure als übersaure Salze abgeschieden werden, während die kolophensauren Salze unzerlegt in der Flüssigkeit zurückblieben und nachher mit Salzsäure ausgefällt wurden.

Die angewandten, ganz zufällig angekauften Handelssorten von Kolophonium wurden mit römischen Ziffern bezeichnet, um sie im Folgenden zu unterscheiden:

- I. Dunkelbraunes amerikanisches Kolophonium,
- II. Hellbraunes » »
- III. Dunkelbraunes » »
- IV. Ganz helles » »
- V. Dunkles finnländisches »

(V. enthielt viel in Soda unlösliches.)

Es zeigte sich bald, daß die alkalische Mutterlauge, welche bei dem weiter oben für den Pinabietinsäure-Auszug angegebenen Verfahren a) nach dem Entfernen der Harzsäuren resultiert, mehrere Säuren vom Kolophensäure-Typus enthielt. Die Rohsäuren, deren Menge in den verschiedenen Kolophoniumproben zwischen 2—10 % variierte — besonders wenig war in der hellen amerikanischen Probe vorhanden —, wurden durch Behandlung mit Benzol bzw. Petroläther in verschiedene Fraktionen geteilt, wie weiter unten gezeigt wird, und dadurch gereinigt.

Die Abscheidung der Kolophensäuren aus den Kolophoniumproben erfolgte sowohl nach dem obigen Verfahren a), wie auch nach den beiden folgenden Verfahren b) und c).

Verfahren b): 100 g des Kolophoniums (als $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet) wurden in einer Lösung von 1.1 Äquival. Na_2CO_3 in 1 l Wasser so lange fast bis zum Kochen erhitzt, bis sich alles aufgelöst hatte bzw. nichts mehr in Lösung ging. In die braungefärbte, kolloidale Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet (etwa 6 Std.), so

lange noch Fällung bzw. deutliche Trübung eintrat. Der oftmals teils feste, teils halbfeste Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltriert und das Produkt, nachdem eine kleine Probe keine weitere Fällung mit Kohlensäure ergab, aus dem Filtrat mit soviel Salzsäure (etwa 1.12) ausgefällt, bis ein deutlich saurer Geschmack hervortrat. Die ausgesetzte, schwach gelblich gefärbte, weiße Säure wurde, wieder in kalter Soda, die sie leicht unter Entwicklung von Kohlendioxyd auflöste, aufgenommen und von neuem mit Salzsäure vorsichtig ausgefällt, mit kaltem Wasser mehrmals unter Absaugen gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eventuell wird das Umlösen nochmals ausgeführt, falls die Säure nicht genügend ungelöst ist, und dann, wie unten angegeben wird, mittels Benzols bzw. Petroläthers in die drei Fraktionen 1., 2. und 3. getrennt.

Verfahren c): 100 g Kolophoniumpulver, 1 Äquiv. kalz. Soda und 2 l Wasser wurden bis zur Bildung einer (kolloidalen) Lösung gekocht, und die noch heiße Lösung mit 32 g Natriumchlorid versetzt, wobei die Natriumresinate als zähe Masse ausfielen. Letztere wurden nach dem Erkalten entfernt und zu der Lösung nochmals 13 g Natriumchlorid zugegeben, so daß im ganzen 45 g desselben gebraucht wurden; jedoch findet keine weitere Ausfällung statt. Durch die Lösung wird 5 Stdn. Kohlendioxyd geleitet, wobei noch etwas Resinat ausfällt. Nachdem eine filtrierte Probe der Lösung keine weitere Fällung mit Kohlensäure ergeben hat, fällt man die Kolophensäure mit möglichst wenig Salzsäure aus, reinigt sie und trocknet wie oben bei b). Ausbeute aus finnländischem Kolophonium 4.8 g roher Kolophensäure.

Bei einem Versuch, nur die halbe Menge (1 l Wasser) bei dieser Art des Arbeitens zuzusetzen, wurden bei demselben Material und sonst gleicher Behandlung nur 3.1 g gewonnen. Bei Zugabe einer größeren Kochsalzmenge (180 g), während gleichzeitig die Wassermenge auf 1 l gehalten wurde, war die Ausbeute nur 1.6 %. Wurde das Kochsalz (180 g) von Anfang an bei der ersten Auflösung des Kolophoniums zugesetzt, aber sonst gleich gearbeitet, so verminderte sich die Ausbeute auf 0.72 %. Diese ist also von der Arbeitsweise sehr abhängig. Die unter c) zuerst angegebenen Wasser- und Kochsalzmengen, und diese Art des Arbeitens sonst, liefern die beste Ausbeute und die einheitlichste Kolophensäure.

