

Aceton-oxalester und Phenyl-hydrazin.

Die Kondensation des freien Aceton-oxalesters mit Phenyl-hydrazin wurde genau nach den Angaben von Claïsen und Roosen²⁰⁾ durchgeführt und lieferte im Einklang mit den Beobachtungen dieser Forscher nur die 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure, die, wie angegeben, wasserhaltig bei 106°, wasserfrei bei 136° schmolz. Die erste Phase dieser Reaktion besteht also der Hauptsache nach in einer Anlagerung des Hydrazins an den Keto-Enol-ester. Daß es daneben in ganz untergeordnetem Maße auch zu einer Kondensation kommt, wurde bereits erwähnt.

Marburg, Chemisches Institut.

209. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1926.)

Die Feststellung der Zahl der Äthylen-Bindungen in der den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildenden Abietinsäure ist für die Aufstellung der Konstitutionsformel dieser Säure von großer Bedeutung und hat schon zahlreiche Forscher beschäftigt. Auf Grund der zuerst von mir dargestellten Tetrahydroxy-abietinsäure, $C_{20}H_{34}O_6$ ¹⁾ und Dihydrobrom-abietinsäure, $C_{20}H_{32}Br_2O_2$ ²⁾, nahm ich³⁾ an, daß in der Abietinsäure 2 doppelte Bindungen vorkommen, was eine Zeit lang auch unbestritten war.

Neuerdings hat aber meine Auffassung den Widerspruch anderer Forscher erweckt, weil sie entweder aus dem bei der Oxydation der Abietinsäure in alkalischer Lösung vermittels Kaliumpermanganats entstehenden Säuregemisch die daraus von mir gewonnene Tetrahydroxysäure überhaupt nicht zu isolieren vermochten, oder, wie Wienhaus⁴⁾, der Ansicht sind, daß ich zu meinen Versuchen nicht unveränderte Abietinsäure, wie sie im amerikanischen Kolophonium enthalten ist, sondern Silvinsäure, d. i. nach Wienhaus durch Mineralsäuren isomerisierte Abietinsäure, benutzt hätte.

Diese Vermutung von Wienhaus trifft indessen nicht zu, da ich und meine Mitarbeiter zu den Oxydationen stets nur Abietinsäure in Form des Natriumsalzes verwendet haben, wie solches sich bei der Einwirkung von in Alkohol gelöstem Natriumalkoholat auf alkoholische Kolophonium-Lösung abscheidet. Diesbezügliche nähere Angaben finden sich in meinem D. R. P. 221889.

Das so bequem darstellbare Natrium-abietinat, welches von Ruzicka und Meyer⁵⁾, wie sie ausdrücklich erwähnen, nicht erhalten werden konnte, läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren und stellt in trockenem Zustande eine schnee-weiße Masse dar, welche in Wasser ziemlich löslich ist. In dieser Lösung oxydierten wir das abietinsäure Natrium stets mit Kaliumpermanganat, bei welcher Operation die Gegenwart von Mineralsäuren ausgeschlossen ist,

²⁰⁾ a. a. O., S. 278.

¹⁾ B. 42, 4305 [1909].

²⁾ B. 40, 3659 [1907].

³⁾ Z. a. Ch. 81, 146 [1913].

⁴⁾ Z. Ang. 34, 256, 257 [1921].

⁵⁾ Helv. 5, 318 [1922].

womit der von Wienhaus erhobene Einwand, daß ich statt Abietinsäure „Silvinsäure“ oxydiert habe, vollkommen widerlegt ist.

Nach den früher von mir in diesen Berichten⁶⁾ gemachten Angaben habe ich seinerzeit mit S. Thieler⁷⁾ und M. Gelbke⁸⁾ größere Mengen Tetrahydroxy-abietinsäure dargestellt, was unlängst noch von H. Brunotte⁹⁾ und H. Raalf¹⁰⁾ nachgeprüft und in der Hauptsache bestätigt gefunden wurde. Wünschenswert ist es, daß auf Grund dieser Versuche die von Wienhaus vorgeschlagene, neue Nomenklatur „Tetrahydroxy-silvinsäure“¹¹⁾, welche bereits in die Literatur¹²⁾ übergegangen ist, nunmehr zugunsten der von mir gewählten früheren Bezeichnungswiese „Tetrahydroxy-abietinsäure“ wieder verschwindet.

Während aber zwischen Wienhaus und mir nur hinsichtlich der Nomenklatur der Tetrahydroxysäure eine abweichende Auffassung besteht — in Wirklichkeit sind Tetrahydroxy-abietinsäure und Tetrahydroxy-silvinsäure chemisch identisch —, bezweifeln Ruzicka und Meyer¹³⁾, sowie neuerdings auch Frejka und Balas¹⁴⁾ überhaupt die Existenz der Tetrahydroxy-abietinsäure als einheitliche Verbindung, da es ihnen bisher nicht gelungen ist, sie darzustellen.

Auffallend ist es, daß Ruzicka¹⁵⁾ und seine Mitarbeiter als erstes oxydatives Abbauprodukt der Abietinsäure eine Dihydroxysäure beobachten, aus deren Bildung man geneigt sein könnte, in der Abietinsäure nur eine Doppelbindung statt der von mir auf Grund der Tetrahydroxysäure festgestellten 2 Äthylen-Bindungen anzunehmen.

Ähnlichen, sich widersprechenden Verhältnissen begegnet man bei den Versuchen, vermittels katalytischer Hydrierung die Zahl der Doppelbindungen in der Abietinsäure aufzuklären. So nimmt nach Wienhaus¹⁶⁾ und seinen Schülern Lambrecht¹⁷⁾ und Engelhardt¹⁸⁾ die durch Vakuum-Destillation von selbst gesammeltem Fichtenharz erhaltene Abietinsäure bei der Reduktion in methyalkoholischer bzw. äthylalkoholischer Lösung mit Palladium als Katalysator nur die 1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff auf, was nach Ansicht der genannten Forscher für eine Äthylen-Bindung spricht. Auch Johansson¹⁹⁾ gelangte bei der katalytischen Hydrierung seiner Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium zum gleichen Resultat, welches noch durch Aschan und Virtanen²⁰⁾ bestätigt wurde, indem sie

6) B. 42, 4306 [1909].

7) Diplomarbeit: „Untersuchung der Abietinsäure“, Aachen 1910.

8) Diplomarbeit: „Über Oxydation der Abietinsäure“, Aachen 1911.

9) Diplomarbeit: „Ein Beitrag zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums“, Aachen 1924/1925.

10) Diplomarbeit: „Über die Oxydation des amerikanischen Kolophoniums“, Aachen 1925.

11) Z. Ang. 34, 257 [1921].

12) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 466 [1924].

13) Helv. 6, 1101 [1923]. 14) C. 1925, II 1353—1354.

15) Helv. 6, 1100 [1923]. 16) Z. Ang. 34, 257 [1921].

17) Dissertation: Zur Chemie der Harzsäuren aus deutschem Fichtenharz, Göttingen 1920, S. 21.

18) Dissertation: Zur Kenntnis des deutschen Fichtenharzes, Göttingen 1924, S. 22—23.

19) Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 6, Nr. 19 [1916/1917].

20) A. 424, 198 [1921].

bei ihrer aus dem Kiefernöl isolierten Pinabietinsäure ebenfalls Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff feststellten. Ruzicka und Meyer, sowie Ruzicka und Schinz²¹⁾ vermochten dagegen, ihre durch Hochvakuum-Destillation von amerikanischem Kolophonium gewonnene Abietinsäure, bzw. die aus selbst gesammeltem Schweizer Fichtenharz dargestellte Abietinsäure vermittels katalytischer Reduktion in Tetrahydro-abietinsäuren überzuführen, was auf das Vorhandensein von zwei doppelten Bindungen in der Abietinsäure schließen läßt.

Bezüglich der katalytischen Hydrierung von Silvinsäure, d. i., wie bereits erwähnt, nach Wienhaus, durch Mineralsäuren isomerisierte Abietinsäure, geben dieser²²⁾ und sein Schüler Engelhardt²³⁾ an, daß sie bei der Reduktion Tetrahydro-silvinsäure erhalten haben.

Die Entstehung von Dihydro-abietinsäure in dem einen, und Tetrahydro-abietinsäure in dem anderen Falle ist meines Erachtens auf die von den einzelnen Forschern benutzte verschiedene katalytische Hydrierungsmethode zurückzuführen, bei welcher Gelegenheit ich darauf hinweisen möchte, daß ich²⁴⁾ selbst seinerzeit mit den damals bekannten Reduktionsmethoden die Abietinsäure überhaupt nicht hydrieren konnte und sie stets unverändert zurückgewann.

Nach den vorstehenden Ausführungen hat es den Anschein, daß die Frage nach der Zahl der in der Abietinsäure vorkommenden Äthylen-Bindungen noch nicht endgültig geklärt sei. Sie wird aber trotzdem zugunsten meiner bereits vor langer Zeit geäußerten Ansicht²⁵⁾, daß die Abietinsäure zweifach ungesättigt sei, entschieden.

Unter Vermeidung von Hitze und Mineralsäuren habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dipl.-Ing. H. Raalf jüngst die seit langer Zeit durch Oxydation von Natriumabietinat mit Kaliumpermanganat darstellbare Tetrahydroxy-abietinsäure einwandfrei auch unter den Reaktionsprodukten von Kaliumpermanganat auf gewöhnliches amerikanisches Kolophonium des Handels nachgewiesen, wodurch endgültig jeglicher Zweifel von Ruzicka²⁶⁾ an der Existenz dieser Verbindung widerlegt sein dürfte.

Beiläufig bemerke ich, daß die Beobachtungen von Ruzicka²⁷⁾ nur in einem Falle mit meinen früheren Versuchsergebnissen²⁸⁾ übereinstimmen, indem es ihm neuerdings auch gelungen ist, bei der Oxydation von Abietinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat die Bildung von *i*-Buttersäure nachzuweisen, was vor ihm schon Aschan und Virtanen²⁹⁾, Engelhardt³⁰⁾, sowie Frejka und Balas³¹⁾ festgestellt haben. Allerdings glaubt Ruzicka für sich³²⁾ und seine Mitarbeiter Meyer und Pfeiffer das Vorrecht in Anspruch nehmen zu müssen, die *i*-Buttersäure erst durch Darstellung ihres krystallinischen Anilids einwandfrei identifiziert zu haben, trotzdem dieselbe bereits lange vor ihm von den genannten Forschern auf Grund von Elementaranalysen der freien Säure und Silber-Bestimmungen im Ag-*i*-Butyrat mit Sicherheit erkannt worden war.

²¹⁾ Helv. 5, 324 [1922], 6, 670 [1923]. ²²⁾ Z. Ang. 34, 257 [1921].

²³⁾ Obige Dissertation, S. 23. ²⁴⁾ B. 40, 3659 [1907].

²⁵⁾ B. 42, 4305ff. [1909]. ²⁶⁾ Helv. 6, 1101 [1923]. ²⁷⁾ Helv. 8, 639 [1925].

²⁸⁾ B. 42, 4306 [1909]. ²⁹⁾ A. 424, 202 [1921].

³⁰⁾ Dessen Dissertation, S. 28—29. ³¹⁾ C. 1925, II 1353—1354.

³²⁾ Helv. 8, 645 [1925].

Als ein weiteres Resultat der von mir und H. Raalf eingehend untersuchten Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die alkalische Lösung von rohem amerikanischem Handels-Kolophonium sei erwähnt, daß wir neben der seit langem bekannten Tetrahydroxy-abietinsäure eine isomere Verbindung $C_{20}H_{34}O_6$ aufgefunden haben, wodurch bewiesen ist, daß im amerikanischen Kolophonium mindestens zwei verschiedene Harzsäuren von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ mit zwei doppelten Bindungen enthalten sind.

Ob es sich bei dieser neuen Tetrahydroxysäure um das nächste Abbauprodukt der *d*-Pimarsäure, welche von verschiedenen Forschern, u. a. von Rimbach³³⁾, neben der Abietinsäure im amerikanischen Kolophonium nachgewiesen worden ist, handelt, kann erst durch eine von mir beabsichtigte Untersuchung der bei der Oxydation von *d*-Pimarsäure mit Kaliumpermanganat entstehenden Produkte entschieden werden.

Beschreibung der Versuche.

(Nach praktischen Versuchen von H. Raalf³⁴⁾.)

Das zur Oxydation mit Kaliumpermanganat benutzte rohe amerikanische Kolophonium war uns in lebenswürdigster Weise von der Lackfabrik Herbig-Haarhaus, Akt.-Ges. in Köln-Bickendorf überlassen worden und stellte dem Äußeren nach eine gewöhnliche Handelsware mittlerer Type dar.

0.5003 g in 25 ccm absol. Äthylalkohol, $\alpha_D = +0.44^{\circ}$, $[\alpha]_D^{15} = +21.99^{\circ}$ 35).

Die Verarbeitung erfolgte in der Weise, daß jeweils 100 g Rohharz mit einer Lösung von 18 g Kalihydrat in 2 l Wasser versetzt wurden. Durch Umrühren entstand allmählich eine schwach gelb gefärbte Harzseifen-Lösung, zu welcher bei möglichst niedriger Temperatur 6 l 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung unter ständiger Bewegung langsam zufließen gelassen wurden. Die Entfärbung des zutropfenden Oxydationsmittels erfolgt anfänglich sehr schnell, verlangsamt sich aber in dem Maße, wie die Oxydation des Kolophoniums weiter fortschreitet. Nachdem die gesamte Menge Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben war, zeigte eine während mehrerer Stunden anhaltende Rotfärbung der Oxydationsflüssigkeit einen Überschuß an Oxydationsmittel an. Das Rühren der Oxydationsflüssigkeit setzt man zweckmäßig noch einige Stunden fort und überläßt alsdann die Masse — etwa 2 Tage — sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich der reichlich gebildete Brauneisenstein abgesetzt und die über demselben befindliche Flüssigkeit eine schwach gelbe Färbung angenommen. Sodann wird das Mangansuperoxyd abfiltriert und das Filtrat mindestens 24 Stdn. mit Kohlensäure gesättigt, was den Zweck hat, die stark alkalische Flüssigkeit zu neutralisieren und gleichzeitig noch nicht oxydierte Harzsäuren des Roh-Kolophoniums auszufällen.

Die sich stets hierbei abscheidende, mehr oder weniger voluminöse, weiße Masse zeigt nach dem Absaugen ein wenig erquickliches Aussehen und hat sich bisher von uns noch nicht krystallisiert erhalten lassen. Beiläufig erwähne ich, daß Ruzicka³⁶⁾ aus diesem weißen Niederschlage, welchen er

³³⁾ B. Dtsch. Pharm. Ges. 6, 62 [1896].

³⁴⁾ Auszug aus dessen Diplomarbeit: „Über die Oxydation des amerikanischen Kolophoniums“, Aachen 1925.

³⁵⁾ entnommen der Diplomarbeit von H. Brunotte: „Ein Beitrag zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums“, Aachen 1924/1925.

³⁶⁾ Helv. 6, 1102 [1923].

bei der gleichen Behandlung seiner Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium erhalten hat, die „Dioxy-abietinsäure“ gewinnt.

