

Über Darstellung und Constitution der krystallisirbaren Säure im Harze von Pinus Abies.

Von **Richard L. Maly.**

Die Harze der Coniferen waren mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchung, da ihre Bedeutung für den Pflanzenorganismus einerseits, und ihre Verwendung andererseits hiezu reichliches Interesse boten.

Das Colofonium war in der Regel der Ausgangspunkt für die Darstellung eines krystallisirten Productes, der Sylvinsäure, die nach den bislang vorliegenden Untersuchungen einen wesentlichen Bestandtheil des Harzes von *Pinus Abies* ausmacht.

Die erste Nachricht darüber gibt Baup ¹⁾, nach welchem dieselbe sich ebensowohl mit Säuren als mit Alkalien verbinden sollte. Erst Unverdorben ²⁾ lehrte genauer ihre Darstellung und verbreitete sich weiter über ihre Salze, von denen er im Anschlusse an die der amorphen Pininsäure viele beschreibt.

Später sind von Hess ³⁾, Trommsdorf ⁴⁾ und Rose ⁵⁾ einige weitere Untersuchungen darüber gepflogen worden, von denen ich des Zusammenhanges wegen die wichtigsten Ergebnisse hier anführen werde.

Unverdorben stellte seine Sylvinsäure dar, indem er gepulvertes Colofonium mit 64percentigem Alkohol digerirte, abgoss, den ungelöst gebliebenen Theil in heissem, stärkerem Alkohol aufnahm und zum Krystallisiren brachte.

1) Annal. de chim. et de phys. T. XXXI, 108.

2) Annal. der Chemie und Physik. Bd. XI, 27. 230. 393.

3) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, 135.

4) Daselbst. Bd. XIII, 169.

5) Daselbst. Bd. XIII, 184 und Poggend. Annal. Bd. LIII, 365.

Trommsdorf hatte diese Darstellung etwas abgeändert und auf Grundlage von Analysen und Äquivalentbestimmungen die Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{30}O_4$ ausgedrückt.

Rose hat um dieselbe Zeit, so wie 6 Jahre später in einer grösseren Untersuchung über die Harze auch mehreres die Sylvinsäure Betreffendes veröffentlicht, wobei die von demselben ausgeführten Analysen, wie er selbst bemerkt, zum Theil bedeutend von einander abweichen, und nur zwei von acht Analysen stimmen einigermaßen mit der von Trommsdorf angenommenen Zusammensetzung, sonst zeigen sie einen für die obige Formel $C_{40}H_{30}O_4$ weit zu geringen Kohlenstoffgehalt, so dass sich Rose enthielt, auf Grundlage dieser Analysen überhaupt eine Formel aufzustellen.

Seit dieser Zeit, die letzten Untersuchungen rühren vom Jahre 1841 her, fand der betreffende Gegenstand keinerlei weitere Beachtung; dieses so wie die wenig übereinstimmenden Angaben der genannten Autoren veranlassten mich, aufmerksam darauf gemacht, unter der gütigen Leitung des Herrn Professor Gottlieb im Laboratorium der Grazer Universität diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Erst später, im Laufe der Arbeit, kam mir die ausführliche Untersuchung von Siewert ¹⁾ zu Gesichte, der die oben angeführte Zusammensetzung Trommsdorf's für die Sylvinsäure bestätigte, ihre Atomigkeit durch Analyse einiger Salze feststellte und die durch die bisherige Literatur in keiner Weise ersichtliche Verschiedenheit der Sylvinsäure mit der in *Pinus maritima* von Laurent entdeckten Pimarsäure darthat.

Ich hätte gleich können auf Grundlage dieser neueren Arbeit weitere Versuche beginnen, da jedoch die ersten Analysen meines krystallisirten Coloniumproductes wesentlich von den Resultaten Siewert's abwichen, so war mir zunächst daran gelegen, die Ursache dieser Verschiedenheit aufzufinden.

Darstellung der Säure.

Die Methode der Abscheidung des krystallisirten Harzes, welche die älteren Darsteller anwandten, habe ich oben kurz angedeutet.

¹⁾ Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften von Giebel und Heintz. Bd. XIV.

Sie gibt, wie aus einer Bemerkung Rose's ¹⁾ und aus den schwankenden Analysen zu ersehen ist, ein unreines Product, das von anhängendem braungefärbten Harze nur mit grossem Verluste sich einigermassen rein erhalten lässt.

