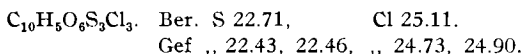


	Schmp.		Schmp.
ungereinigt	190.2—192.2° (korr.),	II. Krystallisation	197.7—198.0° (korr.),
I. Krystallisation	196.5—197.6° „ „	III. „	197.8—198.0° „ „

Die Analyse des bei 197.8—198.0° schmelzenden Präparats zeigte, daß die Verbindung der berechneten Zusammensetzung entsprach:



Eine Mischprobe des oben erwähnten, aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) dargestellten Trisulfochlorids mit diesem Naphthalin-trisulfochlorid-(1.3.6) schmolz bei 196—197°, was ihre Identität bestätigt.

400. Heinrich Wienhaus, Hans Ritter und Wilhelm Sandermann: Zur Chemie der Harze, I. Mitteil.: Untersuchung des deutschen Kiefernterpentins von *Pinus silvestris* L.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden, Abteil. Forstl. Hochschule Tharandt.]
(Eingegangen am 14. Juli 1936.)

Seit J. F. Ries¹⁾ im Jahre 1814 als erster eine krystallisierte Coniferenharzsäure, und zwar aus dem Kiefernharz unter der Einwirkung von Mineralsäuren, erhielt, die dann auch O. Unverdorben²⁾ gewann und Sylvinsäure nannte, ist erst viel später, in den letzten 50 Jahren, das chemische Studium des Terpentins von *Pinus silvestris* L. schweizerischer, russischer, polnischer, nordischer und deutscher Herkunft von verschiedenen Forschern³⁾ wieder aufgenommen worden. An chemischen Problemen sind immer noch die Aufklärung der höhersiedenden neutralen Anteile, die Konstitution und die mit ihr zusammenhängenden Isomerisationen der ursprünglichen Harzsäuren und vor allem die Terpentinsäurebildung im Baume geblieben.

Wir haben uns zunächst bemüht, die physikalischen und einfachen chemischen Merkmale frischen Kiefernterpentins festzustellen und unter möglichst schonenden Umständen die Bestandteile voneinander zu trennen.

Der Terpentinsäure (Balsam)⁴⁾, der in unseren Kiefern (Föhren)-Wäldern jetzt wohl nur noch nach dem Lachten-Verfahren gewonnen wird, ist in den ersten Stunden ganz klar und hell- bis honiggelb. Dann wird er weiß durch Abscheidung mikroskopischer Kryställchen von Harzsäure, die sich allmählich absetzen, so daß die obere Schicht später wieder klar erscheint. Die Autoxyda-

¹⁾ Jahrb. d. polytechn. Inst. Wien I, 435 [1824], Ber. vom März 1819.

²⁾ Pogg. Ann. Physik 11, 27, 230, 293 [1827]. Hier heißt es Sylvinsäure, in Liebigs Annalen Sylvinsäure.

³⁾ Die Literatur ist in den Dissertatt. von H. Ritter (Göttingen 1925) und W. Sandermann (Leipzig 1935) verzeichnet.

⁴⁾ Das Material unserer Untersuchungen stammte aus der Mark Brandenburg. Die erste größere Menge aus der Oberförsterei Freienwalde a. d. Oder (Försterei Bralitz) verdanken wir Herrn Forstmeister Dr. M. Kienitz, der sie uns im Namen der Deutschen Harzgesellschaft zur Verfügung gestellt hatte (Mai 1922). Neuerdings hat uns Herr Forstassessor H. J. Loycke ebenfalls sehr reinen Terpentinsäure aus der Oberförsterei Biesenthal im Lehrrevier der Forstlichen Hochschule Eberswalde überlassen (Oktober 1933). Auch ihm gebührt unser bester Dank.

tion schreitet in Sommertemperatur rasch fort, und der aromatische Geruch ändert sich.

