

moniak gesättigten Alkohol übergossen, kurz auf dem Wasserbade erwärmt und das Sulfamid nach dem Erkalten, Abfiltrieren und Auswaschen des mitgebildeten Ammoniumchlorids aus Pyridin in Würfeln krystallisiert (1.8 g, d. i. 78% der Theorie), die bei 300° noch nicht schmolzen.

0.2842 g Sbst.: 0.2877 g BaSO₄. — 0.2910 g Sbst. verbrauchten 25.5 ccm n_{10}^2 -HCl.

C₁₁H₈O₃SN₂. Ber. S 13.81, N 12.01.
Gef. » 13.9, » 12.15.

Naphthoesäure-1-sulfimid-8.

2.3 g des Pseudosulfamids wurden mit 0.4 g Natronlauge in 50 g Wasser verseift. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Salzsäure das gebildete Sulfimid in Form weißer Nadeln (1.9 g, d. i. 82% d. Th.) aus, die zwischen 255—265° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

0.2109 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.05785 g H₂O. — 0.1947 g Sbst.: 0.1961 g BaSO₄. — 0.2453 g Sbst. verbrauchten 10.65 ccm n_{10}^2 -HCl.

C₁₁H₇O₃NS. Ber. C 56.63, H 3.03, S 13.75, N 6.01.
Gef. » 56.7, » 3.07, » 13.83, » 6.08.

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz krystallisiert in weißen Würfeln mit 2 Mol. Krystallwasser:

0.1126 g Sbst.: 0.0273 g Na₂SO₄. — 0.1494 g Sbst. verloren 0.0184 g H₂O bei 125°.

C₁₁H₆O₃NSNa + 2H₂O. Ber. Na 7.9, H₂O 12.37.
Gef. » 7.85, » 12.32.

Das Bleisalz krystallisiert aus Wasser in weißen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

0.1563 g Sbst. verbrauchten 2.35 ccm n_{10}^2 -HCl.

(C₁₁H₆O₃NS)₂Pb. Ber. Pb 30.85. Gef. Pb 31.15.

177. H. P. Kaufmann und M. Friedebach: Über eine Wachst. aus Fichtennadeln und ei-lige Abietinsäure-ester.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

Die Verarbeitung von frischen Coniferen-Nadeln zur Gewinnung von Extrakten und ätherischen Ölen bildet einen nicht unbedeutenden Zweig der in Thüringen heimischen chemischen Industrie. Zerkleinerte Fichtenzweige — die Nadeln für sich allein auf rationellem Wege zu gewinnen, ist nicht möglich — werden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch die ätherischen Öle ausgetrieben werden und wasserlösliche Bestandteile in Lö-

sung gehen. Die rückständigen Nadeln enthalten mit Wasserdampf nicht flüchtige und in Wasser unlösliche Körper. Ihre Verwertung wurde durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln versucht. In den so erzielten Extrakten finden sich neben fettartigen Körpern und Spaltprodukten des Chlorophylls die in dem Holz der Nadelbäume reichlich vorhandenen Harze, außerdem Wachse, dem Blattfirnis entstammend. Wir versuchten nun, die chemische Natur der Extraktionsstoffe zu ermitteln, wobei wir vor allem auf eine Isolierung und Reindarstellung des Wachses, als des wertvollsten Stoffes, bedacht waren; daneben sollte die Möglichkeit einer technischen Gewinnung derartiger Produkte beurteilt werden.

Die Extraktion der abfallenden und getrockneten Nadeln kann z. B. mit Äther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff geschehen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug im Maximum 10%. Es bildet eine zähflüssige, dunkelgrüne Masse, deren Untersuchung erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bietet. Pflanzenharze, Pflanzenfette und -wachse anderen Ursprungs sind wichtige Rohmaterialien und demgemäß eingehend untersucht worden. Das gilt auch für die Coniferen-Harze, während die Wachse aus dieser Pflanzengattung nur eine spärliche Bearbeitung gefunden haben. Uns waren nur zwei Veröffentlichungen von Kawalier bzw. von Bougeault und Bourdier zugänglich.