Die ganze Menge der Säure wird fast niemals in einer Operation aus dem Kolophonium abgegeben. Es lohnt sich daher fast immer, die durch Kochsalz abgeschiedenen, in Wasser schwer löslichen Natriumresinate von neuem aufzulösen und auszufällen, sowie die Behandlung der Filtrate auf Kolophensäuren vorzunehmen. Noch bei einer dritten Behandlung fallen kleinere Mengen derselben Säuren heraus.

Zur

Reinigung und Trennung der Kolophensäuren,
wenn mehrere und, wie fast immer, eventuell begleitende Säuren von
ähnlichem allgemeinen Charakter der Kolophensäuren vorhanden sind,

habe ich die Löslichkeit derselben in Benzol und das Ausfallen mit niedrig siedendem Petroläther verwertet.

Die eigentlichen Kolophensäuren $C_n H_{2n-10} O_4$, lösen sich bereits in kaltem Benzol, während oft ein Teil der Nebensäuren sogar in heißem Benzol ungelöst bleibt. Am besten erwärmt man die Rohsäuren mit der 10-fachen Menge des Lösungsmittels auf dem Wasserbade. Dabei bleibt nicht selten ein erheblicher Teil der letztgenannten als voluminöses Gel völlig zurück. Ein kleinerer Teil, der aus einer anderen Art von Begleitsäuren besteht, die sich sogar in Petroläther auflösen, geht aber neben den Kolophensäuren in die Benzollösung über. Nach dem Einengen dieser Lösung bis auf die Hälfte scheidet man dann mit Petroläther die Kolophensäuren als gelbbraune, an die Gefäßwände sich anlagernde Masse ab. Die benzol-unlöslichen Säuren bezeichne ich zur besseren Übersicht mit 1., die in Benzol löslichen, aber in Petroläther unlöslichen Kolophensäuren mit 2., und die in der Benzol-Petroläther-Mutterlauge mit 3., welche Ziffern als Indices zu der Bezeichnung des verarbeiteten Kolophoniums (I, II, III, IV usw., vergl. oben) beigefügt werden. Es bedeutet also z. B. nachstehend V_1 , die in Benzol unlösliche Nebensäure in finnischem Kolophonium (sie kommt hier nur in kleiner Menge vor), V_2 die darin vorhandene wahre Kolophensäure, und V_3 die nachher in der Benzol-Petroläther-Mutterlauge gelöst gebliebene Nebensäure.

Die Nebensäuren vom Typus 1. sind fast immer dunkler gefärbt als die wahren Kolophensäuren; die Nebensäuren 3. sowie ihre alkalischen Lösungen besitzen eine blassere, oft rein weiße Farbe als die Kolophensäuren; auch ihre gleichartigen alkalischen Salzlösungen sind nur schwach gefärbt. Erstere enthalten im allgemeinen mehr Asche als die wahren Kolophensäuren und die Nebensäuren des Typus 3. Der Typus 1. zeigt eine gelbere Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure, und auch die Machsche Reaktion fällt blasser aus, während sie bei den Säuren 3. deutlicher zu erkennen ist. Letztere schmecken auch weniger bitter als die Säuren 1. und die Kolophensäuren 2.

Nachdem die drei Fraktionen 1., 2. und 3. in der angegebenen Weise getrennt worden sind, befreit man sie von dem ihnen stark anhaftenden Benzol bzw. Petroläther, die sogar beim wochenlangen Verweilen im Exsiccator nicht völlig zu entfernen sind, in folgender Weise: Man löst sie gleich nach der Trennung in Soda und treibt die Lösungsmittel von den trüben Lösungen durch Wegkochen ab, fällt nachher die Säuren wieder mit Salzsäure aus, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie im Vakuum.

B. Versuche.

1. Hexadeka-kolophensäure, $C_{16}H_{22}O_4$.

Die im speziellen Teil A. 1 erwähnte, aus den Mutterlaugen der Pinabietinsäure isolierte Kolophensäure dieser Zusammensetzung tritt in zwei Modifikationen auf. Aus konzentrierter Lösung ihres Natriumsalzes ausgefällt, bildet sie größere gelbe Körner, aus einer verdünnten Lösung ein fast farbloses Pulver mit gelblichem Stich. Letzteres schmilzt allmählich bei $86-98^\circ$, die körnige Säure etwas höher, bei $96-105^\circ$, zu zähen Tropfen. Beim Erhitzen der Schmelzproben trat Gasentwicklung bei $128-130^\circ$ ein, wobei wahrscheinlich Wasser abgespalten wurde, da eine etwa $\frac{1}{2}$ Stde. sogar auf 250° erhitzte Probe nach Auflösen in Soda und Austälen mit Salzsäure wieder die ursprüngliche Säure anscheinend unverändert regenerierte. Die beiden Modifikationen, deren ungleicher Schmelzpunkt nur auf eine verschiedenartige Verteilung zurückzuführen ist, lassen sich durch Variieren der Fällungsbedingungen beliebig in einander verwandeln. Die mit beiden angestellten quantitativen Proben auf Stickstoff bezw. Schwefel fielen negativ aus. Beide haben auch dieselbe Zusammensetzung:

1. Ungefärzte Säure: 0.0760 g Sbst.: 0.1922 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . —
2. Gelbe Säure: 0.1968 g Sbst.: 0.4966 g CO_2 , 0.1430 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 0.4095 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .

$C_{16}H_{22}O_4$. Ber. C 69.06, H 7.91

1. Gef. • 68.97, • 7.87.

2. » • 68.82, 68.94, » 8.13, 7.91.

Um die Einheitlichkeit der Säure festzustellen, wurde sie (die gelbe Modifikation) in Benzol gelöst, und die filtrierte Lösung mit Petroläther ausgefällt (Probe I.). Nach Verdampfen der Mutterlauge wurde der Rückstand II. erhalten. Beide wurden von neuem analysiert:

I. 0.1500 g Sbst.: 0.3794 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — II. 0.1512 g Sbst.: 0.3827 g CO_2 , 0.1062 g H_2O .

Gef. I. C 68.96, H 7.78.

» II. » 69.03, » 7.86.

Die Säure war demnach einheitlich. Das Molgewicht wurde durch Analyse des graustichig rötlichgelben, in viel Wasser löslichen, aus der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat ausgefällten Silbersalzes festgestellt:

0.2000 g Sbst.: 0.0547 g Ag. — 0.1798 g Sbst.: 0.0496 g Ag.

$C_{16}H_{21}O_4Ag$ Ber. Ag 28.05. Gef. Ag 27.35, 27.58.

Aus den Analysen geht ferner hervor, daß die Säure einbasisch ist.

Drehungsvermögen der Säure. Die Bestimmungen wurden in Benzol sowohl mit der fast farblosen Säure I. wie der gelben Säure II. (s. o.) im 2-dm-Rohr ausgeführt. Die Drehwerte fielen wegen der tiefen Farbe der Lösungen etwas variierend aus.

I. 0.2000 g Sbst.: 25.0 g Benzol, $d_{17} = 0.8860$, $\alpha_D = + 0.317^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = + 22.33^\circ$. — II. 0.2000 g Sbst.: 25.0 g Benzol, $d_{17} = 0.8860$, $\alpha_D = + 0.307^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = + 21.66^\circ$.

Auch gegen schmelzendes Kali zeigt sich die Säure sehr beständig. Dies war von vornherein anzunehmen, da sie, an Alkalien gebunden, weder durch die in den Sulfat-cellulose-Kochern, noch beim Eindampfen der Schwarzlauge herrschende hohe Temperatur verändert worden war. Eine Probe wurde nun mit etwa der 6-fachen Menge Kali und einigen Tropfen Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Das gebildete Salz der Säure wurde von der Lauge gar nicht benetzt, sondern schwamm darauf. Bei einer Temperatur von etwa 300° fing es an, brenzliche Dämpfe abzugeben. Trotzdem gelang es, nach dem Abbrechen des Versuchs bei noch höherer Temperatur, aus der anscheinend zersetzenen Masse die ursprüngliche Säure, welche durch braungelbe Farbe ihrer alkalischen Lösungen und Verschwinden der Farbe bezw. durch die flockige Ausfällung auf Zusatz von Mineralsäuren leicht nachweisbar war, in nicht unbeträchtlicher Menge zurückzugewinnen¹⁾.

Daß die Kolophensäure keinen Lactonring enthielt, ließ sich schon aus der Analyse des Silbersalzes schließen. Um diese Frage endgültig zu lösen, wurden 2.78 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) derselben 3 Stdn. mit 10 ccm 2-n. Kalilösung, d. h. mit der einer zweibasischen Säure $C_{16}H_{22}O_4$ bezw. einer aus dieser event. erhältlichen Lactonsäure, $C_{16}H_{24}O_5$, genau entspregenden Menge von 2 KOH, im Wasserbade erhitzt. Beim Zurücktitrieren der kalt gewordenen Lösung wurden nachher genau 5 ccm 2-n. Salzsäure verbraucht. Die Säure war also auch hiernach keine Lactonsäure. Zugleich wurde das Molgewicht derselben zu 278 von neuem bestimmt.

