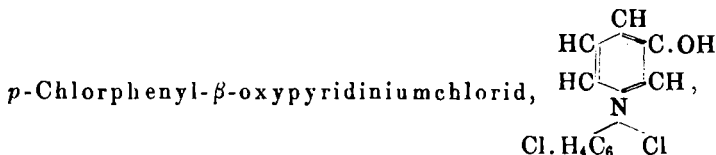


Zur Analyse wurde bei 50–60° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei die bei gewöhnlicher Temperatur vacuumtrockne Substanz 4.15 pCt. an Gewicht verlor (ber. für 1 H₂O 4.65 pCt.).

0.2014 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.2130 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 719 mm).

C₁₇H₁₄ON₂Cl₂.HCl. Ber. C 55.20, H 4.09, N 7.60.

Gef. » 55.03, » 4.44, » 7.89.



analog dem Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid gewonnen, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 60° im Vacuumexsiccator bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

0.2853 g Sbst. (nach Carius): 0.3385 g AgCl. — 0.2259 g Sbst. (mit Silbernitrat in verdünnt-salpetersaurer Lösung): 0.1321 g AgCl. — 0.1561 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 720 mm).

C₁₁H₉ONCl₂. Ber. Cl 29.29 (ionisierbar 14.64), N 5.80.

Gef. » 29.33 » 14.47, » 6.15.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus viel heissem Wasser in orangegelben Nadeln, die exsiccator trocken beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht verlieren. Schmp. 217° (unter Zersetzung).

0.2250 g Sbst.: 0.2674 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.2473 g Sbst.: 0.0590 g Pt.

(C₁₁H₉ONCl₂)₂.PtCl₄. Ber. C 32.18, H 2.21, Pt 23.74.

Gef. » 32.41, » 2.63, » 23.86.

Hrn. Dr. Bruno Szelinski sagen wir für die uns bei dieser Untersuchung gewährte vorzügliche Unterstützung besten Dank.

719. Alb. Vesterberg: Zur Kenntniss der Coniferenharzsäuren. V¹).

(Eingegangen am 1. December 1905.)

Im Jahre 1885 zeigte Verfasser, dass die sogenannte »Pimarsäure« der früheren Autoren (Laurent, Siewert, Flückiger, Duvernoy, Bruylants, Liebermann, Haller, Dieterich, Dugommun u. A.) ein Gemisch aus mehreren verschiedenen Säuren ist.

¹) Meine früheren Mittheilungen über dieses Thema finden sich in diesen Berichten 18, 3331 [1885]; 19, 2167 [1886]; 20, 3248 [1887] und 36, 4200 [1903].

Unter diesen wurden von mir zwei, die Dextro- und die Lävopimarsäure, abgeschieden und näher untersucht. Diese beiden Säuren, welche als Pimarsäuren in eigentlichem Sinne zu bezeichnen sind, machen aber von der alten »Pimarsäure« nur den geringeren Theil aus. In der That scheint, nach späteren Untersuchungen des Verfassers, die Hauptmenge der alten »Pimarsäure« aus Abiëtinsäure, das heisst dem krystallisirenden Hauptbestandtheil des amerikanischen Colophoniums, zu bestehen. Es ist mir nämlich gelungen, nach mehreren Methoden, über die ich später berichten will, aus Bordeaux-Colophonium nicht nur Dextropimarsäure, sondern auch Abiëtinsäure abzuscheiden.

Dieses Verhältniss, dass also die alte »Pimarsäure« sich als ein Gemisch von viel Abiëtinsäure mit kleineren Mengen von wirklichen Pimarsäuren¹⁾ erwiesen hat, erklärt zur Genüge die wechselnde Auffassung der älteren und neueren Autoren über das Verhalten der »Pimarsäure« zur Abiëtinsäure; einige neigten zur Ansicht, dass sie identisch wären, während dies von Anderen bestritten wurde.