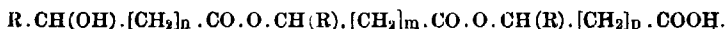
Die ältere Arbeit Kawaliers »Über *Pinus silvestris*«¹⁾ befaßt sich sowohl mit Extraktionsprodukten aus Fichtenrinde und Fichtenholz als auch aus Fichtennadeln. Die beschriebenen Versuche lassen den Schluß zu, daß einheitliche Körper nicht vorgelegen haben, weshalb der für eine »Ceropinsäure« aufgestellten Formel $C_{36}H_{54}O_8$ keine Bedeutung zukommt. So ist es nicht zu verwundern, daß eine spätere Arbeit von Bougeault und Bourdier²⁾ die Ergebnisse Kawaliers in keiner Weise bestätigen konnte. Sie befaßt sich mit der Untersuchung der Wachse von *Juniperus communis* L., *Picea excelsa* DG., *Pinus silvestris* L., *Thuja occidentalis* L. und ganz besonders von *Juniperus sabina*, jedoch wird die Ansicht vertreten, daß die Wachsorten in allen Coniferen analog zusammengesetzt sind.

Durch mehrmaliges Auskochen der Nadeln mit 80-proz. Alkohol und Erkaltenlassen der Lösung ließ sich ein stark grün gefärbtes, wachsartiges Produkt gewinnen, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter zu reinigen ist. Einheitliche Produkte konnten auch durch sehr häufiges Umkrystallisieren nicht gewonnen werden, vielmehr lagen Gemische vor, deren Komponenten sich hauptsächlich um die Schmelzpunkte 68°, 72°, 76° und 82° gruppieren. Durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen der ursprünglichen Wachse und der Acetylierungsprodukte, sowie an Hand der Tatsache, daß bei der Verseifung Alkohole nicht zu finden waren, wird den

¹⁾ J. pr. [1] 60, 321 [1853] und 63, 16 [1855].

²⁾ Journ. Pharm. Chlm. [6] 29, 561 [1909].

wachsartigen Körpern eine Struktur analog der der »Polypeptide« zugeschrieben von folgender Formulierung:



Diese »Estholide« genannten Produkte bestehen also aus Oxy-säuren, bei denen die Säuregruppe eines Moleküls die Alkoholgruppe des anderen verestert. Die verschiedenen Wachse sollen aus derartigen, durch die Anzahl und die Art der veresterten Säuren sich unterscheidenden »Estholiden« zusammengesetzt sein.

Die von uns extrahierten Rückstände hatten, wie bereits erwähnt, eine Behandlung mit Wasserdampf durchgemacht; doch nehmen wir an, daß die untersuchten Wachse eine wesentliche Veränderung nicht erfahren haben. Sehr vereinfacht war die Isolierung der letzteren bei Verwendung von Nadeln, denen Holzstücke (Zweigteilchen) nicht beigemischt waren, wobei harzartige Stoffe nahezu völlig fehlten. Der oben beschriebene Extraktionsrückstand wurde einmal mit Alkohol, zum anderen mit Aceton behandelt. Nach Lösen in der Siedehitze in Alkohol schied sich nach dem Erkalten des Lösungsmittels das Wachs zum größten Teil amorph ab, während die fettartigen Körper in der Mutterlauge blieben. Durch sehr häufiges Umlösen aus Alkohol wurde ersteres als weißes, körnig-krystallinisches Pulver erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 64—65° lag. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Extrakt mit Aceton in der Kälte schüttelt, den unlösl. Anteil der Destillation im Vakuum unterwirft und dann das Destillationsprodukt mehrmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

Die Verseifung des so gewonnenen Wachses bewies die Gegenwart höherer Alkohole, womit die Existenz von normalen Estern neben event. vorhandenen »Estholiden« bewiesen war. Die Verseifung ging nur äußerst schwierig vor sich; so führte selbst 6-stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler keine merkliche Veränderung herbei. Nur ein geringer Teil anscheinend frei vorliegender Säure wird bereits durch kaltes alkoholisches Kali gebunden. Erst bei längerem Erhitzen auf ca. 140° im Einschlußrohr trat Verseifung ein.