Das nach Entfernen der weißen Ausscheidung verbleibende Filtrat wird sodann auf ein kleines Volumen eingedampft und nochmals mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich häufig noch Spuren von Braunstein abscheiden, welche man abfiltriert. Die weitere Verarbeitung geschieht alsdann genau nach den von mir³⁷⁾ früher gemachten Angaben bei der Oxydation von Abietinsäure und besteht im Ansäuern mit verd. Mineralsäuren, wobei ein intensiver Geruch nach Fettsäuren auftritt und Abscheidung eines dichten, fast weißen Niederschlags erfolgt.

Die gesamten Oxydationsprodukte wurden mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine rotbraune harzige Masse, durch welche zur Gewinnung der entstandenen Fettsäuren Wasserdampf geleitet wurde. Auf diese Weise gelingt bereits eine Trennung der bei der Oxydation des Kolophoniums entstehenden Produkte in mit Wasserdämpfen flüchtige bzw. nicht flüchtige Verbindungen, von welchen erstere mit A. und letztere mit B. bezeichnet werden.

A. Mit Wasserdämpfen flüchtige Oxydationsprodukte des Roh-Kolophoniums.

Die Aufarbeitung von A. geschah in der Weise, daß das Wasserdampf-Destillat auf Zusatz von Sodalösung eingedampft wurde. Beim Ansäuern des auf ein kleines Volumen eingeeengten Rückstandes machte sich ein starker Geruch nach Fettsäuren bemerkbar, zu deren Gewinnung erschöpfend ausgeäthert wurde. Die über Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung wurde vorsichtig destilliert und der vom Lösungsmittel befreite Rückstand fraktioniert, wobei sich aus den Siedepunkten das Vorliegen von Ameisen-, Essig-, Propion- und *i*-Buttersäure ergab.

Letztere beiden Säuren waren auch von mir³⁸⁾ bei der Oxydation von Natrium-abietinat und von Engelhardt³⁹⁾ bei der gleichen Behandlung von Natrium-silvinat mit Kaliumpermanganat erhalten worden, während Emmerling⁴⁰⁾ bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine alkalische Lösung von rohem Kolophonium in der Wärme Bildung von Kohlen-, Ameisen- und Essigsäure feststellte.

B. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Oxydationsprodukte des Roh-Kolophoniums.

Dieselben waren entsprechend den bei der Oxydation von Natrium-abietinat mit Kaliumpermanganat erhaltenen Verbindungen zum Teil in Wasser, wenn auch sehr schwer löslich, zum Teil unlöslich. Auf dieses Verhalten hin habe ich⁴¹⁾ seinerzeit zuerst eine Isolierung der Tetrahydroxy-abietinsäure, welche sich durch oft wiederholtes Auskochen des nach Abtreiben der Fettsäuren zurückbleibenden Harzsäuren-Gemisches erhalten läßt, ermöglicht. Die Ausbeute an dieser Säure war aber, wie ich selbst angegeben habe, nicht befriedigend, und ich war schon damals bemüht, nach anderen Methoden die Ausbeute an Tetrahydroxysäure aus Natrium-abietinat zu verbessern.

³⁷⁾ B. 42, 4305, 4306 [1909]. ³⁸⁾ B. 42, 4306 [1909].

³⁹⁾ vergl. dessen Dissertation, S. 28—29.

⁴⁰⁾ B. 12, 1441 [1879]. ⁴¹⁾ B. 42, 4306 [1909].

