

greifen. Seine neutralen Alkalisalze geben mit Bleisalzen einen orange-farbenen, mit Kupfersalzen einen kastanienbraunen und mit Mercurisalzen einen gelben Niederschlag.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

1) 0.2576 g Substanz gaben 0.5194 g Kohlensäure und 0.1142 g Wasser.

2) 0.2071 g Substanz gaben 0.4186 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

3) 0.2181 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 21° und 724 mm.

Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3 \cdot (CH_3)(OH)_2 \cdot (NO)$		I.	II.	III.
C	54.90	54.99	55.10	— pCt.
H	4.57	4.92	4.77	— »
N	9.15	—	—	9.33 »

Auf dem Wasserbade mit Orcin und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt es den Weselsky'schen Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$.

c) Wird Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und Orcin erhitzt, so entsteht abermals der Weselky'sche Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$, wie leicht an der herrlichen orangerothern Fluorescenz der alkalischen Lösungen zu erkennen ist, jedoch in so äusserst geringer Menge, dass ich noch keine Analyse vornehmen konnte.

Lausanne, im August 1884. Laboratorium der Akademie.

441. C. Liebermann: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner letzten Abhandlung über die Chinovasäure habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass es wünschenswerth sei, die Abiëtin-, Sylvin- und Pimarsäure namentlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoffsäure etwas genauer zu untersuchen und mit dem bezüglichen der Brenzchinovasäure zu vergleichen.

Diese Versuche habe ich, nachdem ich mir grössere Mengen reiner Sylvin- und Pimarsäure dargestellt, ausgeführt. Die Resultate erlaube ich mir hier kurz zusammenzustellen. Eine ausführlichere Erörterung der Einzelheiten muss ich auf eine gelegener Zeit verschieben, da die vielfachen Störungen, welche die Uebersiedelung meines Laboratoriums im Gefolge hatte, die Arbeit bisher nicht in allen Punkten zu dem gewünschten gleichmässigen Abschluss kommen liessen.

Als Sylvinsäure bezeichne ich die aus dem Colophonium extrahirebare, nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren in grossen, spitzen Blättern krystallisirende Säure, und betrachte sie als identisch mit Abiëtinsäure, da die Unterschiede, welche die Verschiedenheit beider Verbindungen bedingen sollen, wie mir scheint, lediglich von der grösseren oder geringeren Reinheit der Substanz abhängen, die vollständig rein erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren erhalten wird. Namentlich ist auch auf die als Unterschied herbeigezogene Verschiedenheit der Schmelzpunkte nur ein sehr geringes Gewicht zu legen, da die Harzsäuren, zu welchen die Verbindung gehört, meist überhaupt nicht glatt schmelzen, sondern schon beträchtlich unterhalb des Schmelzpunktes erweichen, wodurch die Bestimmung ungenau und von Nebenumständen abhängig wird.

Mit der aus dem Galipot dargestellten Pimarsäure ist die Sylvinsäure meinen Analysen nach zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch. Die Verschiedenheit zeigt sich in der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt, dem Drehungsvermögen, namentlich aber auch in der Art des Krystallisirens (aus Alkohol), bei dessen häufiger Wiederholung die Pimarsäure zwar auch leidlich krystallisirt, jedoch niemals in den für die Sylvinsäure charakteristischen Formen erhalten werden konnte.

Dass die Sylviu- und Pimarsäure unter sich und mit der Brenzchinovasäure in naher Beziehung stehen, ergibt sich unter anderem auch daraus, dass sie in Essigsäureanhydrid gelöst beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure eine ganz ähnliche Farbenreaktion wie die Chinovasäure liefern, welche nur etwas blauer und, nach Durchlaufen verschiedener Schattirungen von Violett, etwas vergänglicher ist.

Gegen Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor unter den früher für Brenzchinovasäure mitgetheilten Bedingungen verhalten sich beide Säuren unter sich und mit der Brenzchinovasäure gleich. Der gebildete Kohlenwasserstoff, welcher nach Beendigung der Reaction als eine zähe, halbflüssige Schicht auf der Jodwasserstoffsäure schwimmt, wurde abgehoben, gewaschen, mit warmer Kalilauge zur Entfernung unzersetzter Säure behandelt, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und vom Aether befreit. Er erstarrt hierbei nicht wie das Chino-terpen, sondern bleibt zähflüssig. Bei 315—320° beginnt er zu sieden, die Hauptmenge geht von 320—330°, eine kleine Menge unter fortwährendem Steigen des Thermometers selbst noch oberhalb des Quecksilbersiedepunkts über. Bei der ersten Destillation enthält der Kohlenwasserstoff stets noch etwas Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich bei der Destillation zerlegt, indem er einen spiegelnden Ring von rothem Phosphor im Ansatzrohre hinterlässt. Bei nochmaliger Destillation wird der Kohlenwasserstoff völlig farblos als zähbewegliche Flüssigkeit erhalten, doch scheint er sich

bei jeder Destillation etwas zu zersetzen, weshalb es auch bisher nicht gelingen wollte, bei der Dampfdichtebestimmung brauchbare Zahlen zu erhalten. Uebrigens verhält er sich ganz wie das Colophen, welches Deville¹⁾ bei der trockenen Destillation des Colophoniums und bei der Behandlung von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure erhielt. Sein Entstehen in der Reaction der Jodwasserstoffsäure auf die reinen Säuren ist aber gegenüber den Deville'schen Versuchen nicht ohne Interesse, da der Kohlenwasserstoff hier nicht durch so tiefgreifende Einwirkungen wie bei der trockenen Destillation, sondern wie man auch aus der Ausbeute und dem stets gleichbleibenden Verlauf der Reaction schliessen muss, in glatterer Weise entsteht.