Aus dem Verseifungsprodukt wurde nach Zusatz von Wasser und Abdestillieren des Alkohols durch Kochsalz ein Gemenge der Alkalisalze und der hochmolekularen Alkohole abgeschieden. Durch fraktionierte Extraktion der gut getrockneten Masse mit Petroläther und daran anschließende fraktionierte Krystallisation ließen sich Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol in reiner Form gewinnen. Einige der Menge nach zu unbedeutende Fraktionen mußten von weiterer Untersuchung ausgeschlossen werden. Wahr-

scheinlich stellten sie ein Gemisch der gefundenen Alkohole dar. Nach erschöpfender Extraktion mit Petroläther wurden die zurückgebliebenen Alkalisalze durch Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren getrocknet und in gleicher Weise wie die Alkohole voneinander getrennt. Es ließen sich so Palmitinsäure, Oxy-palmitinsäure und in geringer Menge Stearinsäure nachweisen. Letztere findet sich in wesentlich größerer Menge in der Aceton-Mutterlauge, die bei der Abscheidung des Waxes zurückbleibt. Die Oxy-palmitinsäure, die am reichlichsten von den drei Säuren vorhanden war, stimmt in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten ganz mit der »Juniperinsäure« von Bougeault und Bourdier überein. Nach unseren Ergebnissen setzt sich der aceton-unlösliche, wachsartige Körper vom Schmp. 64—65° aus einem Gemisch von Estern von Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol mit Palmitin-, Stearin- und Oxy-palmitinsäure zusammen, dem eine geringe Menge freier Säure beigemengt ist. Ob letztere in der Art der »Estholide« kondensiert ist, wurde nicht festgestellt.

Die Untersuchung des in Aceton bei der Reindarstellung des Waxes gelöst gebliebenen Anteils ergab nach Verseifung und Ansäuern mit Schwefelsäure eine dickflüssige, schwarze Masse, aus der durch Destillation im Vakuum wiederum Stearinsäure gewonnen wurde. Ob diese als Bestandteil nicht abgeschiedener Wachse oder in dem »fettartigen« Körper vorhanden ist, steht dahin. Da Glycerin in dem Verseifungsprodukte nicht gefunden wurde, so ist zu vermuten, daß erstere Annahme zutrifft, und daß eigentliche Fettkörper überhaupt nicht vorliegen.

Beim Verdünnen der Verseifungslösung schied sich eine flockige Substanz ab, die sich an Hand der Salkowskischen Reaktion als Phytosterin identifizieren ließ. Aus dem Destillat der schwarzen, durch Schwefelsäure abgeschiedenen Masse krystallisierte im Verlauf mehrerer Wochen (neben Stearinsäure) Abietinsäure aus, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol getrennt wurde. Das nicht krystallisierende Öl lieferte nach der Oxydation mit 1-proz. Permanganat-Lösung Dioxy-stearinsäure neben niederen Fettsäuren, darunter Buttersäure. Die Bildung der Dioxy-stearinsäure läßt den Rückschluß auf Ölsäure zu, die aus den ursprünglichen fettartigen Massen nicht abzuschcheiden ist. Es ist zu vermuten, daß Ölsäure und Stearinsäure Ester dieses in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärten Alkohols als Produkte fettartiger Konsistenz liefern.

