

485. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Colophoniums.

[Mittheilung a. d. organischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Vor einiger Zeit führte ich in einer Mittheilung über den gleichen Gegenstand¹⁾ aus, dass der den Hauptbestandtheil des amerikanischen Colophoniums bildenden Abiëtinsäure, welche sich in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit durch Destillation dieses Harzes unter vermindertem Druck erhalten lässt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt. Dieselbe Formel nehmen übrigens auch P. Klason und J. Köhler²⁾ auf Grund ihrer eingehenden Untersuchungen für den krystallisirenden sauren Antheil des Harzes der Fichte (*Pinus Abies* L.) an.

Die von mir auf die angegebene Weise dargestellte Säure unterschied sich von derjenigen anderer Forscher hauptsächlich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen, sowie den bedeutend höheren Schmelzpunkt.

In krystallographischer Beziehung erwies sie sich jedoch als identisch mit der bereits früher gemessenen Abiëtinsäure. Hr. Prof. v. Groth in München, auf dessen Veranlassung Hr. Westergard die krystallographische Untersuchung ausführte, für welche ich beiden Herren auch an dieser Stelle bestens danke, theilte mir über das Resultat derselben Folgendes mit:

»Monoklin sphenoidisch.

$$a:b:c = 1.1866:1:0.9901. \quad \beta = 112^{\circ}19'.$$

Die untersuchten Krystalle zeigen die prismatische Combination Fig. 1: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $o\{11\bar{1}\}$, von welchen Formen die letzte sehr schwankende Werthe ergab.

Graber³⁾ beobachtete die tafelförmige Combination Fig. 2: $a\{100\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, ebenso Glinka⁴⁾, während Fock⁵⁾ nach der Axe b verlängerte Krystalle mit den Formen $a\{100\}$, $c\{001\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ gemessen hat.

Im Folgenden sind die Fundamentalwinkel(*) Graber's beibehalten, aber nach Correctur der in seinen Angaben enthaltenen Druckfehler:

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 18, 1739 [1905].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (Neue Folge) 73, 337—358 [1906] und Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi Bd. 2, Nr. 3 [1905].

³⁾ Monatsh. für Chem. 15, 629 [1894]; sowie Zeitschr. f. Kryst. 26, 624 [1896].

⁴⁾ cf. Bull. soc. phys.-chim. russ. 27, 431 [1895].

⁵⁾ Zeitschr. f. Kryst. 7, 58 [1885].

	Berechnet		Beobachtet		Glinka
		Graber	Westergard		
$\mu : a = (\bar{1}\bar{1}0) : (100) =$	—	*47°40' +)	47°15'	47°18'	
$\mu : c = (\bar{1}\bar{1}0) : (001) =$	—	*75°11'	—	75°4'	
$o : c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1})^{++} : (001) =$	—	*60°18'	—		
$o : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	70°45'	70°32'	66°19'—68°56'		
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	96°46'	96°30'	98°26'—101°37'		
$o : m = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (110) =$	44°31'	—	42°45'—43°44'		
$o : m' = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	74°24'	—	76°12'—77°55'		
$a : c = (100) : (001) =$	67°41'	67°37'			

+) Bei Graber durch Druckfehler als 47°10' angegeben.

++) Graber giebt durch Druckfehler an: $(\bar{1}\bar{1}0)$, ebenso in seiner Winkel-tabelle.

Die Spaltbarkeit und die optischen Eigenschaften erwiesen sich als identisch mit den von Graber angegebenen.

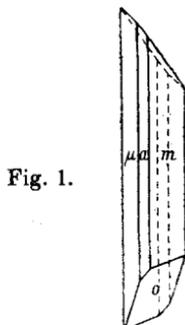


Fig. 1.

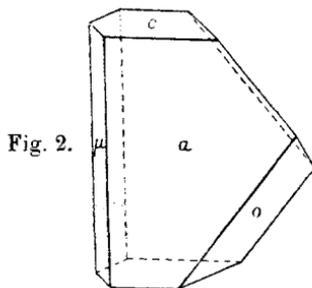


Fig. 2.

A. G. Westergard.

Wie ich bereits in der früheren Mittheilung¹⁾ über das amerikanische Colophonium erwähnt habe, beobachtet man bei der Destillation desselben — sogar bei gutem Vacuum — stets einen Verlauf, dessen Menge von der Art und Weise der Destillation, ob dieselbe schnell oder langsam ausgeführt wird, abhängt. Durch Fractioniren gelang es mir, zwischen 200° und 220° bei 20 mm Druck einen ziemlich einheitlichen, dickflüssigen Körper zu erhalten, der folgendermaassen gereinigt wurde: Das Präparat wurde in Aether gelöst und zur Entfernung von noch möglicherweise vorhandenen sauren Antheilen mit Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt. Der nach dem Abdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde sodann zur endgültigen Reinigung über Natrium destillirt. Das bei 210—211° unter 26.5 mm Druck siedende Product stellt ein farbloses Oel dar und zeigt schwache Lichtbrechung.

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 18, 1740 [1905].

0.18745 g Sbst.: 0.1920 g H₂O, 0.6084 g CO₂. — 0.2227 g Sbst.: 0.22705 g H₂O, 0.7233 g CO₂.¹

C₁₉H₃₀. Ber. C 88.37, H 11.63.
Gef. » 88.52, 88.58, » 11.38, 11.33.

In Aether und Benzol ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht löslich, während er mit Alkohol nur recht schwer mischbar ist. Als Dichte bestimmte ich bei 20° 0.977. Seine Bildung erklärt sich nach folgender Gleichung:

Colophonium bezw. Abiätinsäure: C₁₉H₂₉.COOH = C₁₉H₃₀ + CO₂.

Eine solche Zersetzung ist auch bereits von Easterfield und Bagley¹⁾ bei der Destillation von Abiätinsäure unter vermindertem Druck, wie auch von Schwalbe²⁾ bei dem Erhitzen von Colophonium unter gewöhnlichem Druck festgestellt worden.

Der Kohlenwasserstoff C₁₉H₃₀ ist zweifellos identisch mit dem »Colophen«, welchem Deville³⁾ die Formel C₄₀H₆₄ und Bischoff und Nastvogel⁴⁾ C₂₀H₃₂ zuschreiben, sowie mit dem »Abiäten« C₁₈H₂₈ von Easterfield und Bagley. Alle diese Formulierungen sind indessen auf Grund der Bildung des Kohlenwasserstoffes aus Abiätinsäure, für deren Zusammensetzung C₂₀H₃₀O₂ ich inzwischen den sicheren Beweis erbracht habe, zu verwerfen. Beiläufig sei bemerkt, dass auch die frühere Annahme, die Abiätinsäure entstehe aus »Colophen« durch Oxydation, durch die oben erwähnten Thatsachen hinfällig geworden ist.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Abiätinsäure wird das entsprechende Säurechlorid erhalten, welches sich aber nicht in analysenreiner Form gewinnen lässt, da es schon bei der Destillation im Vacuum Zersetzung erleidet. Durch wiederholtes Fractioniren gelang es mir, aus diesen Zersetzungsproducten einen farblosen, intensiv blau fluorescirenden, öligen Körper vom Sdp. 200—202° bei 17 mm Druck zu erhalten, dessen Analysen auf C₁₉H₂₈ stimmende Zahlen ergaben. Seine Bildung erhellt aus der Gleichung:

Abiätinsäurechlorid C₁₉H₂₉.COCl = C₁₉H₂₈ + CO + HCl.

0.2102 g Sbst.: 0.20375 g H₂O, 0.6858 g CO₂. — 0.24125 g Sbst.: 0.2359 g H₂O, 0.7903 g CO₂.

C₁₉H₂₈. Ber. C 89.06, H 10.94.
Gef. » 88.98, 89.34, » 10.77, 10.86.

Dieses von mir als »Abiätin« bezeichnete Product verhält sich gegen organische Lösungsmittel dem »Abiäten« ganz ähnlich. Allem

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 1238 [1904].

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 18, 1852 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 37, 193 [1841]. ⁴⁾ Diese Berichte 23, 1919 [1890].

Anschein nach ist es auch unter den zahlreichen, bei der trocknen Destillation von Colophonium entstehenden Producten von Kraemer und Spilker¹⁾ gefunden worden. Unter der Annahme einer Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser ist sein Vorkommen hier leicht verständlich: Colophonium bezw. Abiëtinsäure $C_{19}H_{29}.COOH = C_{19}H_{28} + CO + H_2O$.

Die von diesen Forschern gefundenen Zahlen 88.93 pCt. C und 10.97 pCt. H stimmen mit den für $C_{19}H_{28}$ berechneten $C = 89.06$ und $H = 10.94$ ausgezeichnet überein.

Ueber die von mir ferner ausgeführten Untersuchungen, die sich insbesondere auf die Ermittlung der Constitution der Abiëtinsäure beziehen, gedenke ich bald an dieser Stelle weiter zu berichten.

Aachen, den 11. August 1906.

486. W. Dieckmann und H. Kämmerer:
Ueber 1.3-Diphenylpropen.

[Mittheilg. aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. August 1906.)

Das 1.3-Diphenylpropen kann als acyclisches Analogon des Indens aufgefasst werden. Wie dieses enthält es eine Methylengruppe zwischen einem Phenylrest und zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, von denen das entferntere — beim Inden unter Fünfringschluss, beim 1.3-Diphenylpropen ohne Ringschluss — mit einem Phenylrest verbunden ist:



Wegen dieser nahen Beziehung zum Inden und besonders auch, da von der an die Kohlenstoffdoppelbindung gebundenen Phenylgruppe eine Erhöhung der reactivirenden Wirkung zu erwarten ist, scheint das 1.3-Diphenylpropen geeignet zur Prüfung der Frage, wie weit sich die von Marckwald²⁾, Thiele³⁾ und W. Wislicenus⁴⁾ beim Inden, Cyclopentadiën und Fluoren festgestellte und auf die reactivirende Wirkung benachbarter Kohlenstoffdoppelbindungen zurückgeführte Condensationsfähigkeit in acyclischen Verbindungen analoger Constitution wiederfindet. Die Erwartung, dass die Methylengruppe

¹⁾ Diese Berichte 32, 2953, 3614 [1899].

²⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895].

³⁾ Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900]; Ann. d. Chem. 319, 226.

⁴⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900].