Die Analysen ergaben:

	Aus Sylvinsäure.		Aus Pimarsäure.
C	87.26	87.63	87.23 pCt.
H	12.43	12.25	12.20 »

Die Zahlen liegen auch hier den für die Terpene berechneten (88.23 pCt. Kohlenstoff und 11.77 pCt. Wasserstoff) sehr nahe, und es wäre nicht undenkbar, dass sie mit diesen nur deshalb nicht ganz übereinstimmen, weil es nicht gelungen wäre, alle sauerstoffhaltige Substanz ganz abzutrennen. Besser stimmen die Zahlen aber zu der der Terpenformel nahestehenden Formel $C_{20}H_{34}$, welche 87.59 pCt. Kohlenstoff und 12.41 pCt. Wasserstoff erfordert.

Bei aller sonstigen Uebereinstimmung zeigt übrigens der Kohlenwasserstoff aus Sylvinsäure ein anderes Drehungsvermögen als der aus Pimarsäure.

Hiernach dürften die genannten beiden Säuren ebenso wie die Chinovasäure als Abkömmlinge der Terpene zu betrachten sein. Aber auch in anderen Harzen als denen der Pinusarten scheinen ähnliche, auf Terpene zurückführbare Harzsäuren vorzukommen. So erhielt ich durch die Güte des Hrn. Prof. K. Kraut eine Säure, welche derselbe neben Benzoësäure aus Siambenzoë isolirt hat und später wohl selbst näher beschreiben wird. Diese Säure hat zwar eine gewisse äussere Aehnlichkeit mit Sylvinsäure und Pimarsäure, unterscheidet sich aber von letzteren beträchtlich sowohl in der procentischen Zusammensetzung (gefunden 72.88 pCt. Kohlenstoff und 9.30 pCt. Wasserstoff²⁾) als durch den über 100⁰ höher liegenden Schmelzpunkt. Auch diese Säure giebt in Essigsäureanhydrid gelöst bei Zusatz von Schwefelsäure eine violette Färbung. Mit Jodwasserstoffsäure unter denselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 37, 162.

²⁾ Von der fast gleich zusammengesetzten Chinovasäure ist sie durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol verschieden.

Bedingungen, wie die früher erwähnten Säuren behandelt, ergab sie einen farblosen, zähen Kohlenwasserstoff, welcher in der Kälte fast ganz hart wurde. Er siedete grösstentheils über dem Quecksilber-siedepunkt und ergab bei der Analyse die Zahlen der Terpene:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.43	11.77

442. S. Haller: Zur Einwirkung des Alkohols auf Diazosalze.

(Eingegangen am 13. August.)

Man nimmt allgemein an, dass beim Kochen eines Diazosalzes mit Alkohol die austretende Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, Andererseits ist es indessen auch bekannt, dass diese Reaktionen oft auch bei Anwendung der festen Diazoverbindung, sehr unglatt verlaufen, ohne dass man in vielen Fällen die entstandenen Verbindungen genauer kennt. Einen derartigen Vorgang hatte ich zu beobachten Gelegenheit, als ich den dem krystallisirten Cumidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff durch die Diazoverbindung hindurch darzustellen beabsichtigte. Zu dem Zwecke hatte ich schwefelsaures Diazocumol, $C_6H_2(CH_3)_3N::N \cdot SO_4H$, in der Weise dargestellt, dass ich in Cumidinsulfat, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt war, so lange salpetrige Säure einleitete, bis Lösung eingetreten war, diese mit Alkohol versetzte und mit absolutem Aether ausfällte. Das mit Aether ausgewaschene Diazocumolsulfat, welches beim Erwärmen und durch Schlag unter Feuererscheinung schwach verpuffende weisse Nadelchen bildete, wurde unter dem Druck einer 200 mm hohen Quecksilbersäule mit fast absolutem (99procentigem) Alkohol längere Zeit gekocht und dieser darauf abdestillirt. Bei der Rektification des hierbei zurückbleibenden Oels fielen der für den Kohlenwasserstoff beträchtlich zu hohe Siedepunkt, sowie der eigenartige Geruch der Substanz auf. Nachdem das Oel mit Alkali, welches nur wenig Cumenol aufnahm, geschüttelt worden war, und weder mehr an Alkali noch an Säure etwas abgab, wurde es mit Stangenkali entwässert und ging dann bei $211-215^{\circ}$ über. Die Analyse wurde mit der bei $212-213^{\circ}$ (uncorr.) übergehenden Hauptfraktion ausgeführt und ergab: