

### Zur Kenntniss des Colophoniums.

Von Dr. W. Fahrion.

Bekanntlich hinterbleibt das Colophonium als Rückstand, wenn aus dem Fichtenharz (Terpentin) das Terpentinöl durch Destillation entfernt wird. Über seine chemische Zusammensetzung ist schon viel gearbeitet und viel gestritten worden und mag von der umfangreichen Litteratur hier Folgendes erwähnt sein.

Schon im Jahre 1814 fand Ries<sup>1)</sup>, dass das Harz von *Pinus sylvestris* bei geeigneter Behandlung mit verdünntem Alkohol krystallisirt. Im Jahre 1826 stellte alsdann Baup<sup>2)</sup> aus dem Harz von *Pinus abies* eine krystallisirte Säure dar, die er Abietinsäure nannte. Ein Jahr später erhielt Unverdorben<sup>3)</sup> sowohl aus dem Harz von *Pinus abies* als aus demjenigen von *Pinus sylvestris* eine krystallisirte Säure, welcher er den Namen Sylvinsäure beilegte. Cailliot<sup>4)</sup> isolirte aus dem Strassburger Terpentin (von *Abies pectinata*) eine krystallisirbare Säure, welche er Abietinsäure nannte, welche aber mit der Baup'schen Abietinsäure nicht identisch ist<sup>5)</sup>. Trommsdorf<sup>6)</sup> leitete aus dem Kupfersalz der Sylvinsäure für letztere die Formel  $C_{40}H_{60}O_4$  ab, welche von Liebig<sup>6)</sup> bestätigt wurde. Rose<sup>7)</sup> nahm an, dass das Colophonium aus dem Terpentinöl durch Oxydation entstanden sei. Da nun Dumas<sup>8)</sup> für das Terpentinöl die Formel  $C_{10}H_{16}$  aufgestellt hatte, so gab Rose der Sylvinsäure die Formel  $C_{40}H_{64}O_4$ . Allerdings liess er diese Formel später wieder fallen, um die Trommsdorf'sche zu acceptiren. Für den amorphen Antheil des Colophoniums fand er dieselbe Zusammensetzung wie für den krystallisirbaren. Ferner beobachtete er, dass das Colophonium durch längeres Stehen in alkoholischer Lösung seine Zusammensetzung ändert und seine Krystallisationsfähigkeit verliert. Laurent<sup>9)</sup> fand

im französischen Terpentin (von *Pinus maritima*) und im Bordeaux-Colophonium eine krystallisirbare Säure, welche andere Eigenschaften, aber dieselbe chemische Zusammensetzung zeigte, wie die Sylvinsäure, und welcher er den Namen Pimarsäure gab. Siewert<sup>10)</sup> kam nach eingehender Vergleichung der beiden Säuren zu dem Resultat, dass sie in der That nicht identisch, sondern isomer sind. Beiden kommt die Formel ( $C_{40}H_{50}O_4$  bez.)  $C_{30}H_{45}O_2$  zu. Flückiger<sup>11)</sup> fand, dass das Colophonium auch durch Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung zum Krystallisiren gebracht werden kann. Maly<sup>12)</sup> griff wieder auf Baup<sup>3)</sup> zurück und nannte die krystallisirte Säure, die er aus Colophonium durch Behandlung mit wässrigem Alkohol erhielt, Abietinsäure. Dieselbe ist nach ihm zweibasisch und hat die Formel  $C_{44}H_{64}O_5$ . Das Colophonium selbst ist Abietinsäureanhydrid  $C_{44}H_{62}O_4$ . Wenn eine alkoholische Colophoniumlösung mit Salzsäuregas gesättigt wird, so entsteht die Sylvinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ . Letztere erklärte er indessen später für unreine Abietinsäure. Emmerling<sup>13)</sup> wies nach, dass aus dem Colophonium dieselbe krystallisirte Säure entsteht, ob man es mit wässrigem Alkohol behandelt, oder ob man Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung einleitet. Seine Analysen stimmten mit der Formel Maly's. Dagegen stellte Dietrich<sup>14)</sup> wiederum eine neue Abietinsäureformel auf, nämlich  $C_{40}H_{56}O_4$ . Für die Pimarsäure fand er dieselbe Zusammensetzung. Dass das Colophonium aus Abietinsäureanhydrid bestehe, bestritt er. Schreder<sup>15)</sup> erhielt bei der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure Isophtalsäure, Trimellithsäure und Terebinsäure. Ciamician<sup>16)</sup> destillirte Abietinsäure und Colophonium mit Zinkstaub und fand im Destillat Toluol, m-Äthylmethylbenzol, Naphtalin, im

<sup>9)</sup> Daselbst **65**, 324. Lieb. Ann. **34** (1840), 272.

<sup>10)</sup> Zeitschr. für die ges. Naturwiss. **14** (1859), 311.

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. **101**, 235.

<sup>12)</sup> Lieb. Ann. **129**, 94; **132**, 249; **149**, 244; **161**, 115.

<sup>13)</sup> Ber. **12**, 1441.

<sup>14)</sup> Dissertation, Bern 1883.

<sup>15)</sup> Lieb. Ann. **172**, 93.

<sup>16)</sup> Ber. **11**, 269.

<sup>1)</sup> Jahrb. d. polytechn. Inst. in Wien, I, 435.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. **31**, 108.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **11**, 27, 230, 393.

<sup>4)</sup> Journ. de Pharm. **16** (1830), 436.

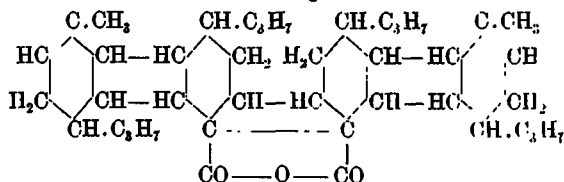
<sup>5)</sup> Lieb. Ann. **13** (1831), 169.

<sup>6)</sup> Daselbst, S. 174.

<sup>7)</sup> Pogg. Ann. **33** (1834), 33; **46**, 322; **48**, 61; **49**, 219; **53**, 365. Lieb. Ann. **13**, 184.

<sup>8)</sup> Ann. Chim. Phys. **50** (1832), 225.

Rückstand Methylnaphtalin und wenig Methylanthracen. Bruylants<sup>17)</sup> destillierte Pimarsäure und Colophonium mit Kalk. In beiden Fällen entstanden: Äthylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, Tereben, Ditereben. Liebermann<sup>18)</sup> und Haller<sup>19)</sup> sprachen die Ansicht aus, dass Abietinsäure und Sylvinsäure identisch und mit der Pimarsäure isomer seien. Auch Perrenoud<sup>20)</sup> meinte, dass die Harze der Abietineen nur zwei Säuren enthalten, nämlich Abietinsäure und Pimarsäure, und bezweifelte das Vorkommen von Abietinsäureanhydrid im Colophonium. Vesterberg<sup>21)</sup> gelang es, die Pimarsäure zu zerlegen in die stark rechtsdrehende Dextropimarsäure, welche im Vacuum unzersetzt destillierbar ist und durch Salzsäure in eine isomere Säure, vielleicht Sylvinsäure, übergeführt wird, und in die stark linksdrehende Lävopimarsäure. Die Mutterlaugen enthielten noch eine dritte Säure. Bischoff und Nastvogel<sup>22)</sup> unterwarfen das Colophonium der Destillation unter vermindertem Druck und erhielten dabei Colophen  $C_{30}H_{22}$  und Isosylvinsäureanhydrid  $C_{40}H_{28}O_3$ . Dem letzteren schrieben sie folgende Formel zu:



Mach<sup>23)</sup> kam auf Grund einer grossen Zahl von Analysen der aus verschiedenen Colophoniumsorten nach den zwei verschiedenen Methoden gewonnenen krystallisirten Abietinsäure, sowie einiger krystallisirbarer Salze derselben zu dem Schluss, dass ihr nicht die Formel  $C_{30}H_{20}O_2$ , sondern  $C_{19}H_{28}O_2$  zukomme. Durch Moleculargewichtsbestimmungen bewies er, dass die Formeln von Maly und Dietrich ausgeschlossen sind. Endlich bestätigte er, dass die Abietinsäure von der Pimarsäure durchaus verschieden ist. Kremel<sup>24)</sup> sowie v. Schmidt und Erban<sup>25)</sup> wendeten fast gleichzeitig die Methoden der Fettanalyse auf die Harze an. Dabei ergab sich, dass die Verseifungs-

zahl des Colophoniums höher ist als die Säurezahl. Kremel schloss daraus auf die Gegenwart von Estern, v. Schmidt und Erban auf diejenige von Anhydriden. Benedikt<sup>26)</sup> schloss sich der letzteren Ansicht an, folgte aber aus der hohen Säure- und der niedrigen Ätherzahl, dass das Colophonium nur zu einem geringen Theil aus Anhydriden bestehen könne. Fahrion<sup>27)</sup> machte darauf aufmerksam, dass oft ein beträchtlicher Procentsatz des Colophoniums in Petroläther unlöslich ist. Henriques<sup>28)</sup> constatirte, dass die „wiedergewonnene Säurezahl“, d. h. die Säurezahl des verseiften und aus der Seife wieder abgeschiedenen Colophoniums, bezogen auf die ursprüngliche Substanzmenge, nicht grösser ist als die direct bestimmte Säurezahl. Dies beweist, dass das Colophonium esterfrei ist. Wenn trotzdem seine Verseifungszahl höher liegt als die Säurezahl, so ist die Ursache hierfür der von Fahrion (s. o.) erwähnte petrolätherunlösliche Antheil, welcher im Gegensatz zu dem petrolätherlöslichen Antheil eine hohe Ätherzahl hat und wahrscheinlich aus Lactonsäuren besteht. Da das Colophonium in Sodalösung vollkommen löslich ist, so kann es keine Anhydride enthalten. Endlich sprach Bruhn<sup>29)</sup> in einem interessanten, wenn auch rein speculativen Aufsatz folgende Vermuthung aus. Die Pflanze als solche producirt Pinen  $C_{10}H_{16}$ . Beim Ausfliessen aus der Rinde erstarrt dieses in Folge einer Art Aldolcondensation theilweise zu Dipinen oder Colophen  $C_{20}H_{22}$ , welches an der Luft zum grösseren Theil zu Sylvinsäure  $C_{20}H_{20}O_2$  oxydirt wird. Die Sylvinsäure endlich ist sehr geneigt, durch weitere Oxydation unter Kohlesäureabspaltung in die homologe Abietinsäure  $C_{19}H_{28}O_2$  überzugehen. Das Colophonium ist somit ein Gemisch von Sylvinsäure und Abietinsäure, in welchem je nach Dauer und Temperatur der Schmelze die eine oder andere dieser beiden Säuren vorherrscht. Dadurch erklären sich die Widersprüche in den Analysen und Schmelzpunktangaben verschiedener Forscher.

Die vorstehenden Angaben sind zum grossen Theil dem im letzten Jahre erschienenen vortrefflichen Werke von Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter<sup>30)</sup> entnommen, welches jedem Fachgenossen, der sich über den Gegenstand orientiren will,

<sup>17)</sup> Dasselbst, S. 447.

<sup>18)</sup> Ber. 17, 1885.

<sup>19)</sup> Ber. 18, 2165.

<sup>20)</sup> Chem.-Zeitg. 1885, 1590.

<sup>21)</sup> Ber. 18, 3331; 19, 2167; 20, 3248.

<sup>22)</sup> Ber. 23, 1919.

<sup>23)</sup> Monatsh. Chem. 14 (1893), 186; 15 (1894), 627.

<sup>24)</sup> Pharm. Post 1886, 445.

<sup>25)</sup> Monatsh. Chem. 1886, 655.

<sup>26)</sup> Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, S. 212.

<sup>27)</sup> D. Z. 1898, 784.

<sup>28)</sup> Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1899, 106.

<sup>29)</sup> Chem.-Ztg. 1900, 1105.

<sup>30)</sup> Verlag von Gehr. Bornträger, Leipzig 1900.

zu empfehlen ist. Es bringt als Einleitung zu Tschirch's eigenen Arbeiten eine sehr instructive Geschichte der Harzchemie. Die Untersuchungen Tschirch's über die Bestandtheile des Colophoniums sind noch nicht abgeschlossen und spricht er sich darüber etwa folgendermaassen aus:

Es darf als erwiesen angesehen werden, dass das amerikanische und das französische Colophonium (Galipot) zwei verschiedene Säuren bez. Säuregruppen enthalten, nämlich ersteres die Abietinsäure, letzteres die Pimarsäure. Die Mach'sche Abietinsäureformel ist wahrscheinlicher als die Siewert'sche, so dass also Abietinsäure und Pimarsäure nicht isomer, sondern homolog wären. Da nach Vesterberg<sup>21)</sup> die krystallisirte Pimarsäure aus drei optisch verschiedenen Säuren besteht, so ist wahrscheinlich auch die Abietinsäure kein einheitlicher Körper. Eine Zerlegung derselben gelang zwar noch nicht, immerhin liess sich nachweisen, dass das amerikanische Colophonium mindestens zwei Säuren und ein Resen enthält. Um völlige Aufklärung zu schaffen, ist es nöthig, nicht die in ihrer Provenienz unsicheren Handelsproducte der Untersuchung zu Grunde zu legen, sondern die Harzproducte nicht nur ganz bestimmter Bäume, sondern sogar bestimmter Theile dieser Bäume, denn ein und derselbe Baum kann in seinen verschiedenen Theilen verschiedene Säuren enthalten. So fand Ducommun<sup>31)</sup> im Stammharz von *Pinus sylvestris* Pimarsäure, im Wurzelharz derselben Pflanze dagegen Abietinsäure. Ferner erhielt Rimbach<sup>32)</sup> aus einem amerikanischen Colophonium neben Abietinsäure Dextropimarsäure, dagegen aus einem französischen Colophonium nicht Pimar-, sondern Abietinsäure. Die Namen Sylvin- und Abietinsäure sind schon für ganz verschiedene Substanzen angewendet worden und lässt man daher am besten beide fallen<sup>33)</sup>. Im Übrigen betont Tschirch, dass die Harze noch ein ungeheures Feld für die Forschung bieten und dass es noch einer grossen Summe von Arbeit bedürfe, um das grossentheils noch dunkle Gebiet der Harzchemie für die reine Chemie zu erobern.

Ich hoffe, dass auch die nachstehend beschriebenen Versuche zur Aufhellung des noch herrschenden Dunkels Einiges beitragen.

<sup>31)</sup> Dissertation, Bern 1885.

<sup>32)</sup> Ber. der pharm. Ges. 1896, 61.

<sup>33)</sup> In der That haben in der Folge Tschirch und Weigel (Arch. Pharm. 33, 411) den Namen Abietinsäure einer Säure  $C_{13}H_{20}O_2$  beigelegt, welche sie aus dem Strassburger Terpentin isolirten<sup>4)</sup>.

Wenn sich dieselben auch ausschliesslich mit dem amerikanischen Colophonium beschäftigen, so halte ich es doch nicht für ausgeschlossen, dass die erhaltenen Resultate auch bei der Untersuchung anderer Harze verwerthet werden können. Die Veranlassung zu meinen Versuchen gab in erster Linie der Umstand, dass ich im Verhalten des Colophoniums eine Reihe von Analogien mit demjenigen der ungesättigten Fettsäuren fand, mit welchen letzteren ich mich schon seit längerer Zeit beschäftigt habe.

### I. Ausgangsmaterial.

Als solches diene — in Ermangelung von etwas Besserem — ein amerikanisches Colophonium, wie es im Handel zu haben ist. Es war eine gute Qualität, von hellgelber Farbe, vollkommen klar und so gut wie aschenfrei.

Heupel<sup>34)</sup> hat darauf hingewiesen, dass verschiedene Fässer derselben Colophoniumsendung meist auch verschiedene Constanten ergeben. Ich habe gefunden, dass sogar Proben von verschiedenen Stellen desselben Fasses in der Zusammensetzung differiren können. Aus diesem Grunde wurden meine sämtlichen Versuche mit einem und demselben grösseren Colophoniumstück ausgeführt. Die jeweils nöthige Menge wurde erst unmittelbar vor der Verwendung abgetrennt und pulverisirt.

### II. Säurezahl.

Die Säurezahl, ermittelt durch Titiren der alkoholischen, mit Phenolphthalein versetzten Lösung, schwankt bei verschiedenen Colophoniumsorten bedeutend, nach Benedict<sup>26)</sup> zwischen 146 und 169. Bei einem und demselben Colophonium ist sie aber constant. Der Umschlag in Roth ist naturgemäss um so schärfer, je heller das Colophonium ist. Im vorliegenden Fall wurden — bei Anwendung von 2,0—2,1 g Colophonium, 30 ccm Alkohol und wässriger Halbnormallauge — die Säurezahlen 170,3, 170,0, 170,2, 170,0, 170,3 gefunden, aus denen sich als Mittelwerth 170,2 berechnet.

