

622. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Mitteilung aus dem Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. November 1909.)

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen darf heute als sicher festgestellt betrachtet werden, daß die den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildende Abietinsäure¹⁾, $C_{20}H_{30}O_2$, eine Carboxylgruppe und außerdem zwei doppelte Bindungen enthält. Für das Vorhandensein dieser letzteren habe ich jüngst eine weitere Stütze gefunden, indem es mir gelungen ist, unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Abietinsäure in alkalischer Lösung eine Verbindung zu fassen, welche sich von jener dadurch unterscheidet, daß an Stelle der beiden Doppelbindungen vier Hydroxylgruppen getreten sind.

Die bisher noch nicht isolierte Säure ist als nächstes Abbauprodukt der Abietinsäure anzusehen und besitzt zweifelsohne noch das ganze Skelett derselben. Die Existenz einer solchen Verbindung ist übrigens von Fahrion²⁾, welcher sie als Tetrahydroxy-sylvinsäure bezeichnet, vorausgesehen worden. Bezüglich ihrer Eigenschaften vermutete er ganz richtig, daß sie in Petroläther unlöslich sein würde.

Frühere Forscher haben diese Tetrahydroxy-abietinsäure sicherlich auch schon unter Händen gehabt, ohne daß sie dieselbe aus dem Harzsäure-Gemisch, welches stets bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat entsteht, herauszuarbeiten vermochten. Die Oxydation der Abietinsäure wurde folgendermaßen ausgeführt:

Reines, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes Natriumabietinat wurde in Wasser gelöst und die fast farblose Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter beständigem Umrühren so lange mit zweiprozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Farbe des Oxydationsmittels selbst nach mehrstündigem Stehen nicht mehr verschwand. Alsdann wurde das reichlich gebildete Mangansuperoxyd abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, damit sowohl die

¹⁾ Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$, welche von mir bereits vor längerer Zeit (Ztschr. f. angew. Chem. 18, 1739) als richtig bewiesen worden ist, wird übrigens neuerdings auch von Tschireh, dem früheren eifrigsten Verteidiger der Machschen Abietinsäure-Formel $C_{19}H_{28}O_2$ angenommen (cf. A. Tschireh, die Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete, Leipzig 1908, S. 45).

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 14, 1230 [1901].

stark alkalische Flüssigkeit neutralisiert, als auch noch unveränderte Abietinsäure ausgefällt wurde.

Aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit hatten sich noch Spuren von Braunstein abgeschieden, welche durch Filtrieren entfernt wurden. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure setzte sich eine gelbbraune, harzige Masse ab, und gleichzeitig machte sich ein deutlicher Geruch nach niederen Fettsäuren bemerkbar. Durch wiederholtes Ausäthern wurden die entstandenen Oxydationsprodukte gewonnen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine harzige Masse, durch welche zur Gewinnung von etwa gebildeten Fettsäuren Wasserdampf geleitet wurde.

Das auf Zusatz von Sodalösung eingedampfte Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei wiederum der charakteristische Geruch nach Fettsäuren auftrat. Zu ihrer Gewinnung wurde mehrfach ausgeäthert und die Ätherlösung über geglühtem Natriumsulfat scharf getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende, schwach gelb gefärbte Öl wurde verschiedentlich vorsichtig fraktioniert und zeigte schließlich die konstanten Siedepunkte von 140° bezw. 154°. Die Analysenresultate bestätigten ebenfalls das Vorliegen von Propionsäure und Isobuttersäure.

0.28215 g Sbst.: 0.502 g CO₂, 0.2036 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 48.65, H 8.11.
Gef. » 48.52, » 8.02.

0.296 g Sbst.: 0.5874 g CO₂, 0.2387 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.55, H 9.09.
Gef. » 54.12, » 8.96.

0.1979 g Sbst.: 0.1098 g Ag. — 0.2222 g Sbst.: 0.123 g Ag.

C₄H₇O₂Ag. Ber. Ag 55.39. Gef. Ag 55.48, 55.36.

Die unter den angegebenen Verhältnissen erhaltene Ausbeute an Fettsäuren ist sehr gering, vergrößert sich aber bedeutend, wenn die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Natriumabietinat bei beträchtlichem Überschuß des ersteren und erhöhter Temperatur stattfindet.

Das bei der Oxydation von Abietinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Hauptsache entstehende Harz, aus welchem, wie eben beschrieben, die Fettsäuren bereits entfernt sind, läßt sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten. Es ist in den meisten Solvenzien leicht löslich und erweist sich nur in Petroläther als unlöslich. Durch Auskochen mit Wasser konnte ein Teil des oxydierten Harzsäure-Gemenges in Lösung gebracht werden. Derselbe hinterblieb nach dem Verdampfen des Wassers als ein gelbrotes, glänzendes Harz, welches in Äther schwer löslich war.