1. Unterschied zwischen Pimar- und Abiëtinsäure.

Am Anfang meiner Untersuchungen über Coniferenharzsäuren machte ich die Beobachtung, dass die »Pimarsäure« (im älteren Sinne) aus Galipot²⁾ von der Abiëtinsäure aus amerikanischem Colophonium dadurch leicht zu unterscheiden ist, dass erstgenannte Säure nach dem Lösen in heissem Ammoniak ein sehr schön in Nadeln krystallisirendes Ammoniumsalz giebt, während eine solche Lösung von Abiëtinsäure zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Etwa gleichzeitig haben Dieterich und Ducommun³⁾ dieselbe Beobachtung gemacht und sagen darüber: »Die Abiëtinsäure bildet mit Ammoniak eine nicht krystallisirende, gelatinöse Seife, die Pimarsäure hingegen das sehr schön in Nadeln krystallisirende, oben erwähnte, saure Ammoniumsalz, welches so leicht zu erhalten ist, dass es als Reaction auf Pimarsäure gelten kann.« Nach dieser Methode gelang es Ducommun⁴⁾, »Pimarsäure« sowohl in Bordeaux-Colophonium wie im Stammharze der *Pinus sylvestris* nachzuweisen, während er dagegen im Wurzelharze des letztgenannten Baumes, sowie im Stammterpen-

¹⁾ Dass ausserdem noch andere Harzsäuren vorhanden sind, ist garnicht unwahrscheinlich.

²⁾ D. h. der an den Bäumen eingetrocknete Harzbalsam der südfranzösischen Strandkiefer, *Pinus Pinaster* Sol. (Syn. *P. maritima* Poir.)

³⁾ Chem.-Zeitung 1885, 1591.

⁴⁾ loc. cit. 1592.

tin von *Pinus Strobus* und im Stammharze von *Picea vulgaris* Abiëtinsäure fand. Später scheint dieses wichtige und einfache Unterscheidungsmerkmal der beiden Harzsäuren (oder richtiger Gruppen von Harzsäuren) in Vergessenheit gerathen sein. Ich möchte daher die Aufmerksamkeit auf die Verwendbarkeit dieser Reaction lenken. Dieselbe beruht darauf, dass, wie ich gezeigt habe¹⁾, sowohl Dextro- wie Lävö-Pimarsäure leicht gut krystallisirende, in kaltem, ammoniakhaltigem Wasser sehr schwer lösliche Ammoniumsalze bilden. Zwar ist die Dextropimarsäure auch in heissem Ammoniak nur wenig löslich, aber diese Schwerlöslichkeit zeigt sich nur bei der reinen Säure; so lange sie durch Abiëtinsäure (und vielleicht andere Säuren) verunreinigt ist, löst sie sich dagegen leicht und vollständig. Auch die reine Säure löst sich leicht in heissem, verdünntem Ammoniak, nach Zufügen von ein wenig Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten als Ammoniumsalz ab.

Die genannte Reaction kann weiter dazu dienen, den relativen Reichthum einer »Pimarsäure« im älteren Sinne an Dextro- resp. Lävö-Pimarsäure zu beurtheilen. Denn ein solches Säuregemisch, in welchem die letztgenannten Säuren einigermaassen reichlich vertreten sind, giebt mit verdünntem Ammoniak eine Lösung, die sogleich beim Erkalten zu einer Masse von schönen, nadelförmigen Krystallen geräth, während man, wenn die Abiëtinsäure sehr stark überwiegt, eine Gallerte erhält, in der sich, je nach dem Pimarsäuregehalt, erst nach Tagen oder Wochen Krystallnadeln von Ammoniumpimaraten ausscheiden. Nach meinen directen Versuchen giebt ein Gemisch aus 1 Theil Dextropimarsäure mit 10 Theilen Abiëtinsäure eine Gallerte, welche sich wochenlang unverändert hält; während ein Gemisch im Verhältniss 1 + 5 mit Ammoniak zwar auch gelatinirte, aber doch bisweilen (nicht immer) nach ein bis zwei Tagen geringe Mengen sternförmiger Krystallaggregate des Ammoniumdextropimarats abschied.