### III. Verseifungszahl.

Die durch Behandlung des Colophoniums mit überschüssiger alkoholischer Lauge und Rücktitiren des Alkaliüberschusses ermittelte Verseifungszahl ist überhaupt keine constante Grösse, sondern wächst im Allgemeinen mit dem Überschuss, sowie mit der Dauer und Temperatur der Einwirkung der Lauge. Hierdurch werden jedenfalls die starken

<sup>34)</sup> D. Z. 1899, 171.

Schwankungen der Litteraturangaben, nach Benedikt<sup>36)</sup> zwischen 167 und 194, mit veranlasst.

Henriques<sup>38)</sup> verwirft die warme Verseifung vollständig, bei der kalten löst er das Colophonium nicht erst in Petroläther, sondern übergiesst es direct mit der Verseifungslauge, löst durch Umschütteln und lässt 16 Stunden (über Nacht) stehen. Bei Anwendung von halbnormaler Lauge fallen die Resultate um einige Einheiten niedriger aus als bei normaler. Welche Resultate die richtigeren sind, lässt Henriques dahingestellt, indem er zugiebt, dass der Punkt noch nicht gefunden ist, bei welchem die Carboxylgruppen neutralisirt und die Lactongruppen eben aufgespalten sind, aber noch keine Zersetzung eingetreten ist.

Um vielleicht diese Frage zu entscheiden, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Angewendet wurden stets 2,0—2,1 g Colophonium und 20 ccm Lauge.

Verseifungszahl	A alkohol. Lauge, etwa $\frac{1}{4}$ N.	B alkohol. Lauge, etwa $\frac{1}{2}$ N.	C wässrige $\frac{1}{2}$ N.-Lauge, Luftzutritt	D wässrige $\frac{1}{2}$ N.-Lauge, Luftabschluss	E wässrige $\frac{1}{4}$ N.-Lauge, Luftabschluss
nach beendigter Auflösung	177,5	176,9	171,7	171,0	171,5
nach 16 Std.	179,4	178,6	174,3	175,5	177,5 177,6 177,9
- 2 Tagen	192,9	192,2	194,1	177,5	178,2
- 3 -	196,4	191,9	220,2	178,3	177,5
- 7 -	192,1	219,3	243,8	178,0	178,2

Bei den Versuchsreihen A und B wurde das Colophonium direct mit der Lauge übergossen, durch Umschütteln gelöst, dann im verschlossenen Kolben die angegebene Zeit stehen gelassen und schliesslich, nach Zusatz von Phenolphthaleïn, der Alkaliüberschuss mit wässriger Halbnormalsalzsäure zurückgemessen. Die Resultate der Versuchsreihen A und B machten es zunächst einigermaassen wahrscheinlich, dass die richtige Verseifungszahl zwischen 190 und 200, etwa bei 192 liege, eine Vermuthung, die sich indessen später als irrig erwies.

Da ich schon vor einigen Jahren<sup>35)</sup> gefunden hatte, dass bei gewissen Thranen ein höherer Wassergehalt der alkoholischen Lauge auch eine höhere Verseifungszahl bedingt, so wurde die Versuchsreihe C in der Weise ausgeführt, dass die

abgewogene Menge Colophoniumpulver unter vorsichtigem Erwärmen in 20 ccm wässriger Halbnormallauge gelöst wurde. Beim Stehen dieser Lösung schied sich ein grosser Theil der Harzseife aus. Doch wurde hierauf keine Rücksicht genommen und erst unmittelbar vor dem Titiren 30 ccm Alkohol zugesetzt und durch Umschütteln Alles in Lösung gebracht. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden bei kurzer Einwirkung der wässrigen Lauge — jedenfalls in Folge der Ausscheidung — niedrigere Zahlen gefunden als mit alkoholischer Lauge, bei längerer Einwirkung nimmt dagegen die Verseifungszahl rascher zu.

Zu den Versuchsreihen D und E führte folgende Überlegung. Die oben erwähnten Thrane lassen bei längerer Einwirkung alkoholischer Lauge ebenfalls zu hohe Verseifungszahlen finden. Der Grund dafür liegt, wie ich experimentell nachwies, in einer theilweisen Oxydation der ungesättigten Fettsäuren, bei welcher als secundäre Producte flüchtige Säuren mit niedrigem Moleculargewicht bez. hoher Verseifungszahl entstehen. Die Vermuthung, dass auch beim Colophonium die hohen Verseifungszahlen auf eine theilweise Oxydation zurückzuführen seien, lag um so näher, als dasselbe ohne Zweifel zu dem stark oxydationsfähigen Terpentïnöl chemisch in naher Beziehung steht und sich durch seine Jodzahl als eine ungesättigte Verbindung ausweist.

Die Litteraturangaben über die Jodzahl gehen bis 55 herunter<sup>36)</sup>. Ich vermute, dass diese niedrigen Werthe zum Theil auch auf zu kurze Einwirkung der Jodlösung zurückzuführen sind, wenigstens ergab mein Versuchscolophonium bei 24stündiger Einwirkung der Hübl-Waller'schen Lösung beträchtlich höhere Zahlen. Trotz sorgfältiger Ausführung schwankten dieselben aber zwischen 173,9 und 185,6. Diese Schwankungen sind, wie ich mich überzeugte, nicht lediglich einem verschiedenen Jodüberschuss zuzuschreiben, auch bei demselben Jodüberschuss ergaben zu verschiedener Zeit ausgeführte Versuche Differenzen. Auch für diese Differenzen ist, wie später gezeigt werden wird, in erster Linie der petrolätherunlösliche Antheil des Colophoniums verantwortlich zu machen.

Aber auch wenn man von der Jodzahl ganz absieht, so hat Weger<sup>36)</sup> auf dem Wege des Experiments nachgewiesen, dass das Colophonium aus der Luft Sauerstoff aufnimmt. Bei seiner starren Beschaffen-

<sup>35)</sup> Vgl. Fahrion: Über die Verseifungszahl der Thrane, Chem. Rev. 1899, 25.

<sup>36)</sup> Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze. Chem. Rev. 1898, Heft 11 und 12.

heit ist es nicht zu verwundern, wenn seine Neigung zur Autoxydation nicht in dem Maasse in die Erscheinung tritt, wie bei dem flüssigen Terpentinöl. In der That fand Weger die grössten Gewichtszunahmen, wenn er das Colophonium zunächst durch Auflösen in Leinöl bez. Leinölfirnis verflüssigte.

Um in meinem Falle einer eventuellen Oxydation des Colophoniums auf die Spur zu kommen, wurde die Versuchsreihe C mit der Abänderung wiederholt, dass die Harzseifenlösung einfach mit 20 ccm Petroläther überschichtet und dadurch vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs geschützt wurde. Wie aus der Versuchsreihe II ersichtlich, war das Resultat das erwartete: Die Alkaliaufnahme blieb bei einem Maximum stehen.

Dieses Maximum wird in alkoholischer Lösung rascher erreicht. Da sich hierbei Säure- und Verseifungszahl in einer Operation bestimmen lassen, so glaube ich die nachstehend beschriebene Methode zur allgemeinen Anwendung empfehlen zu können.

2,0—2,1 g gepulvertes Colophonium werden in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 20 ccm Petroläther gelöst. Nach Zusatz von Phenolphthalein wird mit wässriger Halbnormallauge zunächst bis zur Rothfärbung titirt. Hierauf wird weitere Halbnormallauge, im Ganzen 20 ccm, zugesetzt und mindestens 16 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird mit wässriger Halbnormalsalzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung zurücktitirt.

Dass ein längeres Stehen nicht schadet, zeigen die Zahlen der Versuchsreihe E, welche nach obiger Methode bestimmt wurden. Als Mittel aus den sechs Zahlen ergibt sich die richtige Verseifungszahl meines Versuchscolophoniums zu 177,9, mithin seine Ätherzahl zu  $177,9 - 170,2 = 7,7$ .