Diese Schwierigkeit scheint auch Siewert nicht überwunden zu haben, der verschiedene auf dieselbe Weise erhaltene Syrupe, die nicht mehr krystallisiren wollten, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte und so die Harzsäure ausfällte, welche an der Luft sofort krystallinisch erhärtete, nun zerrieben, schliesslich mit Alkohol behandelt und umkrystallisirt wurde. Ich werde auf diese Abscheidung mittelst Schwefelsäure noch später zurückkommen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die sich zum Theile auch auf die angeblichen verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der pinin- und sylvinsäuren Magnesiaverbindung gründen sollten, bin ich zu einem Verfahren gelangt, welches ein rein weisses krystallisirbares Product in ergiebiger Menge spendet.

Es wurde gröblich zerkleinertes Colofonium mit 70—80 % Alkohol einige Zeit digerirt, wobei es sich zu einer griesig aussehenden Masse gestaltete, von der das in Alkohol gelöste Harz entfernt wurde. Diese Masse wurde nun in heissem 90—92 % Alkohol aufgenommen, im Plantamour'schen Trichter filtrirt und noch heiss mit Wasser vollständig ausgefällt. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einem noch braun gefärbten Harzkuchen, den man stehen lässt, wobei noch Alkohol und Wasser abdampfen und nach acht Tagen bis drei Wochen ist derselbe in eine Masse von kleinen Krystallen umgewandelt, die in braunes Harz eingelagert sind, das noch mehr weniger weich ist, und von kaltem Alkohol (ich habe 80 % angewendet) sehr leicht und reichlich aufgenommen wird, während die Kryställchen demselben widerstehen. Letztere bleiben dabei als eine weisse Krystallmasse zurück, die von anhängender Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit wird. Das Auswaschen mit Alkohol bewerkstelligt man am besten in einem Trichter, der zeitweilig unten verschlossen wird, worauf man abfliessen lässt und neuen Alkohol aufgiesst.

¹⁾ Rose sagt in der citirten Arbeit: „Die krystallisirte Sylirnsäure aus dem gemeinen Terpentin oder aus dem Colofonium darzustellen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Krystalle sind schwer vollkommen rein zu erhalten.“

Eigenschaften. Unter dem Mikroskope stellt das so erhaltene Product unregelmässige glashelle Bruchstücke von Krystallen dar. Durch Umkrystallisiren, das nach der Angabe Trommsdorff's durch Trüben der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser leicht gelingt, erhält man es vollkommen weiss in etwas grösseren Krystallen. Solche stellten dann in der Regel spitze ovale Blättchen dar, wie sie bei den Mineralogen unter dem Namen „Weberschiffchen“ bekannt sind.

Die Substanz reagirte sauer, war also eine Harzsäure, löste sich ausser in Alkohol noch in Äther, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ammoniak gab damit eine Gallerte, Kali und Natronlauge nahmen sie in der Wärme auf, doch krystallisirten diese Lösungen eben so wenig, als eine durch Eintragen von trockenem kohlensäuerem Kali in eine heisse alkoholische Harzlösung und Filtration erhaltene Flüssigkeit. Sie gaben immer nur amorph eintrocknende Massen im Gegensatze zur Säure Siewert's, dessen Kaliverbindung deutlich krystallisirte. Die trockenen Alkaliverbindungen waren in Wasser löslich, eben so in Weingeist. Die wässrige Auflösung wurde gefällt mit

salpetersauerem Quecksilberoxydul	weiss,
„ Kobaltoxydul	pfrsichblüthenroth,
schwefelsauerem Kupferoxyd	. blaugrün.

Sämmtliche Niederschläge waren voluminös und blieben beim Kochen unverändert.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 165° C. gefunden.

A n a l y s e.

- 0·3245 Grm. Substanz gaben 0·9360 Grm. CO₂ und 0·2922 Grm. HO.
- 0·3070 Grm. Substanz gaben 0·8855 Grm. CO₂ und 0·2700 Grm. HO.
- 0·3584 Grm. Substanz gaben 1·0321 Grm. CO₂ und 0·3145 Grm. HO.