Die Lösungen von je 1.00 g Terpentin in 10 ccm zeigten bei Anwendung von Äther $[\alpha]_D -67.0^\circ$ (Terp. 1922) bzw. -53.8° (Terp. 1933), bei Anwendung von Benzol -37.0° (Terp. 1933)⁵⁾.

Ferner ermittelten wir am Terpentin von 1933: $d_{20} 1.332$ im 100-ccm-Kolben. Wassergehalt etwa 1.1%; bestimmt durch Lösung von 100 g Terpentin in der gerade nötigen Menge Benzol, Abtrennung und Wägung der Wasserschicht, Säurezahl 119; ermittelt durch Titration von 2 g T. mit $n/2$ -alkohol. Kalilauge (Verbrauch 8.5 ccm).

Verseifungszahl 128; ermittelt durch 1-stdg. Erhitzen von 2 g T. mit 10 ccm überschüssig. $n/2$ -alkohol. Kalilauge und Titration.

Verseifungszahl nach Acetylierung (10 g T., 10 g Acetanhydrid, 2 g wasserfreies Natriumacetat, 50 g Xylol, 1 Stde. auf dem Sandbade gekocht, danach mit Wasser und Kochsalzlösung behandelt) 175 (Säurezahl 104, Esterzahl 71). Im Vergleichsversuch gab reines α -Pinen die Esterzahl 5.

Aus der Säurezahl berechnen sich 64.2% Harzsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) und 35.8% neutrale Stoffe im Terpentin.

Zerlegung des Terpentins von 1922.

Eine Probe wurde mit wenig eiskaltem Methanol angerührt und scharf abgesogen; der feste Anteil zeigte $[\alpha]_D -89.67^\circ$ ⁶⁾ und, aus kaltem Aceton durch Einengen im Vakuum umkrystallisiert, in

Frakt. A)	Schmp.	138—143°	$[\alpha]_D$	—104.5°
„ B)	„	138—142°	„	—100.0°
„ C)	„	136—140°	„	—82.0°

Genügend lange mit Wasserdampf destilliert, gaben 800 g Terpentin 160 g, also 20% Terpent inol von $d_{20} 0.861$, $\alpha_D +20^\circ 53'$, $[\alpha]_D +24.25^\circ$.

Weiter wurde aus 3000 g Terpentin bei 30—40 mm Druck und unterhalb 50° ein Teil des Terpent inöls mit Wasserdampf abdestilliert und in eisgekühlter Vorlage aufgefangen, der zähe Rückstand in Äther aufgenommen, vom Wasser, dann vom Äther befreit und einige Tage der Krystallisation überlassen. Die abgetrennte Mutterlauge gab bei erneuter Wasserdampfdestillation unter Minderdruck wiederum Terpent inol frei und zwar die Hauptmenge. Der Rückstand im Kolben wurde wie vorher behandelt. Nach Abtrennung von den Krystallen ließen sich aus der Mutterlauge nochmals Terpent inol und Krystalle abscheiden. Die 1. Krystallfraktion wies $[\alpha]_D -95.0^\circ$, die 2. -72.5° , die 3. -45.0° auf. Ihre Mischung (mit Anteilen der letzten Mutterlauge) zeigte $[\alpha]_D -79.8^\circ$. Sie diente als „ursprüngliche Harzsäure“ für weitere Versuche.

Nach einem an anderen Harzen schon erprobten Schema⁷⁾ wurden 250 g 14-mal aus Methanol umkrystallisiert mit dem Erfolg, daß der Schmp. von $137-141^\circ$ ständig stieg bis auf $168-171^\circ$ und $[\alpha]_D$ zuerst auf -69.0° sank, dann allmählich auf -105.33° anstieg. Die schwerstlösliche Krystallfraktion machte 2% vom Anfangsgewicht aus. Beim 15. und 16. Umkrystallisieren

⁵⁾ Dieser Einfluß des Lösungsmittels erinnert an die optischen Untersuchungen von O. Aschan über die Pin-abietinsäure, A. 424, 137 [1921].