Trotz vielfacher Bemühungen konnte freie Abietinsäure in dem aceton-löslichen Anteil nicht nachgewiesen werden, so daß auch sie, wie die begleitende Stearinsäure, in Form eines Esters vorliegen muß. Sie ist bereits von Benedikt und Ulzer¹⁾ im Wachs des Körnerlacks gefunden worden. Deren Versuche, ein Abietinsäure enthaltendes Wachs zu synthetisieren, schlugen fehl. Durch Umsetzung von abietinsauerm Silber mit Cetyljodid konnten wir jedoch einen Ester erhalten, der durchaus wachsähnliche Beschaffenheit hat. Er schmilzt bei 40°, ist schwach gelb gefärbt, amorph und in Aceton leicht löslich. Der auf analogem Wege erhaltene Myricylester vom Schmp. 74° ist in seinem Aussehen dem Schellack sehr ähnlich. In letzterem haben Benedikt und Ulzer¹⁾ Myricylalkohol festgestellt, die Anwesenheit von Abietinsäure jedoch als nur mit Unsicherheit erwiesen bezeichnet, da der untersuchte Schellack des Handels möglicherweise mit Kolophonium (das Abietinsäure enthält) verunreinigt war.

Zusammenfassung.

Die Extraktstoffe aus mit Wasserdampf behandelten Fichtennadeln bestehen aus:

1. einem harzigen Anteil, der aus den holzigen Beimischungen des Ausgangsmaterials herrührt und mit den vielfach untersuchten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Bestandteilen des Fichtenharzes übereinstimmt.
2. einem Wachs, als dessen Bestandteile Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol gefunden wurden, die in der Hauptsache mit Palmitin- und Stearinsäure verestert sind. Daneben wurde Oxy-palmitinsäure und Abietinsäure festgestellt, letztere verestert als Wachsbestandteil.
3. einem Anteil von fettartiger Konsistenz, als dessen Hauptbestandteile Ölsäure und Phytosterin erkannt wurden.

Der synthetisch dargestellte Abietinsäure-cetylester hat die Eigenschaft eines Wachses, der Abietinsäure-myricylester ist schellack-artiger Natur.

Auf Grund der beschriebenen Versuche läßt sich erkennen, daß infolge der Schwierigkeit der Reindarstellung des Wachses aus Fichtennadel-Extrakten, verbunden mit geringen Ausbeuten, eine technische Verwertbarkeit der Rückstände auf dem geplanten Wege wenig aussichtsreich erscheint.

¹⁾ M. 9, 580 [1888].

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung des Waxes.

Die Nadelrückstände¹⁾ wurden nach mehrstündigem Trocknen anfangs mit Äther, dann mit Benzol und Schwefelkohlenstoff 30—40 Stdn. ausgezogen. Als Maximalausbeute wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 8—10% des Rohmaterials an Extrakt gewonnen. Der Gehalt an Extraktstoffen schwankt beträchtlich mit der Jahreszeit, in der das frische Material verarbeitet wird. Im Herbst erreicht er kaum die Hälfte der oben angegebenen, im Spätfrühjahr erhaltenen Menge.

Die dunkelgrüne, dickflüssige Schmiere ist in Wasser völlig unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme, leicht löslich. Aus der Lösung in heißem Alkohol scheidet sich beim Erkalten eine flockige, gelbbraune, anfangs in der ganzen Lösung suspendierte Masse ab. Von den sich gleichzeitig am Boden des Gefäßes absetzenden harzigen Bestandteilen ist durch Dekantieren eine grobe Trennung möglich. Durch 10- bis 12-maliges Umlösen der flockigen Ausscheidung aus Alkohol und wiederholtes Dekantieren kann eine vollständige Trennung erreicht werden. Häufiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle hinterläßt einen nahezu weißen Körper vom Schmp. 64—65°. Werden vollkommen von Holzteilen befreite Nadeln extrahiert, so fehlt der harzartige Bestandteil; man spart also dadurch die Trennung beider Körper voneinander. Aber auch hier macht einen nicht unwesentlichen Anteil des Rohextrakts eine Masse von fettartiger Konsistenz aus, die sich in der alkoholischen Mutterlauge befindet und deren Untersuchung weiter unten beschrieben wird.