2. Dextro-pimarsäure aus französischem Colophonium.

Bei seinen Untersuchungen über Abiëtinsäure konnte der leider so früh dahingeschiedene Forscher H. Mach²⁾ auch aus französischem Colophonium keine andere Harzsäure als Abiëtinsäure erhalten. Es entstand dadurch für mich die Aufgabe, meine Methode für Darstellung von Dextropimarsäure aus Galipot³⁾ auch an dem genetisch davon nicht verschiedenen Bordeaux-Colophonium zu prüfen.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2170 [1886] und 20, 3252 [1887].

²⁾ Monatsb. für Chem. 14, 186 [1893]; 15, 640 [1894].

³⁾ Diese Berichte 19, 2167 [1886].

Um so mehr möchte ich jetzt über meine einschlägigen Versuche berichten, als später auch Tschirch und Brünig¹⁾ sich vergeblich bemühten, die »Pinarsäure«, welche sie aus dem Harzbalsam sowohl von *Pinus Pinaster* wie von *Picea vulgaris* erhielten, nach meiner Methode in ihre Componenten zu zerlegen.

Für diese Untersuchung ist es mir, durch gütige Vermittelung des später verstorbenen Hrn. A. Mahle in Stockholm, gelungen, eine Probe Colophonium direct aus Bordeaux zu bekommen. Dasselbe war von vorzüglicher Qualität, ganz klar und so wenig gefärbt, dass kleine Splitter fast wasserhell erschienen. In Folge dessen war es auch so reich an krystallisirenden Harzsäuren, dass es beim Digeriren mit verdünntem Alkohol fast lauter Krystalle zu ergeben schien. In der That wurden jedoch vom Alkohol nicht unbeträchtliche Mengen von amorphen Substanzen gelöst.

Das beim Digeriren des Harzes mit Alkohol von 70–80 pCt. (Vol.) erhaltene Krystallmehl besteht, wie ich später zeigen werde, wirklich zum grösseren Theil aus Abiëtinsäure, wodurch das erwähnte, mir etwas befremdliche Resultat des Hrn. Mach seine Erklärung findet. Dass aber neben der Abiëtinsäure auch eigentliche Pinarsäuren zugegen sein mussten, konnte ja kaum bezweifelt werden, obgleich die oben beschriebene »Ammoniakprobe« anfänglich nichts oder fast nichts davon anzeigte, was durch das starke Obwalten der Abiëtinsäure verursacht war. Nach einigen Umkrystallisationen aus etwa 85-procentigem (Vol.) Alkohol²⁾ wurden die Pinarsäuren soweit angereichert, dass es möglich wurde, nach der genannten Methode zuerst ein schön krystallisirendes Natriumsalz und dann reine Dextropinarsäure zu gewinnen. Die so erhaltene Säure schmolz bei 207–209° (früher gefunden 210–211°) und gab Natrium- und Ammonium-Salze mit dem charakteristischen Aussehen und den Eigenschaften der entsprechenden Dextropimarate.

3. Zur Darstellung der Dextro-pinarsäure.

Wegen der Schwierigkeiten, die offenbar mit der Darstellung der Dextropinarsäure verknüpft sind, ist es vielleicht angezeigt, auf einige dabei zu beachtende Umstände näher einzugehen.

Schon aus dem eben Gesagten geht hervor, dass es beim Verarbeiten von pinsäurehaltigen Harzsäuremengen von Vortheil ist, die Rohsäure so oft aus Alkohol von höchstens 85 pCt. (Vol.) zu

¹⁾ Archiv d. Pharmacie 238, 623 und 636 [1900].