Um die Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome außerhalb des Carboxyls der Säure eventuell festzustellen, wurde auf die Ketogruppe

¹⁾ Für die Beständigkeit der an Alkali gebundenen Kolophensäuren in der Hitze spricht auch folgender Versuch: Aus dem körnig granulierten, völlig schwarzen, alkalischen Rückstand von den rotierenden Sodaöfen einer hiesigen Sulfat-cellulose-Fabrik ließ sich durch Ausziehen mit Wasser eine dunkle Lösung erhalten, die an Kolophensäure-Lösungen erinnerte, und aus welcher mit Salzsäure eine gelblich-braune Säure ausfiel, die, auf $50-60^\circ$ vorsichtig erwärmt, pulverig wurde und sich wieder in Alkalien mit brauner Farbe auflöste.

geprüft. Die in Eisessig aufgelöste Kolophensäure ergab mit Phenylhydrazin, in 50-proz. Essigsäure gelöst, nach einer Weile einen dunklen, harzartigen Niederschlag, was auf ihre Keton-Natur deuten könnte. Eine Aldehydgruppe war, wegen der Beständigkeit des Silbersalzes in ammoniakalischer Lösung, nicht vorhanden. Dagegen ergab die Prüfung auf die Hydroxylgruppe ein positives Resultat, indem sich die Säure acetylieren ließ.

2 g Säure, 8 g Acetanhydrid und 4 g entwässerten Natriumacetats wurden 8 Std. gekocht, das Anhydrid mit heißem Wasser zerlegt, das dabei ungelöst gebliebene Produkt zweimal in Soda aufgelöst, was auch noch jetzt unter Dunkelfärbung, wie bei der ursprünglichen Säure, geschah, und mit Salzsäure wieder abgeschieden. Die Säure fiel voluminös aus, wurde aber bald pulverig. Sie wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen.

Beim Titrieren mit verd. alkoholischem Kali (Titer 0.00577) in der Kälte wurden 1) auf 0.1031 g im Vakuum getrockneter Säure 3.3 ccm der Kalilösung, und 2) auf 0.1154 g Sbst. 3.69 ccm verbraucht. Dem entspricht in 1) 0.01904 g bzw. in 2) 0.02129 g KOH. Für eine monoacetylierte Hexadeka-kolophensäure, $C_{15}H_{20}O(O.C_2H_4O).CO_2H$ ($= C_{18}H_{24}O_5$), würden sich berechnen: für 1) 0.01804 g bzw. für 2) 0.0205 g KOH. Die erhaltenen Zahlen stimmen also mit den berechneten leidlich überein.

Beim Kochen der Substanz mit alkoholischem Kali trat dagegen Verseifung ein, und es waren zwei Mole KOH dafür nötig. 0.1412 g Sbst. verbrauchten nämlich 8.31 ccm derselben alkoholischen Kalilösung wie oben. Gefunden wurde 0.0479 g KOH; berechnet, unter Annahme einer Acetylgruppe, 0.4944 g.

Dadurch war eine Hydroxylgruppe in dem Kern der ursprünglichen Säure wahrscheinlich. Das vierte Sauerstoffatom der Kolophensäure wäre also nicht als Hydroxyl vorhanden. Daß der Acetylierung keine Umlagerung (Enolisierung) vorhergegangen ist, scheint daraus hervorzugehen, daß die Acetylverbindung mit derselben Dunkelfärbung in Soda löslich ist wie die Kolophensäure selbst. Wahrscheinlich steht die Färbung dann mit dem vierten Sauerstoffatom im Zusammenhang.

Hexadeka-kolophensäure, $C_{16}H_{22}O_4$, aus amerikanischem Kolophonium.

Die Säure scheint nicht in allen Sorten dieser Abstammung vorzukommen, jedoch gelang es, sie in zwei Handelsproben, nämlich I. und IV. (s. den speziellen Teil, Kap. A. 2, S. 874) aufzufinden.

Die Probe I., ein dunkelbraunes Kolophonium, wurde nach dem obigen Verfahren b) behandelt, jedoch mit dem Unterschiede, daß statt Sodalösung eine 2-proz. Natronlauge beim Auflösen, und eine

relativ große Menge Natriumbicarbonat zur Ausfällung des Natriumresinats angewandt wurde. Aus der abdekantierten gelbbraunen Lösung wurde die Kolophensäure mit Säure ausgefällt und zweimal durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Diese in einer zu etwa 5% auf das Rohmaterial berechneten Ausbente erhaltene Säure zeigte den etwas höheren Schmp. 115—123°, war aber trotzdem nicht ganz rein.

0.0945 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.0948 g Sbst.: 0.2434 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 0.3711 g CO₂, 0.1063 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.06, H 7.91,

Gef. » 69.15, 70.02, 68.94, » 8.05, 7.92, 7.87.

Im Mittel: » 69.37, » 7.95.