Sehr viel einfacher gestaltete sich die Gewinnung des Waxes durch Ausschütteln des Rohextrakts mit Aceton in der Kälte, wobei der größte Teil des Waxes zurückbleibt. Durch Destillation im Vakuum (15 mm) und nachfolgendes 8- bis 10-maliges Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig wurde das beschriebene Wachs rein erhalten. Die Ausbeute betrug 0.1% der Fichtennadel-Rückstände. Analysen aus verschiedenen Darstellungen ergaben innerhalb eines Prozents wechselnde Werte.

Analysen des Waxes aus verschiedenen Darstellungen:
 0.1054 g Sbst.: 0.5063 g CO₂, 0.1781 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 0.2920 g CO₂,
 0.1215 g H₂O. — 0.3250 g Sbst.: 0.9580 g CO₂, 0.3750 g H₂O.

Gef.: C 80.86, 80.14, 80.42, H 13.37, 13.68, 12.91.

¹⁾ Die Rückstände wurden von den Chemischen Werken F. Ad. Richter A.-G., Rudolstadt i. Th., freundlichst zur Verfügung gestellt.

Verarbeitung des Waxes.

Bestandteile des Waxes: a) Alkohole.

10 g Wachs wurden zur Verseifung mit 150 ccm gesättigter alkoholischer Natronlauge 4 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt. Eine Probe der wäßrig-alkoholischen Lösung schied beim Ansäuern die Fettsäuren flockig aus, während von der stark eingeeengten, erkalteten Mutterlauge sich eine erstarrte Schicht abheben ließ, die ein Gemisch von Alkoholen vorstellte. Zu ihrer Trennung wurde nach Wasserzusatz zur Verseifungsflüssigkeit der Alkohol abdestilliert und das Gemenge von Natriumseifen und Wachsalkoholen durch Aussalzen mit Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Nach wiederholtem Waschen mit Kochsalz-Lösung zur Entfernung des überschüssigen Alkalis — letzteres erschwert außerordentlich das Trocknen und damit eine leichte Extraktion — wurde bei 105° getrocknet, grob gepulvert und mit Petroläther (anfangs vom Sdp. 40–60°, später 70°) fraktioniert ausgezogen.

Extraktionsdauer und Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen:

1. $\frac{3}{4}$ Stdn.	Schmp. 47–49°
2. 1 Stde.	» 48–51°
3. 1 »	» 52–55,5°
4. 2 Stdn.	» 63–68°
5. 3 »	» 77–78°
6. 3 »	» 77–80°
7. 7 »	» 83–85°
8. 10 »	» 85–86°

Die Hauptmengen des Gesamtextraktes enthielten die Fraktionen 1 (ca. 1.1 g), 2 (ca. 0.8 g), 5 (ca. 0.7 g), 6 (ca. 0.4 g), 7 (ca. 0.5 g), 8 (ca. 0.48 g). Durch systematische, fraktionierte Krystallisation wurden daraus 0.41 g Cetylalkohol (I), Schmp. 50°, 0.28 g Cerylalkohol (II), Schmp. 79°, und 0.26 g Myricylalkohol (III), Schmp. 85°, gewonnen.

Ersterer gab die von Wyß¹⁾ angegebene Farbreaktion, da 4 Tropfen einer Lösung von α -Naphthol (4.5 g in 100 ccm 50-proz. Alkohol) mit 4 Tropfen *p*-Phenylendiamin (4.5 g in 100 ccm absol. Alkohol) mit Natriumcarbonat (4.5 g in 100 ccm Wasser) eine blauviolette Färbung erzeugen.

I. 0.2013 g Subst.: 0.5712 g CO₂, 0.2538 g H₂O.
 C₁₆H₃₄O. Ber. C 79.30, H 14.00.
 Gef. » 79.21, » 14.11.

II. 0.1211 g Subst.: 0.3627 g CO₂, 0.1530 g H₂O.
 C₂₇H₅₆O. Ber. C 81.80, H 14.10.
 Gef. » 81.70, » 14.14.

¹⁾ C. 1910, I 1385.