²⁾ Weil Harzsäuren bekanntlich sehr leicht übersättigte Lösungen bilden, wurden bei der ersten Umkrystallisation Spuren von Dextropinarsäure als »Keime« hinzugesetzt.

krystallisiren, bis eine Probe mit Ammoniak leicht und reichlich krystallisirende Ammoniumsalze giebt. Erst dann ist die Masse in warmer Natronlauge (wie es scheint am besten eine zweiprocentige) zu lösen. Wegen der leichten Hydrolyse der Salze der Harzsäuren muss hierbei ein Ueberschuss von Lauge verwendet werden. Dieser darf aber andererseits nur klein sein, weil das Natriumsalz der Abiëtinsäure durch Natronlauge wie durch Natriumsalze äusserst leicht »ausgesalzen« wird. In der That liegt die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung von Dextropimarsäure eben in der Trennung der Natriumsalze der eigentlichen Pimarsäuren (welche Salze an und für sich schwer löslich sind und sehr schön krystallisiren) von den leichter löslichen und nur schwierig krystallisirenden Salzen anderer Harzsäuren. Denn in Gegenwart von grösseren Mengen Abiëtinsäure krystallisiren die Natriumsalze der Pimarsäuren sehr schlecht bezw. scheiden sich in seifenähnlicher Gestalt aus, und dadurch wird das Entfernen der Mutterlauge sehr erschwert. Kleinere Mengen lassen sich wohl auf porösen Platten behandeln, bei grösseren habe ich die Masse zuerst auf Leinwand möglichst abtropfen lassen und sie dann in Tuch eingewickelt, auf oft gewechseltem Filtrirpapier so lange liegen lassen, als das Papier noch etwas von der Mutterlauge aufsaugen konnte. Versuche, die Masse in diesem Stadium durch Pressen von dem flüssigen Theil zu befreien endigen im allgemeinen damit, dass dieselbe durch das Zeug tritt.

Je vollständiger es indessen gelingt, die erste Mutterlauge zu entfernen, um so leichter krystallisiren dann die Natriumsalze bei erneutem Auflösen in heissem, schwach natronhaltigem Wasser. Und sobald diese Salze nur gut zu krystallisiren beginnen, macht es weiter keine Schwierigkeiten, sie durch Absaugen oder durch starkes Pressen von der Mutterlauge zu trennen. Nach dem Zerkleinern werden die gereinigten Natriumsalze durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die ausgewaschenen Pimarsäuren an der Luft trocken gelassen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus starkem Alkohol oder Eisessig ist es dann nicht mehr schwer, die Dextropimarsäure rein zu bekommen, während für die Lävopimarsäure noch keine sichere Darstellungsmethode bekannt ist.

Wenn aber Tschirch und Brünig¹⁾ behaupten, dass mir die Zerlegung der »Pimarsäure« resp. die Darstellung der Dextropimarsäure »nur zufällig gelungen sei, und zwar durch freiwilliges Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung der Pimarsäure«, so ist das, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, insofern unrichtig, als nur bei meiner Darstellung der Lävopimarsäure die »Zufälligkeiten« eine Rolle gespielt

¹⁾ Archiv d. Pharmacie 238, 278.

haben¹⁾. Dextropimarsäure dagegen habe ich seiner Zeit nach der fraglichen Methode in grossen Mengen, und zwar aus Galipot, dargestellt. Uebrigens hat auch Rimbach²⁾ später im wesentlichen dieselbe Methode mit Erfolg bei einem amerikanischen Colophonium angewendet, aus dem er so eine Dextropimarsäure von vorzüglicher Reinheit (Schmp. 210—211°; $[\alpha]_D = +73.36^\circ$) abschied.

4. Dextropimarsäure aus Harz von der Föhre (*Pinus silvestris*). Harzsäuren des Fichtenharzes (*Abies excelsa*).

Der Harzbalsam der Föhre, wie er nach der Blosslegung des Splintes des Baumes herausfliesst, ist eine fast wasserklare und farblose, syrupdicke Flüssigkeit. Durch Verdunsten des Terpentinsöls bei gewöhnlicher Temperatur kann sie in eine fast farblose, deutlich krystallinische, feste Masse übergehen. Das freiwillig ausgeflossene Harz ist aber für gewöhnlich durch die Einwirkung der Luft mehr oder weniger stark braun gefärbt und so reich an amorphen Substanzen, dass man daraus nur schwierig eine geringe Ausbeute von krystallisirenden Harzsäuren gewinnen kann. Aus frischem Harzbalsam wäre es dagegen sicher leicht, reichliche Mengen von krystallisirenden Substanzen zu gewinnen.

Wegen der grossen Dicke der Rinde der Föhre ist aber der freiwillige Harzfluss dieses Baumes sehr spärlich, und es gelang mir nur mit einiger Mühe, vor einigen Jahren in den Waldungen zwischen Ulluna und Upsala einige hundert Gramm von diesem Harze einzusammeln. Dieses Rohharz wurde in folgender Weise verarbeitet. Durch Lösen in Alkohol und Filtriren wurden zuerst eingemischte Rindentheile abgetrennt. Das Filtrat lieferte, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach längerer Zeit (mehrere Wochen) eine wenig bedeutende Abscheidung von krystallinischen Harzsäuren, die abgesogen und aus Methylalkohol ein paar Mal umkrystallisirt wurden. Dass die so erhaltenen Rohsäuren nicht unbedeutende Mengen von Pimarsäuren im engeren Sinne enthielten, war durch deren Verhalten zu Ammoniak ersichtlich (vergl. oben). Es hat ja auch schon Ducommun, wie oben erwähnt, das Vorkommen von »Pimarsäure« (im älteren Sinne) im Stammharz der Föhre nachgewiesen. Dass wirklich Dextropimarsäure vorliegt, habe ich nach meiner eben beschriebenen Methode nachweisen können. Die aus dem schön krystallisirenden, schwer löslichen Natriumsalz mittels Chlorwasserstoffsäure freigemachte Säure schmolz nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol bei 208—209° und drehte in alkoholischer Lösung nach rechts.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 20, 3248 [1887].

²⁾ Chem. Centralbl. 1896, I, 756, nach Ber. Pharm. Gesellsch. 6, 61—64.

Drehungsbestimmung¹⁾. 0.2935 g Sbst. in 25 cem Lösung drehten im 3 cem-Rohr + 1° 53.6':

$$[\alpha]_D = 53.76^{\circ}$$

Die Abweichungen in Schmelzpunkt und Drehvermögen erklären sich durch die Unmöglichkeit, die vorliegende kleine Menge der Säure durch fortgesetztes Umkrystallisiren genügend zu reinigen.

Auch gegen Ammoniak (in Aetherlösung), wie gegen Liebermann's Cholestolreagens verhielt sich die Säure aus Föhrenharz wie Dextropimarsäure. Unter den Dextropimarsäure producirenden Coniferen kann also nebst Pinus Pinaster Sol. (syn. Pinus maritima Poiret) auch Pinus silvestris L. mit Sicherheit angeführt werden.

Dass auch das Harz des zweiten schwedischen Nadelholzes, der Fichte, *Abies excelsa* D. C. (syn. *Picea vulgaris* Link) Pimarsäuren im engeren Sinne enthalte, schien mir nach einigen, über dessen Verhalten zu Ammoniak vor mehreren Jahren ausgeführten Versuchen wahrscheinlich. Und neuerdings haben P. Klason und G. Köhler²⁾ aus Fichtenharz nach Lösen in Petroleumäther und Vacuumdestillation eine sogenannte » α -Colophonsäure« isolirt, deren Schmp. 198—199° und Linksdrehung $[\alpha]_D = -60^{\circ}$ es als nicht unmöglich erscheinen liessen, dass man es hier mit der Linksform der Dextropimarsäure zu thun hätte. Auch in krystallographischer Hinsicht zeigten sich, wie es schien, Beziehungen zwischen der » α -Colophonsäure« und der Dextropimarsäure, insofern als drei oder vier von den Winkeln, welche Hr. Helge Bäckström³⁾ an jener Säure gemessen hat, mit einigen der sieben Winkelmessungen von Hrn. W. C. Brögger⁴⁾ an meiner Dextropimarsäure ziemlich gut übereinstimmen, während dagegen die übrigen Winkel grössere Abweichungen zeigen. Aber nachdem auf mein Verlangen Hr. Bäckström es unternommen hatte, einen genaueren krystallographischen Vergleich zwischen diesen beiden Säuren anzustellen, konnte er mir mittheilen, dass die genannten krystallographischen Aehnlichkeiten nur von zufälliger Art sind. — Für einen eingehenderen chemischen Vergleich zwischen den beiden Säuren fehlt es aber noch an näheren Angaben über deren Salze und anderen Derivate. Klason und Köhler haben nämlich von der fraglichen

¹⁾ Hrn. Prof. O. Widman verdanke ich die Möglichkeit, diese und einige später mitzutheilende Drehungsbestimmungen im neuen Universitätslaboratorium zu Upsala mittels eines vorzüglichen Laurent'schen Halbschattenapparates ausführen zu können.

²⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Bd. No. 3. Upsala und Stockholm 1905.

³⁾ l. c. 32.

⁴⁾ Siehe meine »Kemiska Studier öfver några Hartser«, 12 [1890].

Säure bisher keine anderen krystallisierenden Derivate als ein saures Ammoniumsalz und ein neutrales Baryumsalz darstellen können. Und dazu sind diese Salze nicht aus reinster α -Colophonsäure, sondern aus einem Gemisch dieser Säure mit der rechtsdrehenden » β -Colophonsäure«¹ bereitet worden. Auch darf man vielleicht die Frage nach der Einheitlichkeit der α -Colophonsäure uoch nicht als endgültig erledigt betrachten.

Bezüglich des Fichtenharzes mag schliesslich noch daran erinnert werden, dass, wie schon oben erwähnt, Ducommun darin nur Abiëtinsäure, Tschirch und Brünig dagegen »Pimarsäure«² fanden. Ich selbst habe aus diesem Harze grosse Krystalle abgeschieden, die sich gegen Ammoniak wie Abiëtinsäure verhielten.

Ueber meine Untersuchungen über Abiëtinsäure wird demnächst berichtet werden.

Ulmuna, Upsala, November 1905.

720. W. Dilthey: Ueber Diphenyl-silicon und Benzylsiliciumverbindungen.

(Eingeg. am 1. December 1905: mitgeth. in der Sitz. v. Hrn. F. Ullmann.)

In einer früheren Abhandlung¹) wurde gezeigt, dass bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid in ätherischer Lösung, je nach den angewandten Mengen der Magnesiumverbindung, Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumverbindungen erhalten werden, während es bisher nicht gelang, auch das vierte Chloratom durch die Phenylgruppe zu ersetzen.

Als interessantesten der hierbei erhaltenen Körper beschrieben wir das Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, vom Schmp. 138—139°, welches beim Schmelzen in Diphenylsilicon, $(C_6H_5)_2SiO$, übergeht. Dieses Letztere, welches eine gelatinöse, zähe, bei 105—110° im Röhrchen zusammenlaufende Masse vorstellt, haben wir näher untersucht und gefunden, dass es sich mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und auch absolutem Alkohol leicht in krystallinischer Form erhalten lässt, die nun in den meisten Fällen erst bei 188° schmilzt. War die Gelatine aus reinstem Diphenylsilicol dargestellt, so genügte die Berührung mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid, um die ganze Masse fast momentan zum Erstarren zu bringen. Dass der Körper wirklich die empirische Zusammensetzung $(C_6H_5)_2SiO$ hat, zeigen

¹) Diese Berichte 37, 1139 [1904].