Auch diese Hexadeka-kolophen-säure entwickelte, ebenso wie die aus den Pinabietinsäure-Mutterlaugen, bei etwa 128—130° Gasblasen (Wasser?). Das Drehungsvermögen war in einer Lösung von 0.0500 g Säure in 12.5000 g Benzol, bei $d = 0.8822$, $l = 2$ dm und $\alpha_D = +0.189^\circ$, $[\alpha]_D = +28.8^\circ$, in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Kolophensäure in der rohen Pinabietinsäure. Auch die Farbenreaktionen fielen hier wie gewöhnlich aus.

Als die Probe IV. des bellen amerikanischen Kolophoniums nach dem Verfahren b) verarbeitet wurde, und der durch Behandlung der erhaltenen rohen Kolophensäure mit kaltem Benzol erhaltene Rückstand IV₁ (vergl. bezügl. der Bezeichnung oben über Reinigung und Trennung der Kolophensäuren) mit kochendem Benzol weiter behandelt wurde, fiel aus der eingeengten filtrierten Benzollösung mit Petroläther in kleiner Menge eine Säure von der Zusammensetzung C₁₆H₂₂O₄ als fast farbloses Pulver au. Nach dem Umfällen aus Soda mit Salzsäure ergab die Analyse:

0.1152 g Sbst.: 0.2922 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.06, H 7.91.

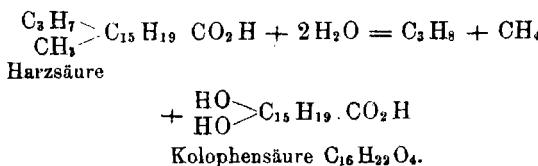
Gef. » 69.18, » 7.96.

Anhang:

Künstlich dargestellte Hexadeka-kolophensäure.

Um einen Einblick in die strukturelle Natur dieser allgemein vorkommenden Kolophensäure zu gewinnen, und von der Tatsache ausgehend, daß sie die Pinabietinsäure begleitet und somit aus dieser durch Oxydation entstanden sein könnte, wurde versucht, sie aus der letztgenannten darzustellen, was auch gelang. Zunächst leitete ich Lust durch die soda-alkalische Lösung der Pinabietinsäure; das Resultat war aber nicht eindeutig und wird erst bei anderer Gelegenheit, nach Vervollständigung der Versuche, mitgeteilt. Mehr Erfolg hatte

indes die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd, welches Agens gleichzeitig Sauerstoff abgibt und dabei Wasser in *statu nascendi* erzeugt. Die vorliegende Kolophensäure könnte aufgefaßt werden als die Di-oxyverbindung $C_{16}H_{20}(OH)_2O_2$, eines niedrigeren Homologen, $C_{16}H_{22}O_2$, der Pinabietinsäure oder einer anderen Harzsäure, woraus sie durch eine hydrolytische Reaktion in der Weise hergeleitet werden könnte, daß die Isopropyl- und eine Methylgruppe ausgetreten und durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt wären, nach der schematischen Gleichung:



Die Abspaltung der Seitenketten würde nicht in Form der betreffenden Kohlenwasserstoffe erfolgen, sondern z. B. als Aceton bezw. Ameisensäure, wozu sie durch den Sauerstoff aus überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden könnten, während die zugleich nascierenden Wassermoleküle die Hydrolyse bewirkten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die letztere Reaktion bei der Pinabietinsäure sogar ziemlich leicht zustande kommt, da diese Säure nach der von Virtanen¹⁾ in meinem Laboratorium wahrscheinlich gemachten Strukturformel sowohl die Isopropyl- als auch eine Methylgruppe quaternär und in einer zur Abspaltung sterisch bevorzugten Stellung gebunden enthält. Daß zwei Hydroxyle außerhalb des Carboxyls bei einer Reaktion dieser Art resultieren müßten, ist nicht nötig, da ja sekundäre Umlagerung stattfinden könnte. Tatsächlich scheint auch (s. o.) nur ein Hydroxyl in der Kolophensäure vorhanden zu sein.

2 g Pinabietinsäure, in 1.25 Äquiv. Soda und einer zur Lösung des Resinates genügenden Wassermenge aufgenommen, wurde, nach Filtrieren der Lösung, mit 4 Mol. H_2O_2 (das Agens enthielt 236 g pro l) versetzt, erst in der Kälte behandelt, und dann, da hierbei keine Reaktion stattfand, auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Sauerstoff mehr entwich. Die farblose Lösung wurde dabei rotgelb gefärbt. Unveränderte Pinabietinsäure wurde mit CO_2 ausgefällt und die Kolophensäure aus dem Filtrat mit Salzsäure in einer Menge von 0.35 g (= 17.5 %) abgeschieden.

Bei einem weiteren Versuch wurden 8 Mole H_2O_2 angewandt, aber sonst ähnlich gearbeitet. Ausbeute an Kolophensäure 0.45 g (22.5 %).