Dies gibt in 100 Theilen:

	Gefunden.			Berechnet.		Siewert's Säure.	
	1.	2.	3.	44	78·57	40	79·47
C	78·69	78·66	78·53	32	9·52	30	9·94
H	10·00	9·77	9·75	5	11·91	4	10·59
O	—	—	—				
				100·00		100·00	

Die gefundene Formel zeigt eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen. Dies pflegt man bei gut studirten Körpern nach einem neueren Erfahrungsgesetze nicht zu beobachten; allein es konnte keine andere Formel berechnet werden, und andererseits ist gerade bei einigen besser gekannten krystallisirten Harzen (Jalappinsäure, Scamonsäure) ebenfalls eine ungerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten gefunden worden. Zudem verweise ich auf einen jüngst entdeckten Körper, der bei wiederholt bestimmten Analysen und Dampfdichten und bei einer unpaaren Anzahl von Sauerstoffatomen doch vier Volumen Dampf entspricht. Es ist dies das Cajeputmonohydrat 1).

Silberverbindung. Die Äquivalentbestimmungen aus dem Silbersalze zeigen, theils weil die erhaltenen Resultate noch mehr mit der früher angegebenen Zusammensetzung disharmonirten, theils weil die Bestimmungsmethode eine genaue ist, noch deutlicher die Verschiedenheit meines Productes von dem Siewert's.

Die Harzsäure wurde in Alkohol gelöst, welcher sie besonders beim Erwärmen reichlich aufnimmt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersauerem Silberoxyd versetzt, wobei keine Fällung eintrat, sogleich aber, wenn nur ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wurde. Das harzsauere Silberoxyd war pulverig, bei reinem Materiale blendend weiss, in überschüssigem Ammoniak und Äther sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. Von durchweg verschiedenen Darstellungen herrührende Silberverbindungen gaben:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
AgO	25·71	26·03	26·04	26·06	26·32	26·03
Säure	74·29	73·97	73·96	73·94	73·68	73·97
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Die Rechnung verlangt, wenn in der Säure ein Äquivalent Wasserstoff durch ein Äquivalent Silber ersetzt wird, für

	$C_{44}H_{31}AgO_5$	$C_{40}H_{29}AgO_4$
AgO	26·17	28·36
Säure	73·83	71·44
	100·00	100·00

1) Chemisches Centralblatt. 1861. Nr.

Ausserdem wurden noch in einem Silbersalze sämtliche Bestandtheile bestimmt:

0·5029 Grm. der Silberverbindung gaben 1·0821 Grm. CO_2 und 0·3339 Grm. HO .

0·4339 Grm. derselben Substanz gaben 0·1043 Grm. Ag .

Auf 100 Theile bezogen:

	Theorie.	Versuch.
44 Äq. C .	59·81	59·51
31 Äq. H	6·99	7·39
1 Äq. Ag.	24·37	24·03
5 Äq. O	9·03	9·07
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Der Unterschied, der sich aus den früheren Analysen von Trommsdorf und Rose, aus denen $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4$ berechnet wurde, und den meinigen ergibt, erklärt sich einfach daraus, dass denselben noch das alte Kohlenstoffäquivalent (zu 6·11 genommen) zu Grunde gelegt wurde. Ich habe die Analysen von Trommsdorf umgerechnet und sie stimmen recht gut mit meinen Resultaten überein. Dasselbe gilt von den beiden Analysen Rose's, welche den grössten Kohlenstoffgehalt zeigen, und die man daher als den reinsten Substanzen entnommen ansehen kann.

	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4$ verlangt:	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_5$ verlangt:	Trommsdorf's Analysen umgerechnet:		Rose's Analysen umgerechnet:	
			1.	2.	1.	2.
C	79·47	78·57	78·21	78·54	77·85	78·53
H	9·94	9·52	9·81	9·78	9·95	9·97
O	10·59	11·91	11·98	11·68	12·20	11·50
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Was nun die Untersuchungen Siewert's anlangt, der auch auf Grundlage seiner Analysen $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4$ aufgestellt hat, und dessen Darstellungsmethode oben kurz erwähnt wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass in Folge der hiebei angewendeten Schwefelsäure ein anderes Product resultirte, was der direct angestellte Versuch auch bestätigte.