⁶⁾ Hier und, wenn nichts anderes vermerkt ist, bei den folgenden polarimetrischen Bestimmungen der Harzsäuren befand sich 1.00 g in 10 ccm ätherischer Lösung (20°).

⁷⁾ Einzelheiten und die an den Fraktionen ermittelten Gewichtsprozentzahlen, Schmelzpunkte und Drehungswerte sind in der Dissertat. H. Ritter, S. 16—17, angegeben.

blieben die Kennzahlen unverändert. Wie nach diesen so war auch nach der gut ausgebildeten Dreiecksform der Krystalle und dem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung kein Zweifel, daß Sylvinsäure⁸⁾ vorlag und diese sich also nicht nur unter der Wirkung stärkerer Säuren, sondern auch schon bei fortgesetztem Umkrystallisieren aus neutralen Mitteln bildet. Es ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, daß eine kleine Menge im ursprünglichen Harz vorhanden ist.

Absichtlich führten wir die gleiche Isomerisation herbei durch Auflösen von 800 g roher Krystallmasse, die unmittelbar aus dem Terpentin erhalten war, in 500 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure. Die nach einiger Zeit erschienenen Sylvinsäure-Krystalle hatten Schmp. 153—160° und $[\alpha]_D$ —59.66°. Nach dem eben genannten Schema 14-mal aus Methanol umkrystallisiert, zeigten die schließlich verbliebenen 2% Krystalle Schmp. 168—171° und $[\alpha]_D$ —102.3°, Werte, die sich danach nicht mehr änderten. Ihre Mischung mit der vorerwähnten Säure schmolz ebenso. Wir lösten 10 g weniger reine Säure (Schmp. 162—165°, $[\alpha]_D$ —75.0°) in 50 ccm absol. Alkohol und fügten eine heiße Lösung von 0.8 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol hinzu⁹⁾. Sofort fiel das Natriumsalz in langen, feinen Nadeln aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in Wasser mit verd. Essigsäure zerlegt. Die Säure erschien aus methylalkohol. Lösung in unerwartet großen flachen Spießen, die etwa 3 cm lang und an der Basis, wo sie zusammengewachsen waren, 1—2 cm breit waren. Der Schmp. 170—172° und $[\alpha]_D$ —104.0° änderten sich beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol nicht, dagegen verwandelte sich der Habitus in die bekannten fünf- oder dreieckigen Tafeln.

500 g Terpentin destillierten wir (nach Filtration der ätherischen Lösung) aus einer mit Asbestpapier umkleideten Retorte unter 12—6 mm. Nach dem Terpentinöl und einer geringen Zwischenfraktion ging die Harzsäure als hellgelber Sirup über, der zu sprödem Kolophonium erstarrte.

1. Fraktion, 150 g. $[\alpha]_D$ —14.83°
2. „ „ 100 g. „ —22.33°
3. „ „ 100 g. „ —19.67°.

Das Drehungsvermögen war also stark zurückgegangen. Die 3 Fraktionen wurden vereinigt. Nach dem früheren Schema aus Methylalkohol 14-mal umkrystallisiert, zeigte die Destillatsäure (noch 7.2%) Schmp. 181—185° und $[\alpha]_D$ —69.5°. Diese Eigenschaften blieben bei erneutem Umkrystallisieren. Eine Mischung mit Dextropimarsäure vom Schmp. 212° schmolz schon um 165°.

Wir stellten aus den Präparaten von Sylvinsäure beiderlei Herkunft (ohne und mit Salzsäure erhalten, I und II) und Destillatsäure (III) mit Diazomethan in Äther die Methylester dar. Mit Natronlauge von etwas unverständer Säure befreit, bildeten sie farblose, zähe Flüssigkeiten, die nicht zur Krystallisation neigten.

⁸⁾ Wir geben diesem alten Namen den Vorzug vor der Bezeichnung Abietinsäure, die seit R. L. Maly (1861) und F. A. Flückiger (1867) für verschiedenartige (auch rechtsdrehende) Säuren gebraucht worden ist. „Acide abiétique“ nannte zuerst Baup 1826 eine Säure aus Fichtenharz.