Die vereinigten Mengen (0.79 g) der Rohsäure, die VII genannt werden mag, wurde beim Kochen mit 10 Tln. Benzol völlig gelöst; eine Säure VII₁ war also nicht vorhanden. Beim Versetzen der ein-

¹⁾ Vergl. die Fußnote 1 S. 867.

geengten Benzol-Lösung mit Petroläther, so lange sich noch etwas abschied, fiel die Säure VII₂ aus, und nach Verdunsten des Filtrats blieb die Säure VII₃ zurück. Wurde in Soda gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, so erhielt man nach dem Trocknen im Vakuum von VII₂ 0.385 g (= 48.7 %) und von VII₃ 0.2114 g (= 26.8 %). Beide waren frei von Asche.

VII₂. 0.1682 g Sbst.: 0.4295 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.06, H 7.91.

Gef. » 69.64, » 8.00.

Das Molgewicht wurde durch Titrieren bestimmt: 0.029 g Sbst. verbrauchten 1.1 ccm alkoh. Kalilösung (Titer = 5.419 mg/ccm). Molgewicht 272.3; Ber. für C₁₆H₂₂O₄ 278.0.

Die Säure VII₂, welche bei 90° sintert und bei 105—110° schmilzt, ist ohne Zweifel Hexadeka-kolophensäure, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande. Wie die im Kolophonium befindliche, ist diese auf künstlichem Wege dargestellte Substanz ein schwach gelbstichig weißes Pulver; in konz. alkoholischen Lösungen löst sie sich gelblich-braun auf. Die Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure war hier gelbstichiger, die Machsche Reaktion trat wie früher auf.

Anhang: Die Säure VII₂ sintert, wie alle Petroläther-Benzol-löslichen Begleitsäuren, niedriger (bei 70°) als die Kolophensäuren und schmilzt auch niedriger, nämlich bei 85—88°.

0.1361 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.1025 g H₂O

C₂₀H₂₈O₄. Ber. C 72.23, H 8.51.

Gef. » 72.61, » 8.44.

Auch diese Säure, welche nach der mit aller Vorbehalt angegebenen obigen Formel aus Pinabietinsäure im Sinne der Gleichung:



entstanden sein könnte, ließe sich demnach als eine Dehydro-eikosikolophensäure auffassen. Auch sie ist ein fast weißes, in Alkalien mit bräunlich-gelber Farbe-lösliches Pulver.

Die Machsche Reaktion gibt eine karmesinrote Färbung, die unmittelbar in Gelbbräun übergeht. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit grell orangegelber Farbe auf. Die Säure schmeckt weniger bitter als die Kolophensäure.

2. Heptadeka-kolophensäure, C₁₇H₂₄O₄.

Eine Säure von dieser Zusammensetzung wurde aus finnländischem Kolophonium (der Probe V.) nach dem Verfahren c), d. h. durch Ausfällen der Lösung des in verd. Soda aufgelösten Rohmaterials mit Kochsalz und weitere Reinigung der Harzsäuren mittels Kohlensäure gewonnen. Bei der Behandlung mit kochendem Benzol blieb die

Säure V_1 ungelöst. Die in Lösung gegangene Säure V_2 wurde nach dem Einengen mittels Petroläthers abgeschieden, und schließlich eine Säure V_3 beim Verdunsten des Filtrats gewonnen. Aus zwei Darstellungen (1. und 2.) resultierten folgende Gewichtsmengen der wie oben gereinigten Säuren:

Probe 1: V_1	8.45 %	Probe 2: 0.68 %
V_2	72.45 »	80.25 »
V_3	0.74 »	0.29 »

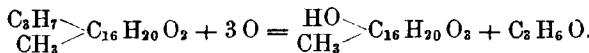
Die Zusammensetzung der großen Fraktion V_2 , welche bei 70—75° sintert und bei 100—105° schmilzt, stimmt am besten mit der Formel $C_{17}H_{24}O_4$ überein:

0.1532 g Sbst.: 0.3931 g CO_2 , 0.1118 g H_2O .
 $C_{17}H_{24}O_4$. Ber. C 69.82, H 8.22.
 Gef. » 69.98, » 8.11.

Molgewicht: 0.116 g Sbst. neutralisierten 4.1 ccm alkoh. Kali,
 0.106 » » » 3.9 » » »
 (Titer 5.419 mg/cm.)
 Molgew. Ber. 292.0. Gef. 292, 281.

Die Heptadeka-kolophensäure gleicht in jeder Hinsicht der niederen homologen Säure $C_{16}H_{22}O_4$ und ist ein schwach gelblich weißes Pulver, das mit konz. Schwefelsäure eine kräftig blutrote Färbung gibt und die Machsche Reaktion zeigt.