Eine Partie von mit kaltem Alkohol ausgelaugtem und in heissem Alkohol wie oben aufgenommenen Colofoniums wurde statt mit Wasser nach dem Vorgange Siewert's mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei es krystallinisch erhärtete. Als es nun mit

kaltem Alkohol ausgewaschen und umkrystallisirt wurde, erhielt man ein dem obigen sehr ähnliches Product.

Analys e.

0·573 Grm. Substanz gaben 1·6625 Grm. CO₂ und
0·520 HO.

In 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.
C	79·12	40	79·47
H	10·08	30	9·94
O	—	4	10·59
			<hr/> 100·00

Die Silberverbindung wurde wie oben angegeben dargestellt, und das daraus bestimmte Äquivalent entsprach der gefundenen Zusammensetzung der Säure.

0·496 Grm. Substanz hinterliessen 0·1283 Grm. Silber.

Daraus berechnen sich 27·80 % Silberoxyd statt 28·36 %, welche der Verbindung C₄₀H₂₉AgO₄ entsprechen.

Es war also durch die Einwirkung der Schwefelsäure das Product C₄₀H₃₀O₄ die Sylvinsäure entstanden, woraus hervorgeht, dass diese kein in dem natürlichen Harze selbst vorkommendes Pflanzenproduct ist, welche Rolle für das Harz von *Pinus Abies* der Säure C₄₄H₃₂O₅ zukommt, sondern ein Derivat dieser letzteren. Ich nenne das Originalproduct Abietinsäure zum Unterschiede von der Sylvinsäure, welcher Name nach wie vor den Körper C₄₀H₃₀O₄ bezeichnet. Die weitere Beschreibung der Sylvinsäure brauche ich hier nicht folgen zu lassen, die citirte Abhandlung von Siewert gibt darüber ausführliche und genaue Untersuchungen.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Abietinsäure.

Reine Abietinsäure wurde in hochprocentigem Alkohol gelöst und getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas im Laufe der Operation und färbte sich allmählich braun, während sich ein krystallinischer Niederschlag aus der Flüssigkeit absetzte. Die beiden Körper liessen sich durch Filtration gut trennen.

a) Krystallisirter Körper. Er wurde zwischen Papier abgepresst, aus Alkohol, der ihn leicht aufnahm, mehreremale umkrystallisirt, wodurch er weiss wurde. Er hatte das Aussehen der ursprünglichen

3. 0·3640 Grm. Substanz gaben 0·9927 Grm. CO₂ und 0·3055 Grm. HO.

Dies gibt in 100 Theilen:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	Mittel		
C	—	74·73	74·37	74·55	50	75·00
H	9·35	9·35	9·02	9·24	36	9·00
O	—	—	—	—	8	16·00
						<u>100·00</u>

Das sylvinolsaure Kali und Natron sind unkrystallinisch in Wasser und Weingeist löslich, die wässerigen Lösungen opalisiren und werden durch Mineralsäuren gefällt.

Sylvinolsaurer Kalk. Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer solchen von Chlorcalcium und überschüssigem Ammoniak dargestellt ist ein flockig voluminöser Körper, der sich in Alkohol zum Theil auflöst.

0·1600 Grm. der Calciumverbindung gaben 0·0398 Grm. CaOSO₃ oder 0·016388 Grm. CaO. Im Hundert macht dies 10·24 %, etwas zu wenig gegen die Berechnung (12·78 %), was wohl daher kommen mag, dass der Körper zu wenig lang über Schwefelsäure stand. Nach diesem Versuche, mit dem auch die Analyse der Silberverbindung übereinstimmt, ist die Sylvinolsäure zweibasisch und entspricht dem Kalksalze die Bezeichnung C₅₀H₃₄Ca₂O₈.

Sylvinolsaures Silberoxyd C₅₀H₃₄Ag₂O₈ ist ein weisser pulverförmiger, sehr leicht im Sonnenlichte sich roth färbender Körper, der aus der neutralen alkoholischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Ist bei Gegenwart von freiem Ammoniak sehr leicht, in Alkohol kaum löslich.

0·1870 Grm. gaben 0·0645 Grm. Silber = 0·06928 Grm. Silberoxyd.

Im Hundert:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag O	<u>37·04</u>	<u>37·70</u>
Säure	<u>62·96</u>	<u>62·30</u>
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Wenn der Versuch in der Weise angestellt wurde, dass man in die kochende alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitete und für gehörige Condensation des abdestillirenden Alkohols Sorge getragen

wurde, so blieb die Lösung zwar klar, aber schon während des Erkaltes schied sich die Sylvinsäure ab. Es war somit das Endresultat dasselbe.