III. 0.1219 g Subst.: 0.3671 g CO₂, 0.1560 g H₂O.
 C₃₀H₆₂O. Ber. C 82.20, H 14.20.
 Gef. » 82.15, » 14.32.

b) Fettsäuren.

Da sich der Rückstand bei der Extraktion mit Petroläther, der aus den Natriumsalzen der Fettsäuren bestand, nicht völlig löste, wurde er mit Schwefelsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Fettsäuren von der sauren Lösung getrennt, getrocknet und der fraktionierten Extraktion mit Petroläther unterworfen.

Extraktionsdauer und Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen:

1.	1 Stde.	Schmp.	55—58°
2.	1 »	»	57—61°
3.	1½ »	»	65—66°
4.	1½ »	»	67—80°
5.	2 Stdn.	»	88—90°
6.	2 »	»	92—93°

Diese Fraktionen wurden durch fraktionierte Krystallisation in 3 Produkte mit den Schmelzpunkten 63° (I), 68.5° (II) und 94° (III) getrennt. Substanz I aus Alkohol in weißen, fettig anzuühlenden Schüppchen, aus Äther in weißen, nadelförmigen Krystallen. Schmp. 63°, gewonnen, ist Palmitinsäure:

0.1110 g Subst.: 0.3014 g CO₂, 0.1244 g H₂O.
 C₁₆H₃₂O₂. Ber. C 74.91, H 12.61.
 Gef. » 74.82, » 12.54.

Bei der Titration mit alkoholischer n_{10} -Kalilauge und Phenol-phthalein wurden für 0.1091 g Säure 4.24 ccm Alkali gebraucht. Dies entspricht einem Verbrauch von 218.63 mg KOH auf 1 g Substanz; die berechnete Säurezahl verlangt 218.9 mg.

Substanz II, Schmp. 69.5°, ist Stearinsäure.

0.1167 g Subst.: 0.3244 g CO₂, 0.1338 g H₂O.
 C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.93, H 12.77.
 Gef. » 75.84, » 12.83.

Neutralisiert wurden 0.1021 g durch 3.60 ccm n_{10} -Kalilauge. Säurezahl 197.6, theor. 197.3.

Substanz III bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, die weiße, körnig-krystallinische Oxy-palmitinsäure, Schmp. 94°.

0.1861 g Subst.: 0.4809 g CO₂, 0.1964 g H₂O.
 C₁₆H₃₂O₃. Ber. C 70.58, H 11.76.
 Gef. » 70.50, » 11.81.

Mit alkoholischer n_{10} -Kalilauge und Phenol-phthalein wurden bei der acidimetrischen Titration 6.68 ccm Alkali auf 0.1819 g Säure verbraucht. Säurezahl 206.03, theor. 206.05.

Bestandteile des »fettartigen« Körpers.

30 g des mit Aceton aus dem Extrakt ausgezogenen Anteils wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels durch 4—5-stündiges Kochen mit 200 ccm gesättigter alkoholischer Natronlauge verseift. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit viel Wasser schied sich ein flockiger Körper in geringer Menge ab, der deutlich die Phytosterin-Reaktion von Salkowski¹⁾ gab. Beim Ansäuern der filtrierten, unangenehm riechenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure schied sich eine schwarze, dickflüssige Substanz ab, die Permanganat schnell entfärbte. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurden Spuren eines aromatisch riechenden Öles abgeschieden. Der Rückstand wurde nach seiner Trennung von der wäßrigen Flüssigkeit im Vakuum der Destillation unterworfen, wobei eine goldgelbe, ölige Flüssigkeit überging, die bei steigender Temperatur sich allmählich rötlich färbte und gleichzeitig immer dickflüssiger wurde. Das zuletzt übergehende Destillat war derart dickflüssig, daß sich das Destillierrohr völlig verstopfte. Es ist der in Aceton lösliche Anteil des Waxes. Die Temperatur steigt während der Destillation von ca. 80° bis über 350°. Bei noch weiterer Erhitzung zersetzt sich der im Destillierkolben verbliebene pechartige Rückstand. Aus dem zuerst überdestillierten Öl krystallisierten nach mehrwöchigem Stehen feine Nadelchen nicht einheitlicher Krystallform aus, die nach dem Abpressen auf dem Tonteller aus heißem Methylalkohol weiße Krystallblättchen von Stearinsäure abschieden, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 68.5° lag.