⁹⁾ vergl. St. Leskiewicz, Journ. prakt. Chem. [2] 81, 403 [1910].

	Ausgangs-Säure Schmp.	$[\alpha]_D$	Methylester d_4^{20}	n_D^{20}	Mol.- Refr.	α_D	unverd.	$[\alpha]_D$ in Äther
I)	167—171°	—102.5°	1.0469	1.5286	93.12	—87.43°	—83.50°	—82.83°
II)	166—170°	—100.5°	1.0501	1.5303	93.07	—75.61°	—72.0°	—69.8°
III)	181—185°	—69.5°	1.0469	1.5294	93.23	—56.01°	—53.5°	—49.83°

Auf $C_{21}H_{32}O''O < \frac{1}{2}$ berechnet sich Mol.-Refr. 93.30. Eine Konjugation der beiden Äthylenbindungen folgt also aus diesen Zahlen nicht (keine Exaltation).

0.0818 g Ester I: 0.2397 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . 0.0970 g Ester II: 0.2841 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . 0.1453 g Ester III: 0.4229 g CO_2 , 0.1340 g H_2O .

$C_{21}H_{32}O_2$. Ber. C 79.69,

H 10.20.

Gef. „ I 79.92, II 79.88, III 79.38, „ I 10.16, II 10.17, III 10.32.

Zerlegung des Terpentins von 1933.

Von 16.0 kg Terpentin saugten wir den flüssigen Anteil ab und wuschen den Krystallbrei auf dem Filter einige Male mit kaltem Methanol. Vom Filtrat destillierten wir aus einem 10-l-Kolben bei 2 mm und 50° Badtemperatur das Terpentinöl ab. Der Rückstand schied wieder Harzsäure aus und wurde in der gleichen Weise behandelt. Dann versetzten wir den Kolbeninhalt mit 4 l Methanol, neutralisierten mit Kalilauge und zogen die Seifenlösung erschöpfend mit Petroläther aus, um diesen neutralen Auszug zum Terpentinöl zu geben. Die Harzseife zerlegten wir mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure. Es ergaben sich 5225 g ursprüngliche Säure, 7850 g Säure aus dem Kaliumsalz und 2575 g (rund 17%) neutraler Anteil.

Die Untersuchung der Terpene, Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole im neutralen Teil der Terpentine von 1922 und 1933 wird an anderer Stelle mitgeteilt.

Von der ursprünglichen Säure lösten wir 5000 g in 8.5 l Aceton bei 40°. Über Nacht der Winterkälte ausgesetzt, schied die Lösung 2120 g „Säure I“ in weißen, körnigen Krystallen aus. Nachdem vom Filtrat bei 50 mm unter Durchleiten von Kohlendioxyd 2.5 l Aceton abdestilliert waren, krystallisierten in der Kälte 1850 g „Säure II“ aus. In gleicher Weise wurden noch 400 g „Säure III“ gewonnen. Die Säuren I, II und III zeigten Schmp. 138°—139°, 128—135°, 125—132°, $[\alpha]_D$ —113.3°, —102.6°, —98.1°. „Säure I“ wurde noch einmal aus 3.7 l Aceton umkrystallisiert und wies dann die Daten auf: Schmp. 139—142°, $[\alpha]_D$ —112.0°, Säurezahl 186.4 (auf $C_{20}H_{30}O_2$ ber. 185.4).

20 g „Säure II“ wurden in bekannter Weise mit 3.5 g Palladium-Tierkohle dehydriert. Bei 320° wurde die Zersetzung lebhafter und gab binnen 17 Stdn. 8.7 l Gas. Einmal über Natrium destilliert, war das Reten gleich ziemlich rein und wog 12 g. Die Menge vergrößerte sich noch etwas durch Dehydrierung eines hochsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffs (der Analyse nach etwa $C_{19}H_{30}$), der mit den Gasen überdestilliert war. Eine Probe gab bei der Oxydation Retenchinon vom Schmp. 196°.