Die Bildung dieser Säure aus einer Harzsäure könnte man sich in analoger Weise denken wie oben die Entstehung der Hexadeka-kolophensäure aus der Pinabietinsäure, nur mit dem Unterschied, daß hier lediglich die Isopropylgruppe (etwa als Aceton) entfernt würde:



Die Isopropylgruppe ist bekanntlich, besonders wenn sie an einem tertiären C-Atom liegt, diejenige Seitenkette, die von alicyclischen Kernen am leichtesten abgespalten wird. Ob das Wasserstoff- und das Sauerstoffatom, die nach dieser Auffassung statt des Isopropyls eintreten würden, tatsächlich als Hydroxyl erhalten bleiben, ist noch festzustellen.

Anhang: Die die Heptadeka-kolophensäure begleitenden Säuren V_1 und V_3 im finnländischen Kolophonum sind bisher nur ungenügend untersucht. Ich lege aus dem Grunde den analytischen Daten kein Gewicht bei.

Die Säure V_1 , die dunkler gefärbt und daher wohl weniger rein ist, sintert bei 85—90°, schmilzt aber erst völlig bei etwa 150°.

0.1355 g Sbst.: 0.3190 g CO_2 , 0.094 g H_2O .
 $C_{12}H_{16}O_4$, $C_{15}H_{20}O_5$ bzw. $C_{18}H_{24}O_6$. Ber. C 64.29, H 7.44.
 Gef. » 64.21, » 7.56.

Die folgende Molgewichts-Bestimmung liegt der Formel $C_{18}H_{24}O_6$ am nächsten: 0.106 g Sbst. neutralisierten 3.5 ccm alkoh. Kali (Titer wie oben). Ber. für $C_{18}H_{24}O_6$ Molgew. 336, für $C_{19}H_{16}O_4$ 224; gef. 341. Eine zweite Titrierung ergab für 0.062 g 2.2 ccm der Kalilösung; gef. diesmal Molgew. 290. Die dunkle Färbung der alkoholischen Lösungen erschwert bei den in Benzol unlöslichen Säuren (Gattung 1) das Titrieren recht erheblich.

Säure V_3 schmolz wieder viel niedriger, nämlich bei 65° , nach Sintern bei 60° . Die Farbe war mehr rein weiß als bei den eigentlichen Kolophensäuren, auch die alkalischen Lösungen heller. Die Menge reichte für eine Analyse nicht aus.

3. Oktadeka-kolophensäure, $C_{18}H_{26}O_4$, aus der »Galle« des Papierleimes.

Der Leim war aus einem amerikanischen Kolophonium bereitet, und die aus der Fabrik erhaltene Probe der Leimgalle stellte eine kaffeebraune Flüssigkeit dar, welche außer Kochsalz unverbrauchte Soda in einer Menge von 39.86 g pro l enthielt und die Dichte 1.0475 bei 15° zeigte.

Zur Abscheidung der Säuren wurde die filtrierte Flüssigkeit mit Äther von etwas Neutralharz befreit und mit verd. Schwefelsäure vorsichtig versetzt, wobei eine graugelbe Fällung entstand. Die nach Buttersäure riechende, kaum saure Gesamtfüssigkeit wurde durch Dampfdestillation von dieser sowie von anderen flüchtigen Säuren befreit. Die rohe Kolophensäure (VI.) schmolz dabei zu einem rot-gelben Harz zusammen, das in der Kälte zu glänzenden, spröden Stücken erstarrte. Ihre Menge betrug 2.8 g pro l der zu untersuchenden Leimgalle. Sie wurde wie gewöhnlich mittels Benzols bzw. Petroläthers in die drei Fraktionen VI_1 , VI_2 und VI_3 geteilt, und diese nachher durch Lösen in Soda und Ausfällen der gelben bis braunen Lösungen, nachdem diese eventuell durch Einleiten von Kohlensäure von Spuren von Harzsäuren befreit worden waren, mit Salzsäure ausgefällt:

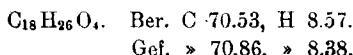
	Menge	sintert bei	schmilzt bei
VI_1	27.0 %	105—110°	180—184°
VI_2	21.0 »	95—100°	105—110°
VI_3	9.8 »	70—75°	85—87°

Die Oktadeka-kolophensäure stellte die mittlere Fraktion dar. Sie war wie die Kolophensäuren überhaupt in Benzol löslich, in Petroläther unlöslich bzw. schwerlöslich und damit aus der Benzollösung fällbar. Der Geschmack war bitter.

VI_2 . 0.1310 g Sbst.: 0.3385 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 0.4157 g CO_2 , 0.1205 g H_2O . — 0.1364 g Sbst.: 0.349 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

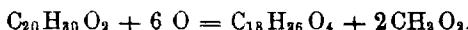
Gef. C 70.49, 69.99, 69.78, H 8.71, 8.32, 8.22.