Durch die Versuchsreihen D und E ist bewiesen, dass bei den hohen Verseifungszahlen der Reihen A, B und C der Luftsauerstoff eine Rolle spielt. Um zu sehen, ob dabei auch, wie bei den oben erwähnten Thranen, flüchtige Säuren entstehen, wurden 10 g Colophonium mit einem Überschuss von wässriger Lauge in einem offenen Kolben unter zeitweiligem Erwärmen 8 Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und vom Filtrat der grössere Theil abdestillirt. Das Destillat zeigte einen angenehmen aromatischen Geruch, war aber nur schwach sauer: es erforderte zur Neutralisation 0,8 ccm Halbnormallauge. Dieses Resultat war zu erwarten, nachdem

Henriques<sup>28)</sup> gefunden hatte, dass einer abnorm hohen Verseifungszahl des petrolätherunlöslichen Colophoniumantheils auch eine „wiedergewonnene Säurezahl“ von ähnlicher Höhe entspricht, dass somit die sauren Zersetzungsproducte in der Hauptsache in Wasser unlöslich bez. nicht flüchtig sind.

#### IV. Innere Säure- und Verseifungszahl.

Hierunter verstehe ich diejenige Menge Alkali, welche der petrolätherlösliche Antheil des Colophoniums zur Neutralisation bez. zur Verseifung erfordert<sup>37)</sup>, ausgedrückt in mg KOH pro 1 g Colophonium. Wenn somit, wie Henriques<sup>28)</sup> angab, der petrolätherlösliche Colophoniumantheil keine Ätherzahl hat, so müssen innere Säure- und innere Verseifungszahl gleich sein.

Zur Bestimmung der ersteren wurden 2,0—2,1 g feingepulvertes Colophonium mit kaltem Petroläther unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im verschlossenen Kolben stehen gelassen. Hierauf wurde in einen Scheidetrichter filtrirt und gründlich mit Petroläther nachgewaschen. Es muss hierbei sehr sorgfältig gearbeitet werden, ein Versuch, bei welchem sich das Filtrat trübt, giebt unrichtige Resultate und ist zu verwerfen. Die Petrolätherlösung wurde mit 30 ccm Alkohol gemischt, mit Phenolphthalein versetzt und unter Umschütteln mit wässriger Halbnormallauge neutralisirt. Gefunden für die innere Säurezahl 162,7, 162,6, 162,9, im Mittel 162,7.

Zur Bestimmung der inneren Verseifungszahl wurde — genau wie weiter oben beschrieben — der neutralen Seifenlösung weitere Halbnormallauge, im Ganzen 20 ccm, zugesetzt und nach 16 stündigem Stehen der Überschuss mit wässriger Halbnormalsalzsäure zurückgemessen. Gefunden 164,7, 164,0, 164,1, also im Mittel 164,3.

Die innere Ätherzahl wäre somit nicht 0, sondern 1,6.

Noch höher wurde dieselbe gefunden, als die innere Verseifungszahl genau nach dem von mir schon früher<sup>37)</sup> angegebenen Verfahren bestimmt wurde. Zu diesem Zweck wurde einfach die neutrale Harzseifenlösung, wie sie bei Bestimmung der Verseifungszahl — nach der weiter oben angegebenen allgemeinen Methode — resultirt, sammt dem überstehenden Petroläther in einen Scheidetrichter gespült, mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, tüchtig durchgeschüttelt

<sup>37)</sup> Vgl. meine Methode zur Analyse der oxydirtten Öle, d. Z. 1898, 781.

und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abziehen der sauren wässerigen Lösung wurde die Petrolätherlösung sehr sorgfältig in einen zweiten Scheidetrichter gebracht, mit 30 cem Alkohol gemischt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit wässriger Halbnormallauge neutralisirt. Resultat: Innere Verseifungszahl 165,1 als Mittel aus 165,4, 165,1, 164,9, somit innere Ätherzahl  $165,1 - 162,7 = 2,4$ .

Die beiden für die innere Ätherzahl gefundenen Werthe 1,6 und 2,4 können kaum als ins Gebiet der Versuchsfehler fallend angesehen werden, sondern lassen darauf schliessen, dass der petrolätherlösliche Colophoniumantheil an sich zwar keine Ätherzahl hat, dagegen eine geringe Menge einer neutralen, aber verseifbaren Substanz enthält. Auch Henriques<sup>38)</sup> erhielt ja 1—1½ Proc. einer derartigen Substanz, als er — auf der Suche nach Lactonen — das aus einem nur neutralisirten Colophonium abgeschiedene Unverseifte für sich mit überschüssigem Alkali behandelte.

Die fragliche Substanz kann indessen kein Lacton sein, sonst müsste sie beim Ansäuern wieder neutral werden. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt die zweite der vorstehend angegebenen Methoden zur Bestimmung der inneren Verseifungszahl. Bei dieser zweiten Methode wird, genau genommen, gar keine Verseifungszahl bestimmt, sondern — um mit Henriques zu reden — die „wiedergewonnene innere Säurezahl“. Wenn letztere sogar höher gefunden wird als die nach der ersten Methode bestimmte innere Verseifungszahl, so kann die innere Ätherzahl nur durch ein Säureanhydrid veranlasst sein, welches durch überschüssiges Alkali dauernd hydratisirt wird. Die Menge dieses Anhydrids kann indessen nur eine geringe sein und auch, wenn man den höheren Werth 2,4 für die innere Ätherzahl als richtig annimmt und von der gesamten Ätherzahl 7,7 abzieht, so bleibt immer noch der weitaus grössere Antheil der letzteren (5,3) als durch den petrolätherunlöslichen Colophoniumantheil bedingt.

#### V. Der petrolätherunlösliche Antheil des Colophoniums

stellt sich somit dar als eine Säure, welche bei der Behandlung mit überschüssiger Lauge mehr Alkali bindet, als zur Sättigung der Carboxylgruppe<sup>39)</sup>

<sup>38)</sup> Tschirch hält es noch für fraglich, ob die Harzsäuren überhaupt eine Carboxylgruppe enthalten. Ich zweifle bei derjenigen des Colophoniums nicht daran.

erforderlich ist. Wenn Henriques<sup>38)</sup> meinte, von derartigen Säuren seien ihm nur die Lactonsäuren bekannt, so hat er die aromatischen Oxysäuren, wie z. B. die Salicylsäure, übersehen, welche ausser der Carboxylgruppe noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, also gleichzeitig Carbonsäuren und Phenole, und daher befähigt sind, ausser neutralen auch basische Salze zu bilden.

Während nun die eigentlichen Harzsäuren, wie z. B. Abietinsäure und Pimarsäure, nur zwei Sauerstoffatome im Molecül enthalten, weisen sowohl die Lacton- als die aromatischen Oxysäuren deren mindestens drei auf. Schon dieser Umstand bringt den Gedanken an eine stattgehabte Oxydation näher, und wenn man sich noch weiter vergegenwärtigt, dass die ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle und der Thrane, wie ich schon vor Jahren<sup>39)</sup> gezeigt habe, bei der Autoxydation Producte liefern, für welche die Unlöslichkeit in Petroläther charakteristisch ist, so war nur ein Schritt zu der weiteren Vermuthung, dass man es in dem petrolätherlöslichen Antheil des Colophoniums mit den eigentlichen Harzsäuren, in dem petrolätherunlöslichen Antheil dagegen mit Oxydationsproducten dieser Harzsäuren, mit „oxydirten Harzsäuren“<sup>40)</sup> zu thun hat, deren Menge bei fortschreitender Oxydation zunimmt. Auch diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt.

Zunächst wurde in dem Versuchscolophonium selbst die Menge des Petrolätherunlöslichen (P. U.) bestimmt, indem der bei Ermittlung der inneren Säurezahl (s. o.) verbleibende Rückstand auf dem Filter in warmem Alkohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung wurde in der Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, der Rückstand bei 110—115° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Ein Trocknen bei Wasserbadtemperatur genügt in diesem Falle nicht, weil die Colophoniumbestandtheile unterhalb ihres Schmelzpunktes Lösungsmittel sehr hartnäckig zurückhalten<sup>41)</sup>. Es wurde so gefunden 2,9, 3,0, 3,1, im Mittel 3,0 Proc. P. U.

<sup>39)</sup> D. Z. 1891, 175, 540; Chem.-Zeitg. 1893, 521, 1848.

<sup>40)</sup> Die petrolätherunlöslichen Autoxydationsproducte habe ich zuerst einfach „Oxysäuren“ genannt. Lewkowitsch (Chem. Rev. 1898, 212) schlug die prägnantere Bezeichnung „oxydirte Fettsäuren“ vor. Am richtigsten dürften sie wahrscheinlich (s. später) als „Superoxyde“ angesprochen werden.