0.1072 g Subst.: 0.2981 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.93, H 12.79.

Gef. » 75.80, » 12.81.

Versetzt man die methylalkoholischen Mutterlaugen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, erhitzt dann und läßt erkalten, so krystallisiert Abietinsäure in kleinen Nadelchen vom Schmp. 152—153° aus:

0.1483 g Subst.: 0.4311 g CO₂, 0.1323 g H₂O.

C₂₀H₃₀O₂. Ber. C 79.47, H 9.94.

Gef. » 79.31, » 9.99.

Mit der Abietinsäure C₂₀H₃₀O₂ stimmt auch das sonstige Verhalten überein. Die Lösung in Chloroform mit wenig Essigsäure-anhydrid wird durch Vitriolöl purpurrot, dann blau. Beim Eindampfen mit 3 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Eisenchlorid-Lösung tritt Violettfärbung ein; Ammoniak gibt eine gallertartige Fällung.

¹⁾ Fr. 11, 443 [1872].

Das bei der Vakuum-Destillation erhaltene Produkt gab bei Oxydation mit 1-proz. Permanganat-Lösung bis zur Rotfärbung auf dem Wasserbad und nach Auflösung des gebildeten Braunsteins durch schweflige Säure ein Gemisch von weißen Flocken und wenig feinen Öltröpfchen. Wiederholtes Ausäthern hinterließ nach dem Abdunsten einen gelbbraunen, sirupösen Rückstand, in dem qualitativ durch geeignete Reaktionen Buttersäure, Capron- und Caprylsäure (?) nachgewiesen wurden. Nach Entfernung dieser Säuren mit Wasserdampf befand sich in der Mutterlauge Dioxy-stearinsäure, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol als rein weißer, in Krystallblättchen sich abscheidender Körper vom Schmp. 136° erhalten wurde.

Ester der Abietinsäure.

Abietinsäure-cetylester: Zur Veresterung von Abietinsäure mit Cetylalkohol wurde durch genaues Neutralisieren von 7 g Abietinsäure mit alkoholischer Kalilauge (Phenol-phthalein) das Kaliumsalz hergestellt, das mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, das Silber-abietinat ausfallen ließ. Dieses wurde im Überschuß nach Trocknen im Vakuum mit 2.5 g Cetyljodid im Paraffinbad ca. 5 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in absol. Alkohol gelöst und vom Jodsilber und unverbrauchtem abietinsauren Silber abfiltriert. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen eine gelbe, wachsartige Masse; eine Prüfung auf etwa noch vorhandenes Cetyljodid nach der Beilsteinschen Methode fiel negativ aus. Der Schmelzpunkt dieses Esters liegt bei 40°.

0.1838 g Subst.: 0.5523 g CO₂, 0.1916 g H₂O.

C₂₀H₂₉O₂ · C₁₆H₃₃. Ber. C 81.90, H 11.85.

Gef. » 81.99, » 11.81.

Abietinsäure-myricylester (hergestellt von cand. chem. Wolff): 4 g abietinsaures Silber wurden mit 3 g Myricyljodid 5 Stdn. im Paraffinbad auf 140° erhitzt, in absol. Alkohol gelöst, das ausgeschiedene Jodsilber und abietinsaure Silber abfiltriert und die alkoholischen Mutterlaugen eingedampft. Der gewonnene Ester zeigt eine dunkelbraune Farbe und schellackartige, sehr spröde Beschaffenheit.

0.1874 g Subst.: 0.5716 g CO₂, 0.2122 g H₂O.

C₂₀H₂₉O₂ · C₃₀H₆₁. Ber. C 83.03, H 12.55.

Gef. » 83.21, » 12.67.