Unter Beachtung der in der Säure vorhandenen Asche von 1.25 % erhält man als Mittelwert:



Die Säure stellt gereinigt ein lichtgelblich-weißes Pulver dar, das sich in konz. Schwefelsäure mit grellgelber Farbe auflöst, die später in Rotorange übergeht. Auch die Machsche Reaktion fiel etwas undeutlich aus, indem die erste rote Färbung völlig ausblieb.

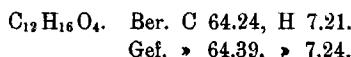
Die Bildung einer Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ aus einer Harzsäure könnte vielleicht, in der oben bei den homologen Säuren $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ bezw. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ erörterten Weise, so gedacht werden, daß zwei Methylgruppen, die nach der Formel von Virtanen¹⁾ tatsächlich als Seitenketten, z. B. in der Pinabietinsäure vorhanden sind, bei dem Schmelzprozeß des Kolophoniums abgespalten und weiteroxydiert würden, z. B.:



Die begleitenden Säuren: Säure VI₁, welche in kochendem Benzol unlöslich ist, zeigte die Zahlen:

0.1616 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1209 g Sbst: 0.2833 g CO₂, 0.0763 g H₂O.

Unter Beachtung der Asche, deren Menge 0.48 % betrug, erhält man als korrigierten Mittelwert:



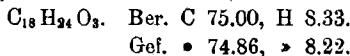
Die Farbenreaktionen fielen, wie bei der Säure VI₂, etwas undeutlich aus, der Geschmack war stark bitter.

Säure VI₂. Sie ist nur in kleiner Menge vorhanden und stellt in rohem Zustande denjenigen Teil der Rohsäure dar, welcher beim Verdunsten der Benzol-Petroläther-Mutterlauge von VI₁ zurückbleibt.

0.119 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.095 g H₂O.

Gef. C 74.00, 74.82, H 8.50, 7.85.

Unter Beachtung der Asche von 0.39 % sind die Mittelwerte:



Ueber die Farbenreaktionen gilt das bei VI₁ und VI₂ Gesagte.

4. Eikosi-kolophensäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$.

Eine Kolophensäure dieser Zusammensetzung wurde aus zwei dunkelbraunen Handelsproben (II bezw. III) von amerikanischem

¹⁾ loc. cit.

Kolophonium nach dem oben beschriebenen Verfahren b) erhalten. Die Rohsäuren aus den beiden Proben wurden wie oben bei den niederen Homologen mittels Benzols und niedrig siedenden Petroläthers in die Fraktionen II₁ bzw. III₁, II₂ bzw. III₂ sowie II₃ und III₃ getrennt. Die Fraktionen 1) wurden bisher nicht untersucht.

Die erhaltenen Fraktionen II₂ und III₂ zeigten die Zusammensetzung einer Eikosi-kolophensäure, welche die gewöhnlichen Eigenschaften der Kolophensäuren zeigte. Außer der beim Auflösen in Alkalien auftretenden Dunkelfärbung, die durch Kochen mit den sonst effektivsten Knochenköhlen nicht vermindert wurde, zeigte diese Säure die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure besonders deutlich. Auch die Machsche Rotfärbung, die sich hier über mehrere Minuten beständig erhielt, trat sehr schön auf. Der Geschmack ist stark bitter. Hier liegt eine typische Kolophensäure, wie die Hexa- und Heptadekasäuren, vor. Sie fing bei 80—90° zu sintern an und war unter 110° völlig geschmolzen.

Die Analysen von II₂ und III₂ ergaben, wenn die kleine Menge der Asche abgerechnet wurde, die Zahlen:

II₂. 0.1767 g Sbst.: 0.4625 g CO₂, 0.1410 g H₂O.
 $C_{20}H_{30}O_4$. Ber. C 71.85, H 8.98,
 Gef. » 71.38, » 8.94.

III₂. 0.1800 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.1390 g H₂O.
 $C_{20}H_{30}O_4$. Ber. C 71.85, H 8.98.
 Gef. » 71.36, » 8.65.

Hiernach erscheint die vorliegende Säure, wenn die erhaltene Formel richtig ist, als ein direktes Oxydationsprodukt einer Harzsäure.

Die Nebensäuren II₃ und III₃ zeigten eine Zusammensetzung, die am besten mit der Formel $C_{18}H_{28}O_3$ übereinstimmte:

II₃. 0.1561 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.1262 g H₂O.
 $C_{18}H_{28}O_3$. Ber. C 73.97, H 9.39.
 Gef. » 73.58, » 9.06.

III₃. 0.1326 g Sbst.: 0.3598 g CO₂, 0.1930 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.111 g H₂O.
 $C_{18}H_{28}O_3$. Ber. C 73.97, H 9.39.
 Gef. » 73.99, 73.67, » 9.24, 9.11.