In welcher Weise bei diesem merkwürdigen Vorgange die Salzsäure wirkt, vermag ich nicht anzugeben. Jedenfalls ist die Reaction keine reine, da ausser dem braunen Farbstoffe, von welchem die sich abscheidende Sylvinsäure durch Umkrystallisiren erst gereinigt werden musste, sich in der von der Sylyinolsäure abfiltrirten salzsauren Flüssigkeit noch eine kleine Menge eines ölartigen Körpers von eigenthümlichem Geruche vorfand, der bei der Destillation übergegangen war, aber in keiner Weise zur Untersuchung ausreichte.

Einwirkung von Chlorgas.

Dichlorabietinsäure. Trockenes Chlorgas wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Abietinsäure geleitet, wobei dieselbe ihr Aussehen nicht veränderte, jedoch durch die entweichenden Nebel des Chlorwasserstoffgases und die Gewichtsvermehrung eine Substitution von Chlor zu erkennen gab.

0·5093 Grm. Abietinsäure gaben auf einem Porzellanschiffchen in den Chlorstrom gebracht, bis keine Zunahme mehr erfolgte, 0·5813 Grm. Die Gewichtsvermehrung betrug nach diesem Versuche 14·13 %; es waren also 2 Äquivalente Chlor an die Stelle von 2 Äquivalenten Wasserstoff getreten, wofür die Theorie eine Zunahme von 13·40 % verlangt.

Eine Chlorbestimmung aus dem erhaltenen Producte gab ein entsprechendes Resultat: 0·4012 Grm. lieferten 0·2745 Grm. Chlorsilber = 0·06789 Grm. Chlor.

Dies gibt für 100 Theile 16·92 % Chlor,

berechnet wurden 17·53 „ „

Auf die Gewichtszunahme und Chlorbestimmung hin schien eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung überflüssig.

Die äusseren Eigenschaften des Chlorsubstitutionsproductes sind von denen der ursprünglichen Säure wenig verschieden. Sie ist weiss oder etwas gelblich, reagirt sauer, ist in Äther leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich als ihre Originalsubstanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 124° C. unter Entwicklung eines stehenden Dampfes. In heisser verdünnter Natronlauge löst sie sich, aber schwieriger als

die nicht gechlorte Säure und kann daraus durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden.

Dichlorabietinsaures Natron. Ein Theil der Säure wurde in heissem Alkohol gelöst, trockenes kohlen-saueres Natron eingetragen, von welchem sich ein Theil löste. Die vom übrigen abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen nur eine spröde harzartige Masse, die nach dem Glühen Chlornatrium zurückliess.

0.6392 Grm. der Natronverbindung gaben 0.1530 Grm. schwefelsaueres Natron.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Bekanntlich sind neuestens einige Harzsäuren bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in eine neue Säure und Zucker gespalten worden, so dass man sie füglich den Glucosiden einverleiben konnte. Ein dahin zielender mit Abietinsäure angestellter Versuch gab ein negatives Resultat. Es ist deshalb vielleicht möglich, dass es sich mit der Constitution der Harze, obwohl sie unter einander physiologisch nahe verwandt sind, bis zu einem gewissen Grade eben so verhält wie mit der natürlichen Gruppe der ätherischen Öle.

Ich habe eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Abietinsäurelösung in einem Glasrohre eingeschmolzen, durch fünf Wochen im Wasserbade erwärmt, mit Wasser das Harz ausgefällt, die Schwefelsäure entfernt, konnte aber in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur einer Reduction der Fehling'schen Lösung auffinden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Abietinsäure, wenn sie damit zusammengerieben wird, leicht und mit rothbrauner Farbe auf. Wird die so entstandene Lösung unmittelbar darauf in Wasser gegossen, so scheidet sich die unveränderte Harzsäure in Flocken ab. Bleibt die rothe Flüssigkeit aber 24 Stunden stehen oder wird sie schwach erwärmt, so bemerkt man namentlich in letzterem Falle Entwicklung von schwefeliger Säure, und wird sie nun unter fleissigem Umrühren in Wasser geträufelt, so ist das Product meist schwach röthlich gefärbt und enthält, wie die qualitative Analyse zeigte, Schwefelsäure.