<sup>41)</sup> Auf diesen Umstand hat auch Weger<sup>36)</sup> aufmerksam gemacht.

Soll das P. U. in einer Harzseifenlösung bestimmt werden, so ist zu berücksichtigen, dass es in verdünnten Säuren nicht unlöslich ist und sich also schon in dieser Beziehung wie die „oxydirten Fettsäuren“ verhält<sup>42)</sup>. Bei der Bestimmung der inneren Verseifungszahl nach der zweiten Methode z. B. scheidet sich nur ein Theil des P. U. in gelben Flocken ab. Ein weiterer Theil lässt sich der sauren wässerig-alkoholischen Lösung durch Äther entziehen. Um den Rest zu erhalten, wird die Lösung alkalisch gemacht und nahezu zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit möglichst wenig heissem Wasser in einen kleinen Scheidetrichter gebracht, nach dem Erkalten angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Das Gesamtergebn fällt — jedenfalls in Folge einer geringen Oxydation — stets etwas höher aus als bei der directen Bestimmung. Es wurde nämlich gefunden 3,2, 3,5, 3,3, also im Mittel 3,3 Proc. P. U.

Der Umstand, dass der petrolätherunlösliche Antheil des Colophoniums in angesäuertem Wasser nicht unlöslich ist, ist ohne Zweifel die Ursache dafür, dass Henriques<sup>28)</sup> die „wiedergewonnene Säurezahl“ meist niedriger fand als die ursprüngliche.

Weiterhin wurde geprüft, ob den unverhältnissmässig hohen Verseifungszahlen 220,2 und 243,8 (s. die Tabelle unter Abschnitt III) eine beträchtliche Vermehrung des P. U. entspricht. Es wurde aber in den betreffenden Seifenlösungen nur 4,1 bez. 5,6 Proc. P. U. ermittelt. Eine Zunahme hatte somit stattgefunden, aber lange nicht in dem erwarteten Maasse.

#### VI. Autoxydation des Colophoniums.

Dass bei der Autoxydation des Colophoniums thatsächlich die Menge des P. U. wesentlich zunimmt, zeigen die nachstehenden Versuche, zu welchen wiederum 2,0—2,1 g Colophonium verwendet wurden. Der Gehalt an P. U. ist stets auf die angewandte Colophoniummenge zurückgerechnet, mit Ausnahme der Versuche 1b und 5b, bei welchen sich die angegebenen Zahlen auf das monatelang gestandene bez. aus dem Barytsalz wieder abgeschiedene Colophonium beziehen.

Zu diesen Versuchen ist noch Folgendes zu bemerken.

ad 1. Es ist einleuchtend, dass gepulvertes Colophonium der Luft mehr Angriffspunkte bietet als grosse Stücke mit glatter Oberfläche. Dem entsprechend wird man in einem Fass, dessen Inhalt aus grösseren

	P. U. Proc.	Zu- nahme Proc.
1. a) Das feingepulverte Colophonium wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter täglichem Umrühren 14 Tage lang auf einem grossen Uhrglas an der Luft liegen gelassen . . . .	6,7	3,7
b) Gepulvertes Colophonium war in einer Reibschale mehrere Monate an der Luft gestanden . . . . .	14,0	11,0
2. In die wässerig-alkalische Colophoniumlösung wurde unter Erwärmen mehrere Stunden lang Luft eingeleitet . .	7,2	4,2
3. Eine wässerig-alkalische Colophoniumlösung wurde auf dem Wasserbad unter Ersatz des verdunstenden Wassers 6 Stunden lang erwärmt, hierauf zur Trockne gebracht und der Rückstand wiederum in Wasser gelöst . . . . .	10,0	7,0
4. Das Colophonium wurde in überschüssiger alkoholischer Natronlauge gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbad unter Umrühren zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde wiederholt mit Alkohol aufgenommen und wiederum zur Trockne gebracht. Schliesslich wurde er in Wasser gelöst . . .	10,6	7,6
5. a) Eine ammoniakalische Colophoniumlösung wurde heiss mit Chlorbaryum gefällt, nach eintägigem Stehen das Ganze mit Salzsäure zersetzt . . . .	5,3	2,3
b) Das trockene Barytsalz — ein amorphes weisses Pulver — wurde mehrere Wochen an der Luft liegen gelassen . . . . .	14,1	11,1
6. Das Colophonium wurde in einem flachen Porzellanschälchen im Trockenschrank 6 Stunden lang auf 120° erhitzt . . . . .	14,3	11,3

Brocken und aus Mehl besteht, in letzterem stets mehr P. U. finden als in den ersteren. Beispielsweise fand ich in einer Probe Harzmehl, welches aus demselben Fasse stammte, wie mein Versuchsstück, 7,2 anstatt 3,0 Proc. P. U. Eine Gewichtszunahme war bei dem Versuch 1a nicht zu constatiren, jedenfalls compensirt durch Verlust flüchtiger Substanzen.

ad 5. Die leichte Oxydirbarkeit des Barytsalzes erklärt die Differenzen verschiedener und auch derselben Autoren bei der Untersuchung nicht krystallisirbarer Salze der Colophoniumsäure, so dass man nicht mehr nöthig hat, wie Mach<sup>23)</sup>, den „sehr schwach sauren Charakter der Abietinsäure“ und den „dissociirenden Einfluss der Lösungsmittel — Wasser und Alkohol —“ zu dieser Erklärung heranzuziehen.

ad 6. Das Verhalten des Colophoniums beim Erhitzen macht es begreiflich, dass verschiedene Colophoniumsorten einen ganz verschiedenen Gehalt an P. U. zeigen können. Auch bei diesem Versuch war keine Ge-

<sup>42)</sup> Vgl. Chem. Rev. 1899, 27 (Fussnote).

wichtszunahme, sondern ein Verlust von 1,8 Proc. eingetreten.

Wie ausserordentlich oxydationsfähig die Colophoniumsäure ist, geht daraus hervor, dass ihre petrolätherische Lösung schon beim Schütteln mit Wasser Flocken von „oxydirten Harzsäuren“ abscheidet. Auch beim freiwilligen Verdunsten des Petroläthers und noch mehr beim Erhitzen des Verdunstungsrückstandes bildet sich eine beträchtliche Menge P. U.

Wenn daher Schick<sup>43)</sup> fand, dass sich die Petrolätherlösung des Colophoniums auf Zusatz von weiterem Petroläther trübte, so ist dies sehr wahrscheinlich nur dem mitgeführten Luftsauerstoff zuzuschreiben, und wenn Henriques<sup>28)</sup> es beklagt, dass eine vollständige Trennung der beiden Colophoniumbestandtheile nicht möglich sei, so liegt dies nicht daran, dass stets eine gewisse Menge des P. U. von der petrolätherischen Lösung der Colophoniumsäure aufgenommen wird, sondern daran, dass das P. U. bez. die „oxydirten Harzsäuren“ sich während des Arbeitens immer wieder von Neuem bilden. Dagegen hatte Bruhn<sup>29)</sup> mit seiner Hypothese, eine Oxydation sei die Ursache der bei Untersuchung des Colophoniums zu Tage getretenen Differenzen, Recht, nur verläuft diese Oxydation nicht in der von ihm vermutheten Weise.

#### VII. Unverseifbarer Antheil des Colophoniums.

Aus der inneren Säurezahl des Colophoniums (s. unter Abschnitt IV) lässt sich das Moleculargewicht der nicht oxydirten Harzsäure nicht ohne Weiteres berechnen, weil das Colophonium auch Unverseifbares<sup>44)</sup> enthält. Zur Ermittlung des letzteren eignen sich wiederum die bei Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl resultirenden, neutralen, wässrig-alkoholischen Harzseifenlösungen<sup>45)</sup>. Im ersteren Fall, wenn das Colophonium nur neutralisirt ist, muss sich der Seifenlösung durch Ausschütteln mit Petroläther auch das Anhydrid entziehen lassen.