Die alkohol. Lösung von 1 g „Säure I“ setzten wir im zugeschmolzenen Uviol-Reagensglas 48 Stdn. der Bestrahlung mit dem filtrierten Licht der Analysen-Quarzlampe von Heraeus aus. Nach Auffüllung auf 50 ccm mit Alkohol: $[\alpha]_D +30°$. Die abgeschiedene Säure krystallisierte nicht mehr, gab aber bei der Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle Reten in Blättchen vom Schmp. 98°.

Absorptions-Spektren und Dipolmomente der Harzsäuren.

Wir bestimmten die Ultraviolett-Absorptionen in absol. Alkohol mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen¹⁰⁾ und fanden, daß das Spektrum der ursprünglichen Harzsäure eine Bande bei 2950 bis 3000, das der Sylvinsäure eine solche bei 2500—2600 Å E. aufweist. Nachdem J. Lifschitz und Mitarbeiter¹¹⁾ gefunden haben, daß eine Konjugation von Äthylenbindungen die Banden erheblich verstärkt und um etwa 200—300 Å E. in das Gebiet längerer Wellen verschiebt, wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man der ursprünglichen Harzsäure (eher noch als der Sylvinsäure) eine Konjugation der Äthylenbindungen zuschreibt. Natürlich muß die Entscheidung auf chemischem Wege getroffen werden; einen Beitrag hierzu bringt die folgende, II. Mitteilung.

Als elektrische Momente ermittelte Hr. cand. chem. Helmut Kallmeyer¹²⁾ für die ursprüngliche Harzsäure $1.33 \times 10^{-18} \pm 0.02$, für die Sylvinsäure $1.60 \times 10^{-18} \pm 0.02$ e. s. E. Schlüsse von diesem Unterschied auf die Konstitution sind im vorliegenden Falle noch nicht möglich, weil Vergleichsmaterial von ähnlich gebauten Stoffen fehlt.

Die Versuche wurden teils im Allgem. Chem. Laborat. der Universität Göttingen, teils im Chem. Laborat. der Universität Leipzig ausgeführt.

401. Heinrich Wienhaus und Wilhelm Sandermann: Zur Chemie der Harze, II. Mitteil.: Anlagerungsfähigkeit der Kiefernharzsäuren.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden,
Abteil. Forstl. Hochschule Tharandt.]
(Eingegangen am 14. Juli 1936.)

Um über die Zahl und gegenseitige Lage der Äthylenbindungen in den Molekeln der ursprünglichen und der umgewandelten Coniferenharzsäuren Klarheit zu gewinnen, haben wir u. a. die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid und von Chinonen untersucht. Da sich die ursprüngliche Kiefernharzsäure schon beim wiederholten Umkrystallisieren aus Methanol in Sylvinsäure (Abietinsäure) umlagert (vergl. I., voranstehende Mitteil.), so kann die katalytische Hydrierung, wenn sie in der Wärme ausgeführt wird, noch kein entscheidendes Kriterium für den Sättigungsgrad der labilen Harzsäuren bieten.

Bekanntlich haben O. Diels, K. Alder und Mitarbeiter in zahlreichen Fällen den Nachweis einer Konjugation von Äthylenbindungen mit Maleinsäure-anhydrid, Chinonen usw. geführt und neuerdings A. Windaus und

¹⁰⁾ Experimentelle Angaben und ein Kurvenbild enthält die Dissertat. W. Sandermann, Leipzig 1936, S. 60—62 u. 98. Wir danken Hrn. Prof. Dr. Fr. Hein für freundliche Überlassung des Apparates und Hrn. cand. chem. H. Kallmeyer für seine Mitwirkung.

¹¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 403; C. **1924** II, 2836; vergl. auch J. Savara, C. **1929** I, 847.

¹²⁾ Unser Dank gebührt auch Hrn. Prof. Dr. A. Schleede, in dessen Laborat. die Messungen vorgenommen wurden.