

650. Alb. Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. December.)

Seit Anfang dieses Jahres unter Leitung des Hrn. Prof. P. T. Cleve mit einer Untersuchung der Pimarsäure beschäftigt, sehe ich mich durch eine neuerdings erschienene Abhandlung »Ueber Sylvinsäure und Pimarsäure« von S. Haller¹⁾ veranlasst, schon jetzt einige der bisher erlangten Resultate mitzutheilen, obgleich die Untersuchung noch nicht beendet ist.

Unter den sich widersprechenden Angaben über Pimarsäure in der Literatur schienen mir die von Cailliot²⁾ sehr bemerkenswerth und theilweise sehr unwahrscheinlich. Er glaubte nämlich durch Waschen von Galipot mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol von 85 pCt. bei einer 60° C. nicht überschreitenden Temperatur reine Pimarsäure erhalten zu haben, welche wohl aus Alkohol unverändert krystallisirbar wäre, wenn nur die Lösung nicht über 60° erhitzt und schleunig abgekühlt wird; beim Kochen der alkoholischen Lösung sollte sie aber in drei verschiedene Säuren zerfallen. Dieselbe Wirkung sollten auch mehrere andere Lösungsmittel sowie heisse Natronlauge ausüben. Diese drei Säuren: Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine dritte schwach linksdrehende Säure, beschreibt aber Cailliot nur spärlich, auch erwähnt er nicht näher, wie er dieselben getrennt hat.

Gerade diese Angaben veranlassten mich, die, wie es scheint, abgebrochene Untersuchung fortzusetzen³⁾. — Um Cailliot's Pimarsäure zu erhalten, verfuhr ich folgendermaassen: Zerkleinertes Galipot wurde mit etwa seinem halben Gewichte 70procentigen Alkohols unter fleissigem Umrühren einige Tage stehen gelassen, worauf das Magma zwischen Tüchern kräftig ausgepresst wurde. Der Presskuchen wurde zerkleinert, mehrmals auf dieselbe Weise mit 70procentigem und zuletzt einmal mit 80procentigem Alkohol behandelt, bis alle schmierigen, amorphen Harzsäuren völlig entfernt waren, was nur durch wiederholtes Auspressen zu erreichen ist. Die nunmehr ganz weisse Masse wurde gepulvert, thunlichst schnell in nicht über 60° C. erwärmtem,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2165.

²⁾ Bull. soc. chim. de Paris 21, 387 (1874). In der Correspondenz von Paris, diese Berichte VII, 484, kommen, wie schon in Naumann's Jahresbericht u. s. w. (1874) bemerkt ist, bezüglich Cailliot's Arbeit Angaben vor, die Cailliot's eigenen theilweise widersprechen.

³⁾ Cailliot nennt wohl seinen Aufsatz »Note préliminaire«, jedoch sind keine späteren Mittheilungen von ihm über denselben Gegenstand bekannt.

85procentigem Alkohol gelöst, die Lösung colirt und abgekühlt, wobei sich ein schneeweisses Krystallmehl von dem Aussehen, wie es Cailliot genau beschreibt, abschied. Diese Säure schmolz wenig glatt bei 130—140° und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren unter 60° C. in alkoholischer Lösung (10 g Säure auf 100 ccm Lösung) ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -58.6^\circ$. Cailliot's Pimarsäure schmolz bei 125° und gab $[\alpha]_D = -92.7^\circ$ bis -78.6° (nach Concentration der Lösung). In diesen Beziehungen stimmt somit meine Säure nicht ganz mit Cailliot's überein. Gegen Natronlauge (circa 3procentige) verhält sie sich aber durchaus, wie Cailliot angiebt, d. h. sie löst sich darin nicht gut in der Kälte, leicht aber beim Erwärmen, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich mikroskopische Kugeln ab, die sich allmählich in äusserst kleine, dünne Blättchen umsetzen, während in der Lösung ein leicht lösliches, nicht krystallisirendes Natriumsalz bleibt. Als nun die genannten Blättchen, die nach Cailliot ein Gemenge der Natriumsalze der Dextropimar- und Pyromarsäure ausmachen sollten, nach einigen Umkrystallisirungen ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Salz in Gestalt von grossen, dünnen, perlglänzenden Blättchen gaben, glaubte ich das reine Natriumdextropimarat erhalten zu haben, weil ich zuvor gefunden hatte, dass Sylvinsäure, mit welcher Pyromarsäure von einigen Verfassern als identisch angegeben wird, ein amorphes, in kaltem Wasser nicht so schwer lösliches Natriumsalz giebt. (Von seiner Dextropimarsäure giebt Cailliot nur an, dass sie über 200° schmilzt, in kaltem Alkohol wenig löslich ist, in rechteckigen Lamellen krystallisirt und rechtsdrehend ist ($[\alpha]_D = +56^\circ$). Die aus dem genannten Natriumsalz mittelst Chlorwasserstoffsäure freigemachte Säure war wohl in Alkohol schwer löslich und krystallisirte daraus gut in rechteckigen Blättern, schmolz aber um 190° (gar nicht glatt) und wirkte kaum auf polarisirtes Licht. Schliesslich zeigte es sich, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig allmählich stieg, um zuletzt bei 210—211° constant und glatt zu werden. Es ist mithin möglich, eine Harzsäure von glatter und constantem Schmelzpunkte zu erhalten, was bisher kaum gelungen zu scheint.

Für diese Säure behalte ich den Namen Dextropimarsäure bei, weil Cailliot's gleich genannte Säure sich wahrscheinlich nur darin von dieser unterschieden hat, dass sie nicht völlig rein gewesen ist.