Beim Versetzen mit Aceton wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß ein Teil des mit Wasser ausgekochten Harzes von dem Lösungsmittel mit hellgelber Farbe aufgenommen wurde, während die Hauptmenge sich als weiße, pulverige Masse, welche vollkommen organischer Natur war, abschied. Sie schmolz bei 240—245° und war, außer in Äther und Aceton, noch in Benzol und Essigäther schwer löslich. In Eisessig und absolutem Alkohol ist sie ziemlich löslich und in Petroläther unlöslich. Aus Aceton, Essigäther und verdünntem Alkohol wird sie in durchsichtigen, schön ausgebildeten, meßbaren Krystallen erhalten, welche unter Wasserabspaltung bei 246—247° schmelzen. Wiederholtes Krystallisieren konnte den Schmelzpunkt nicht erhöhen.

0.2888 g Sbst.: 0.6874 g CO₂, 0.23945 g H₂O. — 0.2328 g Sbst.: 0.5538 g CO₂, 0.1900 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.1820 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₆. Ber. C 64.87, H 9.19.

Gef. » 64.91, 64.88, 64.81, » 9.21, 9.07, 9.19.

Aus den Analysenresultaten geht mit Sicherheit hervor, daß der vorliegenden Verbindung die Zusammensetzung C₂₀H₃₄O₆ zukommt. Sie ist eine einbasische Säure.

0.3163 g Sbst. verbrauchten 3.93 cem NaOH, während 3.897 cem verlangt wurden (1 cem der Lauge entsprach 0.008775 g NaOH).

Das Silbersalz der Säure wurde hergestellt, indem eine neutrale Natriumsalzlösung mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Wegen der leichten Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser entstand keine Abscheidung. Es war daher nötig, die Lösung unter Lichtabschluß einzudampfen. Bei einer gewissen Konzentration fiel das Salz in krystallinischer Form aus.

0.1852 g Sbst.: 0.0382 g Ag.

C₂₀H₃₃O₆Ag + 2½ aq. Ber. Ag 20.69. Gef. Ag 20.63.

Die Darstellung des Bariumsalzes erfolgte durch Kochen der Säure mit Barythydratlösung. Zur Entfernung des Überschusses an Baryt wurde Kohlensäure eingeleitet und zur vollständigen Abscheidung des Bariumcarbonats erwärmt. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Auf diese Weise wurde das Bariumsalz in krystallinischer Form erhalten.

0.2869 g Sbst. (lufttrocken) gaben, bis zur Gewichtskonstanz bei 120° getrocknet, 0.0217 g H₂O ab und, mit konzentrierter H₂SO₄ abgeraucht, 0.0712 g BaSO₄.

C₄₀H₆₆O₁₂Ba + 4 aq. Ber. 4 aq 7.60, Ba 14.47.

Gef. » 7.56, » 14.59.

Die Ausbeute an dieser neuen Säure war bisher wenig befriedigend, da, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation der Abietinsäure vorwiegend Produkte von harziger Beschaffenheit entstanden waren. Allem Anscheine nach ist die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Abietinsäure in alkalischer Lösung weitergegangen und nicht bei

der als Zwischenprodukt an zusehenden Tetrahydroxy-abietinsäure stehen geblieben.

In der neben dieser Säure ebenfalls durch Auskochen mit Wasser aus dem Oxydationsharz gewonnenen sauren Substanz, die im Gegensatz zu der Tetrahydroxysäure von kaltem Aceton leicht aufgenommen worden war, scheint eine Ketonsäure vorzuliegen, da sie mit essigsaurem Phenylhydrazin reagierte. Das abgeschiedene Produkt war indessen von so schmieriger Beschaffenheit, daß es zur Regenerierung bezw. Charakterisierung der ursprünglichen Säure nicht benutzt werden konnte.

Die weitere Oxydation von Tetrahydroxy-abietinsäure sowohl mit Kaliumpermanganatlösung als auch mit Salpetersäure in der Wärme hat dagegen bereits zu einem Resultat geführt, indem es mir gelungen ist, zu krystallisierenden Substanzen zu gelangen. Über diese Versuche, die mich zurzeit noch beschäftigen, hoffe ich bald an dieser Stelle weiter berichten zu können.

Aachen, den 2. November 1909.

623. Fr. Fichter und Walter Bernoulli: Die elektrolytische Reduktion des 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorids.

(Eingegangen am 1. November 1909.)

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung führt bei Anwendung genügender Stromdichte und Stromkonzentration unter intermediärer Bildung von Sulfinsäuren zu Mercaptanen¹⁾. Dabei entwickelt sich gegen Ende der Reaktion Wasserstoff, und zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, etwa das Anderthalbfache der berechneten Strommenge einzuführen. Eine gewisse Schwierigkeit liegt ferner darin, daß die Sulfochloride in Alkohol bezw. alkoholischer Schwefelsäure gelöst werden müssen, wodurch die Möglichkeit unerwünschter Nebenreaktionen entsteht.

Ist aber in dem Sulfochlorid eine Nitrogruppe vorhanden, so setzt die Reduktion zuerst an ihr ein; das entstehende Aminoderivat löst sich leicht in der sauren Kathodenflüssigkeit, und dadurch wird eine besonders glatte Durchführung der Reduktion des Sulfochlorids bezw. der Sulfinsäure ermöglicht. Zur näheren Untersuchung dieser

¹⁾ Verh. d. Naturf. Ges. in Basel **19**, 37 [1908]; Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 310 [1907].