Der so dargestellte Körper liess sich leicht abfiltriren, wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Spur einer saueren Reaction

mehr zeigte, zwischen Papier abgepresst und zur weiteren Trocknung in's Wasserbad gestellt. Jedoch schon nach kurzer Zeit war trotz der mässigen Wärme von etwa 80° eine Zersetzung eingetreten und ein harzartiger in Alkohol löslicher Körper schwamm über einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, in der sich deutlich Schwefelsäure nachweisen liess. Wird der abgepresste Körper aber bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, so gelingt das Trocknen leicht.

Er ist dann weiss bis gelblich in Alkohol wenig, sehr leicht in Alkohol-Äther mit purpurvioletter Farbe löslich, die nach einigem Stehen durch grün in braun übergeht. Unter 100° schon erweicht er sich und färbt sich schwarz. Seine Lösung reagirt sauer, die Verbindungen mit Alkalien krystallisiren nicht. Die Barytverbindung ist in Alkohol unlöslich.

Bei der mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoff unternommenen Analyse gaben:

1. 0·316 Grm. Substanz 0·8817 Grm. Co₂.

2. 0·3429 0·9520 Co₂ und 0·2874 Grm. Ho.

Dies macht in 100 Theilen:

C	76·07	75·71 ^{2.}
H	—	9·31

und entspricht annähernd einer Verbindung, die auf ein Äquivalent Sylvinsäure ein Äquivalent Schwefelsäure enthält.

Der Äther der Abietinsäure.

Da der Äther der Abietinsäure auf dem Wege mittelst Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung nicht erhalten wurde, ebenfalls nicht, als in die kochende Lösung eingeleitet wurde, so habe ich die krystallisirte Harzsäure in die Äthermischung eingetragen und destillirt, wobei aber nur sehr wenig eines ölartigen Körpers überging. Etwas reichhaltiger war jedoch die Ausbeute, als der Versuch dahin abgeändert wurde, dass man zu der kochenden Äthermischung allmählich die alkoholische Lösung der Abietinsäure zufließen liess. Es war dann eine gelbe dünne Ölschicht über dem stark schwefeligsauerem Destillat, die sich bei Neutralisation der Flüssigkeit noch vermehrte und wie ich wohl vermuthen darf, den

Äther der Abietinsäure, oder wenn die Schwefelsäure früher eine andere Wirkungsweise geltend machte, den der Sylvinsäure darstellt.

Ich habe jedoch vorderhand, da mein hiesiger Aufenthalt zu Ende ging, weder den Äther noch den vorletzt theilweise beschriebenen Körper näher zu untersuchen Zeit gehabt.

Schliesslich erlaube ich mir noch eine Vermuthung auszusprechen, die dahin geht, dass die Abietinsäure als krystallisirbarer Körper in dem natürlichen Harze respective dem Colofonium gar nicht vorhanden ist, sondern erst in der Folge daraus sich bildet; vielleicht dass sie die krystallisirbare Modification der Pininsäure ist, von der ja bekanntlich gar keine Analyse vorliegt, vielleicht dass sie sich erst durch Wasseraufnahme aus einem andern Körper bildet.

Begründet wird diese Vermuthung dadurch, dass je mehr die oben aus einander gesetzte Darstellung der Säure in die Länge gezogen wird, je andauernder also das Harz mit dem wasserhältigen Weingeist in Berührung ist, desto reichhaltiger die Ausbeute der krystallisirten Säure ausfällt. Dann führe ich noch an, dass aus einer alkoholischen Colofoniumlösung, wenn deren Weingeist rasch oder langsam abdunstet, immer nur eine amorphe Harzmasse erhalten wird, falls nicht früher eine längere Digestion des Colofoniums mit mässig starkem Weingeist vorhergegangen ist. Selbst eine aus dem rohen Colofonium angefertigte Lösung, die zufälligerweise in einem verschlossenen Kolben durch einige Monate stand, hatte am Boden weisse Krystallrinden abgesetzt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: [44_2](#)

Autor(en)/Author(s): Maly Richard

Artikel/Article: [Über Darstellung und Constitution der krystallisirbaren Säure im Harze von Pinus Abies. 121-133](#)