Dextropimarsäure schmilzt bei 210—211° (uncorr.), löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether. Eine bei 15° gesättigte Lösung in 98procentigem Alkohol enthält 3.8 pCt. Säure und dreht das polarisirte Licht nach rechts ($\alpha_D = +72.5^\circ$). Die Säure ist auch in heissem Ammon schwer löslich, leicht aber in heisser Kali- und Natronlauge. Sie treibt

Kohlensäure aus wässrigen Alkalicarbonatlösungen. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt sie in grossen (bis 1 cm), rechteckigen Blättern. Sowohl die Säure selbst als ihre Salze sind unerwartet beständig; sogar das Silbersalz kann ohne Zersetzung bei 90—100° getrocknet werden.

Dextropimarsäure entspricht, wie aus den Analysen der freien Säure und einiger ihrer Salze hervorgeht, der alten Formel der Pimarsäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Für die freie Säure wurde erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$
	I.	II.	
C	79.28	79.29	79.47 pCt.
H	9.96	10.64	9.93 •

Analyse I wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom, II mit Bleichromat und Kaliumdichromat gemacht.

Das Natriumsalz der Dextropimarsäure erhält man leicht durch Lösen derselben in heisser, verdünnter Natronlauge. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in dünnen, unregelmässigen, perlglänzenden Blättern ab. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 7.06 pCt. Natrium. (Berechnet nach $C_{20}H_{29}O_2Na$ 7.10 pCt.) Es diente zur Herstellung anderer Salze. Ein Theil desselben wurde mittelst Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Eisessig krystallisirt. Sie schmolz constant bei 210—211° und diente zu obiger Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol, des Drehungsvermögens und zur Elementaranalyse II.

Das in Wasser unlösliche Silbersalz bildet kleine Prismen. Die Analyse gab:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{29}O_2Ag$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	—	58.13	58.70	58.69 pCt.
H	—	—	7.17	7.36	7.09 »
Ag	26.25	26.28	—	—	26.39 »

Analyse III wurde mit Bleichromat, IV mit Bleichromat und Kaliumbichromat gemacht.

Das Calciumsalz bildet äusserst feine Nadeln, die, bei 120—130° getrocknet, 6.44 pCt. Calcium enthalten (berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$: 6.24 pCt.).

Auch die Kalium-, Ammonium- und Baryumsalze habe ich krystallisirt erhalten; Kupfer- und Bleisalze sind dagegen amorph.

Der mittelst des Silbersalzes erhaltene Aethyläther der Dextropimarsäure ist krystallisirt und schmilzt bei circa 46°.

In den ersten Mutterlaugen der Dextropimarsäure habe ich eine andere krystallisirende Säure gefunden, welche sich darin von jener unterscheidet, dass sie leichter (um 150°) schmilzt und in heissem Ammon leicht löslich ist. Wenigstens die Natrium- und Ammonium-

salze krystallisiren gut. Ich habe jedoch die Säure noch nicht völlig rein erhalten können. Inwiefern sie mit Cailliot's »Pyromarsäure« identisch ist, lässt sich kaum entscheiden, da Caillot von dieser nichts als Krystallform, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen angiebt. Von der Sylvinsäure, mit welcher andere Verfasser, wie oben gesagt, die Pyromarsäure als identisch angeben, ist meine Säure bestimmt verschieden.

Eine dritte krystallisirende Säure ist in dem schon oben erwähnten leicht löslichen Natriumsalz enthalten, das beim Behandeln der ursprünglichen »Pimarsäure« mit Natronlauge in der Mutterlauge bleibt. Diese Säure, welcher Cailliot's dritte, »schwach linksdrehende« Säure entspricht, habe ich auch nicht von glattem Schmelzpunkte erhalten können. Sie scheint überhaupt nur amorphe Salze zu geben. Mit Ammon giebt sie, wie die Sylvinsäure, eine Gallerte, aber auch das Bleisalz ist amorph, während, wie ich gefunden habe, aus der Sylvinsäure ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz leicht zu erhalten ist. Es ist, nach der Herstellungsweise zu beurtheilen, sehr wahrscheinlich, dass Hrn. Haller's »Pimarsäure« hauptsächlich aus dieser dritten in Alkohol und Natronlauge leicht löslichen Säure besteht¹⁾.

Aus Galipot lassen sich also drei verschiedene Harzsäuren herstellen, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese drei Säuren im Harze präexistiren, und dass folglich sowohl Cailliot's als meine erst erwähnte »Pimarsäure«, wie überhaupt alles, was bisher »Pimarsäure« genannt worden ist, nichts als Gemenge dieser Säuren gewesen ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als ich schon allein durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Pimarsäure aus Alkohol eine beträchtlich höher schmelzende und in Alkohol schwerer lösliche Substanz erhalten habe, die beim Lösen in Natronlauge sogleich ein gut krystallisirendes Natriumsalz gab. Auch giebt die genannte »Pimarsäure« schon beim Digeriren mit stark verdünnter (1 procentiger) Natronlauge in der Kälte ganz auf dieselbe Weise wie beim Lösen in heisser Natronlauge, sowohl ein leicht lösliches, als ein schwer lösliches, krystallisirbares Natriumsalz.

Mit der Untersuchung dieser Säuren bin ich gegenwärtig beschäftigt und denke dabei auch auf die Sylvinsäure Rücksicht zu nehmen.

Upsala, den 16. December 1885. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Im Zusammenhang hiermit darf ich vielleicht bemerken, dass Hrn. Haller's Angabe, Maly habe den Schmelzpunkt der »Pimarsäure« bei 165⁰ gefunden, in so weit unrichtig ist, als Maly niemals mit »Pimarsäure« gearbeitet hat, da er seine »Abietinsäure« aus Colophonium und nicht aus Galipot hergestellt hat.