Bei der Bestimmung des Unverseifbaren ergab sich nun die Schwierigkeit, dass der Verdunstungsrückstand der Petrolätherauszüge schon unterhalb 100° theilweise flüchtig und dass auch bei höheren Temperaturen,

selbst nach vielstündigem Trocknen, kein constantes Gewicht zu erreichen ist. Dagegen erhielt ich gut übereinstimmende Zahlen, wenn ich die vereinigten und mit wässrigem Alkohol gewaschenen Petrolätherauszüge in einem nicht zu kleinen, tarirten Porzellanschälchen der freiwilligen Verdunstung überliess, bis das Gewicht nicht mehr abnahm. Es wurde nämlich so gefunden:

im neutralisirten Colophonium 4,2, 4,4, 4,3, im Mittel 4,3 Proc. Unverseifbares.  
im verseiften Colophonium 3,9, 3,9, 4,0, im Mittel 3,9 Proc. Unverseifbares.

Die Differenz der Mittelzahlen würde für das Colophonium einen Gehalt von 0,4 Proc. Säureanhydrid ergeben, doch ist diese Zahl nicht ohne Weiteres als zuverlässig zu betrachten, ebenso wenig wie die für den Gehalt an Unverseifbarem gefundenen. Was die letzteren betrifft, so liegt einerseits die Gefahr vor, dass sie in Folge zurückgehaltenen Petroläthers zu hoch sind (s. o.). Andererseits wird das Gegentheil, dass nämlich die erhaltenen Zahlen zu niedrig sind, weil auch schon beim freiwilligen Verdunsten des Petroläthers ein Theil des Unverseifbaren sich mit verflüchtigt, wahrscheinlich gemacht durch die beiden nachstehend beschriebenen Versuche zur directen Bestimmung der nicht oxydirten Harzsäure. Diese Versuche zeigen gleichzeitig, dass beim Erhitzen des Colophoniums nicht nur oxydirte Harzsäuren, sondern auch neue Mengen unverseifbarer Substanzen entstehen.

1. Die wässrig-alkoholische neutrale Harzseifenlösung, wie sie nach Entfernung des Unverseifbaren aus dem neutralisirten Colophonium erhalten wird, wurde angesäuert und wiederholt ausgeäthert, die verbleibende Lösung alkalisch gemacht, auf ein geringes Volumen eingedampft, angesäuert und wiederum ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden in der Platinschale verdunstet und der Rückstand bei 110—115° getrocknet. Er war bei dieser Temperatur vollkommen flüssig und das constante Gewicht nach einigen Stunden erreicht. Der nunmehrige Rückstand betrug 95,5 Proc. des angewandten Colophoniums und ergab bei der Analyse, ebenfalls auf die ursprüngliche Substanzmenge bezogen,

Oxydirte Harzsäuren	19,0 Proc.
Unverseifbares	1,7 -
Innere Verseifungszahl	133,6

Da das ursprüngliche Colophonium nur 3,0 Proc. oxydirte Harzsäuren enthält, so sind 16,0 Proc. der letzteren durch das Erhitzen neu gebildet worden. Dies entspricht, wie später gezeigt werden wird, einer Sauer-

<sup>43)</sup> D. Z. 1899, 27.

<sup>44)</sup> Unter Unverseifbarem verstehe ich zunächst ganz allgemein diejenigen Bestandtheile, welche keine Säuren, aber in Petroläther löslich sind, vergl. d. Z. 1898, 384.

<sup>45)</sup> Vergl. Fahrion, Beiträge zur Fettanalyse, d. Z. 1898, 267.



stoffaufnahme von mindestens 1,5 Proc.<sup>46)</sup>. Somit reducirt sich der Gesamtgehalt des Colophoniums an verseifbaren Substanzen von 95,5 auf 94,0 Proc., und der Gehalt an Unverseifbarem, einschliesslich Säureanhydrid, würde demnach 6,0 Proc. betragen. Bei dieser Rechnung ist allerdings die Neubildung von 1,7 Proc. unverseifbaren Substanzen, bez. die dadurch möglicher Weise bedingte, jedenfalls aber geringe Gewichtsveränderung nicht in Betracht gezogen.

2. Die nach Entfernung des Unverseifbaren aus dem verseiften Colophonium zurückbleibende neutrale Harzseifenlösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Petroläther durchgeschüttelt. Unter Berücksichtigung des in der sauren Lösung enthaltenen Antheils wurden 3,2 Proc. oxydirte Harzsäuren gefunden. Der Verdunstungsrückstand der Petrolätherlösung betrug nach dem Trocknen bei 110—115° 92,7 Proc. des Colophoniums und liess bei der Analyse folgende Zahlen finden

Oxydirte Harzsäuren	10,7 Proc.
Unverseifbares	0,9 -
Innere Verseifungszahl	144,7

Den 10,7 Proc. oxydirten Harzsäuren entspricht eine Gewichtsvermehrung von mindestens 1,0 Proc., so dass sich der Gehalt des Colophoniums an nicht oxydirten Harzsäuren, einschliesslich der durch Verseifung des Anhydrids entstandenen, zu 91,7 Proc., der Gehalt an Unverseifbarem zu  $100 - 91,7 - 3,2 = 5,1$  Proc. berechnet.

Der Gehalt des Colophoniums an Anhydrid ergibt sich als Differenz zwischen 6,0 und 5,1 zu 0,9 Proc. und diese Zahl scheint mir richtiger zu sein als die weiter oben gefundene (0,4 Proc.).

Bei längerem Stehen an der Luft nehmen die unverseifbaren Colophoniumbestandtheile an Gewicht zu. Auch die Jodzahl spricht dafür, dass man es mit ungesättigten Verbindungen zu thun hat. Sie wurde zu 124,2 bez. 100,3 gefunden, je nachdem das Unverseifbare aus dem neutralisirten oder aus dem verseiften Colophonium abgeschieden war.

Bruhn<sup>29)</sup> vermuthet, dass der unverseifbare Antheil des Colophoniums aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{32}$  (Colophen) besteht. In diesem Falle wäre vielleicht das im Colophonium enthaltene Anhydrid als Isosylvinsäureanhydrid anzusprechen,

<sup>46)</sup> D. h. 9,6 Proc. der oxydirten Harzsäuren. Genau lässt sich die stattgehabte Sauerstoffaufnahme überhaupt nicht ausdrücken.

denn, wie schon in der Einleitung erwähnt<sup>22)</sup>, entsteht letzteres neben Colophen bei der Vacuumdestillation des Colophoniums. Da indessen das Abtreiben des Terpentins bei gewöhnlichem Druck stattfindet, so liegt die Annahme näher, dass dabei in geringer Menge dieselben Producte entstehen, wie bei der trockenen Destillation des Colophoniums, nämlich Harzessenz und Harzöl. Bekanntlich sind diese Colophoniumdestillate sehr complicirte Gemische von Kohlenwasserstoffen, Säuren und neutralen sauerstoffhaltigen Körpern. Für eine gewisse Verwandtschaft des Colophonium-Unverseifbaren mit dem Harzöl spricht der Umstand, dass der unverseifbare Antheil des letzteren beim Erhitzen sich wie das erstere verhält: er ist schon unter 100° theilweise flüchtig und auch über 100° nicht zum constanten Gewicht zu bringen, wie ich schon vor einigen Jahren<sup>47)</sup> constatirte.

Schliesslich deutet die leichte Neubildung des Unverseifbaren — schon bei 110—115° — darauf hin, dass es einfach ein secundäres Autoxydationsproduct des Colophoniums ist. Die Annahme, dass auch das Harzöl derartige Producte enthält, ist wohl auch nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen.

Jedenfalls bilden die unverseifbaren Colophoniumbestandtheile — und zwar nicht nur wegen ihrer theilweisen Flüchtigkeit — eine Fehlerquelle bei der quantitativen Harzbestimmung in Fetten und Seifen. Arbeitet man z. B. nach Twichell<sup>48)</sup>, so bleibt das gesammte Unverseifbare den Fettsäureestern beigemengt, und das Resultat muss, wenigstens bei der gravimetrischen Bestimmung, zu niedrig ausfallen, was denn auch von verschiedenen Seiten constatirt wurde. Allerdings wird die obige Fehlerquelle theilweise compensirt durch Gewichtsvermehrung in Folge von Sauerstoffaufnahme und unter Umständen auch noch durch zurückgehaltenen Äther, da nur ein Trocknen bei 100° vorgeschrieben ist.

#### VIII. Zusammensetzung der Sylvinsäure.

Es sei gleich hier erwähnt, dass mein Versuchscolophonium nur eine Harzsäure enthält. Hiermit steht im Einklang, dass Mach<sup>23)</sup> bis zu 96 Proc. des Colophoniums an roher krystallisirter Säure erhielt und für

<sup>47)</sup> D. Z. 1898, 271.

<sup>48)</sup> Vergl. Benedikt-Ulzer, S. 223. Die Methode von Twichell beruht darauf, dass die Colophoniumsäure beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung, im Gegensatz zu den Fettsäuren, nicht verestert wird.

die sämtlichen Fractionen dieser Säure denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung fand. Ob die Säure sich nicht trotzdem in verschiedene Isomere zerlegen lässt, mag einstweilen dahingestellt bleiben.

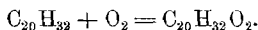
Die richtigere, weil älteste<sup>2)</sup> Bezeichnung für diese Harzsäure wäre nun ohne Zweifel Abietinsäure gewesen. Da aber Tschirch und Weigel<sup>39)</sup> unterdessen anderweitig über diesen Namen verfügt haben, so mag meine Harzsäure, im Anschluss an Unverdorben<sup>3)</sup> und Siewert<sup>10)</sup>, im Folgenden **Sylvinsäure** heissen.

Ihr Moleculargewicht berechnet sich aus der inneren Säurezahl 162,7 meines Versuchscolophoniums bei einem Gehalt an unoxydirt Harzsäure von 91,0 Proc. (s. o.) zu 314,6, aus der inneren Verseifungszahl 164,3 bei 91,9 Proc. zu 313,2 und aus den inneren Verseifungszahlen 133,6 bez. 144,7 bei 74,8 bez. 81,1 Proc. (vergl. die beiden im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche zur directen Bestimmung der unoxydirten Harzsäure) zu 313,5 bez. 313,9.

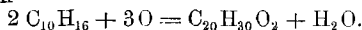
Wie man sieht, stimmen diese vier Zahlen unter sich gut, mit der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  (Moleculargewicht 302) schlecht und mit der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  (Moleculargewicht 288) gar nicht.

Bei dem gemeinsamen Ursprung der Sylvinsäure und des Terpentins hat die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  von vornherein die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, da sie die Sylvinsäure als ein einfaches Oxydationsproduct des Pinens erscheinen lässt, eine Annahme, welcher schon vor Jahrzehnten wiederholt Ausdruck verliehen wurde.

Rose<sup>7)</sup> hatte zuerst angenommen, dass das Terpentinsöl durch einfache Addition von Sauerstoff in die Harzsäure übergehe. Er verdoppelte die Dumas'sche Terpenformel und schrieb — in den heutigen Stil übertragen —



Liebig<sup>49)</sup> bemerkte dazu, „dass die Harze, wenn auch durch Oxydation aus den Ölen entstehend, dennoch keine einfachen Oxyde der Öle sind. Sie sind entstanden, indem eine gewisse Menge Wasserstoff aus dem Öle austritt, welcher durch Sauerstoff ersetzt wird“. Hiermit steht die Formel im Einklang, durch welche Hlasiwetz<sup>50)</sup> die Entstehung der „Terpenharze“ erklärte, nämlich



Die Ursache dafür, dass die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  heute nicht allgemein anerkannt

ist, ist in erster Linie die Arbeit Mach's<sup>23)</sup>, welcher die obige Formel verwarf und dafür  $C_{19}H_{28}O_2$  aufstellte. Da seine Arbeit zweifellos mit sehr viel Fleiss und Sorgfalt ausgeführt ist, so konnte sie nicht ignoriert werden.

Angesichts dieser Sachlage und angesichts der früher nur ungenügend bekannten und gewürdigten Oxydationsfähigkeit der Colophoniumsäure erhebt sich die Frage:

Hatte Mach ein wirklich reines Analysenmaterial in Händen oder war dasselbe vielleicht schon theilweise oxydirt?

Da ferner die Mach'sche Arbeit keinen Zweifel darüber lässt, dass er die Sylvinsäure Siewert's<sup>10)</sup> und seine Abietinsäure für identisch hielt, so erhebt sich die weitere Frage:

Waren die von Mach angeführten Gründe triftig genug, um Siewert, welcher sich — und zwar ebenfalls auf Grund einer eingehenden Untersuchung — für die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  ausgesprochen hatte, ins Unrecht zu setzen?

Wenn man, um eine Antwort auf diese Fragen zu finden, die Arbeit Mach's aufmerksam studirt, so müssen sofort zwei schwache Punkte seiner Beweisführung in die Augen fallen.

1. Für das Moleculargewicht seiner Abietinsäure fand Mach nach der Methode der Siedepunkterhöhung im Mittel aus 19 Bestimmungen die Zahl 301. Diese Zahl stimmt keineswegs mit der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  (288), dagegen sehr gut mit der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  (302)<sup>51)</sup>.

2. Trotzdem das Colophonium selbst, also die unreine Säure, wie Eingangs gezeigt wurde, eine scharfe Säurezahl liefert, giebt Mach von seiner reinen krystallisirten Abietinsäure an, dass sie beim Titriren der alkoholischen Lösung je nach dem Indicator ganz verschiedene Werthe lieferte, welche mit dem Moleculargewicht 288 in gar keinen Zusammenhang zu bringen waren.

Es waren daher lediglich die Resultate seiner Verbrennungen, welche Mach zur Aufstellung seiner Formel bewogen. Diese Verbrennungen scheinen allerdings mit grosser Sorgfalt ausgeführt zu sein. Trotzdem stimmt

<sup>51)</sup> Allerdings berief sich Mach auf Beckmann (Zeitschr. physikal. Chem. **2**, 735), nach welchem beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen zu hohe Resultate für das Moleculargewicht gefunden werden.

<sup>49)</sup> Handbuch der Chemie, Heidelberg 1843, S. 1069.

<sup>50)</sup> Lieb. Ann. **143**, 290.

der gefundene Kohlenstoffgehalt nicht gut mit dem für die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  berechneten überein. Nimmt man aber an, das Verbrennungsmaterial Mach's sei in geringem Grade oxydirt gewesen, rechnet demgemäss einen gewissen Sauerstoffgehalt ab und das Resultat wieder auf 100 Proc. um, so stimmen die Mach'schen Resultate ganz vorzüglich mit der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ . Dies zeigt die nachstehende Tabelle, aus welcher gleichzeitig hervorgeht, dass auch die Verbrennungsergebnisse Siewert's, wenigstens bei der freien Säure, besser für die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  als für  $C_{20}H_{30}O_2$  passten, dass somit auch seine Präparate in geringem Maasse oxydirt waren.

	Proc. C	Proc. H
Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$	79,17	9,72
- - $C_{20}H_{30}O_2$	79,47	9,93
Siewert gefunden (Mittel aus 4 Verbr.)	79,14	9,75
Mach gefunden (Mittel aus 11 Verbr.)	78,87	9,84
Mach gefunden, nach Abrechnung von 0,8 Proc. O	79,50	9,93

Dasselbe wiederholt sich bei dem krystallisirten sauren Kaliumsalz der Sylvinsäure, welches von Siewert und von Mach analysirt wurde.

	Proc. C	Proc. H	Proc. K
Berechnet für $C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3 C_{19}H_{28}O_2$	76,55	9,33	3,28
$C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3 C_{20}H_{30}O_2$	77,03	9,55	3,12
Siewert gefunden	76,83	9,55	3,29
	77,08	9,62	3,27
Mach - I	76,44	9,47	3,04
- - II	76,33	9,43	2,90
I, nach Abrechnung von 0,8 Proc. O	77,06	9,55	3,06
II, nach Abrechnung von 1,0 Proc. O	77,10	9,53	2,93

Nachdem ich gezeigt habe, wie leicht die Sylvinsäure und ihre Salze Sauerstoff aufnehmen — vom neutralen Kaliumsalz vermuthet dies auch Mach — würden eigentlich die beiden obigen Tabellen zu dem Schlusse genügen, dass diejenigen Autoren im Recht waren, welche sich für die Identität der (Maly'schen) Abietinsäure mit der Sylvinsäure und für die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  ausgesprochen haben.

Indessen habe ich auch noch nach Mach's Angabe krystallisirte Sylvinsäure hergestellt. Mein Versuchscolophonium wurde grob gepulvert, drei Tage lang mit 70 proc. Alkohol digerirt und der abgepresste Rückstand aus 90 proc. Alkohol krystallisirt. Schon nach 3 maligem Umkrystallisiren — Mach hat seine Präparate bis zu 30 mal umkrystallisirt — erhielt ich, allerdings in geringer Ausbeute, rein weisse Kryställchen, welche zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann noch einige Tage an der Luft liegen

gelassen wurden, wobei sie ihr Aussehen nicht merklich veränderten.

Für die krystallisirte Sylvinsäure einen scharf umgrenzten Schmelzpunkt anzugeben, hat aus verschiedenen Gründen seine Schwierigkeiten. Einmal tritt das Schmelzen nicht plötzlich, sondern ganz allmählich ein, und die Krystalle fangen lange vor dem Schmelzen an zu sintern. Ferner ist die Art und Weise und vor allen Dingen auch die Dauer des Erhitzens von Einfluss. Da endlich alle Beobachter ohne Ausnahme keine absolut reine Säure in Händen hatten, so sind die nachfolgenden, stark differirenden Angaben ziemlich erklärlich. Immerhin weisen meines Erachtens auch sie darauf hin, dass die Sylvinsäure nicht einheitlich, sondern wie die Pimarsäure ein Gemisch verschiedener Structurisomeren ist.

Die krystallisirte Sylvinsäure soll schmelzen nach Siewert bei  $150^{\circ}$ , nach Maly bei  $165^{\circ}$ , nach Flückiger bei  $135^{\circ}$ , nach Emmerling bei  $139^{\circ}$ , nach Haller bei  $161-162^{\circ}$  und nach Mach bei  $153-154^{\circ}$ . Letzterer musste übrigens eine Reihe von Cautelen einhalten, um den Schmelzpunkt stets übereinstimmend zu finden, das Flämmchen musste immer genau gleich gross und vom Bade gleich weit entfernt sein u. s. w. Er giebt ausserdem an, dass seine Krystalle schon bei  $148^{\circ}$  weich wurden, dagegen bei raschem Erhitzen erst bei  $159-164^{\circ}$  schmolzen. Im Ganzen also eine Differenz von  $16^{\circ}$ .

Da auch meine Präparate sich als theilweise oxydirt erwiesen, so habe ich der Schmelzpunktbestimmung keinen allzu hohen Werth beigelegt. Bei möglichst langsamem Erhitzen des Capillarröhrchens im Schwefelsäurebad wurden die Kryställchen bei etwa  $140^{\circ}$  weich und waren bei etwa  $150^{\circ}$  vollständig geschmolzen.

Im Gegensatz zu Mach's Angabe liess sich meine krystallisirte Sylvinsäure in alkoholischer Lösung mit wässriger  $\frac{1}{2}$  N.-Lauge glatt titriren. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Muster ergaben die Säurezahl 181,6 bez. 182,6, entsprechend dem Moleculargewicht 308,4 bez. 306,7. Wahrscheinlich ist der Misserfolg Mach's hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass er zum Titriren  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge benutzte und dadurch seine alkoholischen Lösungen zu sehr verwässerte. Übrigens gab mein Versuchscolophonium auch mit  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge die richtige Säurezahl (gefunden 170,0), nur muss in diesem Fall mehr Alkohol angewendet werden (etwa 50 ccm pro 1 g Colophonium), weil sonst Ausscheidungen eintreten. Noch leichter begreiflich ist der Misserfolg mit Lakmus. Die

Sylvinsäure verhält sich nämlich auch in dieser Beziehung wie die Fettsäuren, d. h. neutrale und sogar noch schwach saure Harzseifenlösungen färben Lakmuspapier blau.

Die nähere Untersuchung der beiden oben erwähnten Muster von krystallisirter Sylvinsäure ergab nun, dass dieselben nicht nur oxydirte Harzsäuren, sondern auch noch eine geringe Menge Unverseifbares enthielten. Nachstehend die Analysenresultate.

	A	B
Säurezahl	181,6	182,6
Innere Verseifungszahl	180,0	181,9
Oxydirte Harzsäuren, Proc.	2,5	1,4
Unverseifbares	0,8	0,7
Moleculargewicht der reinen Sylvinsäure	301,4	301,6

Ohne Zweifel bleiben die oxydirten Harzsäuren als nicht krystallisirbar zwar beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen zurück, bilden sich aber beim Trocknen der Krystalle stets wieder von Neuem, wahrscheinlich gemeinsam mit geringen Mengen unverseifbarer Substanzen. Zum Überfluss hat Maly<sup>52)</sup> schon vor bald 30 Jahren constatirt, dass die krystallisirte (Abietin- bez.) Sylvinsäure beim Liegen an der Luft an Gewicht zunimmt.

Versuche, durch Trocknen der Krystalle in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre eine Oxydation zu verhindern, habe ich bis jetzt nicht angestellt. Das vorstehend Mitgetheilte dürfte genügen, zu bestätigen, dass nicht, wie Tschirch meint, die Namen Sylvinsäure und Abietinsäure schon für ganz verschiedene Substanzen angewendet wurden, sondern dass die Abietinsäure von Baup, Maly und Mach, sowie die Sylvinsäure von Unverdorben, Trommsdorff, Rose und Siewert eine und dieselbe Säure  $C_{20}H_{30}O_2$  waren.

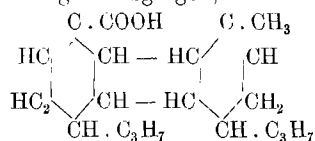
#### IX. Constitution der Sylvinsäure.

Trotzdem es noch nicht gelungen ist, Sylvinsäure und Pinen in einander überzuführen<sup>53)</sup>, ist eine nahe Verwandtschaft derselben wohl ausser Zweifel. Da nun das Pinen beim Erhitzen mit Jod in Cymol übergeht<sup>54)</sup>, so darf man wohl annehmen, dass auch die Sylvinsäure zwei theilweise

hydrirte Benzolringe, zwei Methylgruppen und, zu letzteren in p-Stellung, zwei Seitenketten mit dem Kern  $C_3$ <sup>55)</sup> enthält, nur mit der Abänderung, dass in einer der vier Seitenketten eine Methyl- zur Carboxylgruppe oxydirt ist. Über die Stellung der letzteren giebt der Umstand einen gewissen Anhaltspunkt, dass die Sylvinsäure beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, in den Äthylester übergeführt wird. Da nun nach Menschutkin die Geschwindigkeit der Esterbildung abnimmt, je nachdem die Carboxylgruppe an ein primäres, secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so darf man wohl für die Sylvinsäure den letzten dieser drei Fälle annehmen.

Für die Jodzahl der krystallisirten Sylvinsäure fand ich — allerdings neben höheren Werthen — 171,2 und 172,2. Ich glaube hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Sylvinsäure zwei Doppelbindungen hat, denn es berechnet sich hierfür die theoretische Jodzahl 167,9.

Den vorstehenden Bedingungen entspricht die Sylvinsäureformel, von welcher Bischoff und Nastvogel ausgingen, nämlich



Natürlich sind noch weitere Untersuchungen nothwendig, um diese Formel endgültig zu begründen. Immerhin erklärt sie die Analogien der Sylvinsäure mit den ungesättigten Fettsäuren, denn nach Baeyer<sup>56)</sup> verhalten sich die partiell hydrirten Säuren der aromatischen wie die ungesättigten Säuren der Fettreihe. Da ferner die ersteren Säuren nach Baeyer stark zu molecularen Umlagerungen geneigt sind, so ist die obige Formel auch mit den Resultaten von Schreder<sup>15)</sup>, Ciamician<sup>16)</sup> und Bruylants<sup>17)</sup> in Einklang zu bringen.

[Schluss folgt.]

#### Kleine Mittheilungen.

Von R. Gnehm.

Eine Mühle, die im Laboratorium zum Pulverisiren von festen Körpern, zur Herstellung von Pasten u. s. w. angewendet werden kann, lässt sich ohne grosse Kosten nach

<sup>52)</sup> Lieb. Ann. **161**, 115.

<sup>53)</sup> Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern beide Terebinsäure. Bei der Reduction der Coniferenharzsäuren mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielt Haller (Ber. **18**, 2165) einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ . Nach Vesterberg (Ber. **19**, 2167) ist derselbe indessen ein Gemisch von Colophen  $C_{20}H_{32}$  und Colophendihydrir  $C_{20}H_{34}$ , welche bei der Reduction der Pimarsäure successive entstehen.

<sup>54)</sup> In der Harzessenz fand Kelbe (Lieb. Ann. **210**, 1) Metaisocymol.

<sup>55)</sup> Maly erhielt beim Schmelzen seiner krystallisirten Abietinsäure mit Kali Propionsäure.

<sup>56)</sup> Vergl. die Untersuchungen Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren, Lieb. Ann. **245**, **251**, **258**, **266**, **269**.