Nach meinen heutigen Erfahrungen, welche ich besonders nach dem Weltkrieg gemacht habe, sind die erfolglosen Bemühungen von O. Aschan und Virtanen⁴²⁾, nach meinen Angaben ihre Pinabietinsäure zu oxydieren, um zur Tetrahydroxy-pinabietinsäure zu gelangen, darauf zurückzuführen, daß die Versuche mit zu geringen Substanzmengen ausgeführt worden sind. Diese von Aschan vergeblich darzustellen versuchte Tetrahydroxy-pinabietinsäure entsteht aber trotzdem und läßt sich, wie ich vor kurzem mit H. Brunotte festgestellt habe, auch isolieren. Sie hat sich als vollkommen identisch erwiesen mit der früher von mir und meinen Mitarbeitern erhaltenen Tetrahydroxy-abietinsäure und liefert somit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Annahme von O. Aschan⁴³⁾, daß seine Pinabietinsäure mit meiner Abietinsäure identisch ist. Nähere Angaben über die Oxydation der Pinabietinsäure werden von O. Aschan und mir in einer besonderen Arbeit veröffentlicht.

Während früher, wie bereits erwähnt, die Tetrahydroxy-abietinsäure⁴⁴⁾ durch Auskochen der nach Entfernung der Fettsäuren hinterbleibenden Harzmasse mit Wasser dargestellt wurde, hat bereits Thieler⁴⁵⁾ auf meine Veranlassung eine Methode von Hazura⁴⁶⁾ ausprobiert, welcher diese mit Erfolg bei der Oxydation der Ölsäure angewandt hat. Sie beruhte darauf, daß das Oxydationsmittel — Kaliumpermanganat — nur kurze Zeit auf die in Alkali gelöste Ölsäure einwirkt und der Überschuß an Kaliumpermanganat alsbald mit schwefliger Säure entfernt wird.

Indessen war das Ergebnis der Hazuraschen Arbeitsweise, welche entsprechend von Thieler bei der Oxydation von Abietinsäure in Form ihres Natriumsalzes zur Anwendung gelangte, negativ. Bei einem von Thieler wiederholten Versuche wurden die Bedingungen in der Weise abgeändert, daß man überschüssige Kaliumpermanganat-Lösung 2 Stdn. auf die wäßrige Natrium-abietinat-Lösung einwirken ließ. Jedoch war auch in diesem Falle die Ausbeute an Tetrahydroxysäure nicht befriedigend und betrug nur 2—3%, berechnet auf das Ausgangsmaterial.

Auch die von Mach⁴⁷⁾ beschriebene Methode, welcher ebenfalls schon Abietinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydieren versucht hatte, wurde von Thieler nachgeprüft, ergab aber in Übereinstimmung mit Mach außer Kohlen- und Oxalsäure Bildung eines amorphen, weißlichen Produktes, in welchem Tschirch⁴⁸⁾ fälschlicher Weise „Pinonsäure“ vermutet.

Sehr wesentlich für eine relativ gute Ausbeute an Tetrahydroxysäure war die von Thieler gemachte Beobachtung, daß die Einwirkung von Kaliumpermanganat-Lösung auf die Natrium-abietinat-Lösung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt. Unter Einhaltung dieser Bedingung und folgender Arbeitsweise erhielt er bei seinen Oxydationsversuchen bis zu 15% an Tetrahydroxy-abietinsäure, berechnet auf das Ausgangsmaterial. Sie wurde auch von Raalf bei der Oxydation von rohem amerikanischen Handels-Kolophonium angewandt und besteht darin, daß die von den gebildeten Fettsäuren bereits befreite Harzmasse in Äther aufgenommen wird. Die rotbraun gefärbte, ätherische Lösung versetzt man alsdann so lange mit Barytwasser, bis die Menge des sich dabei ausscheidenden weißen Niederschlages, welcher sich allmählich dunkler färbte und eine harzige Beschaffenheit annahm, sich nicht mehr vermehrte. Durch die Behandlung mit Barytwasser war die Äther-Schicht fast ganz entfärbt worden.

⁴²⁾ A. 424, 202 [1921]. ⁴³⁾ B. 55, 2959 [1922]. ⁴⁴⁾ B. 42, 4306 [1909].

⁴⁵⁾ vergl. die Thielersche Diplomarbeit. ⁴⁶⁾ M. 9, 473 [1888].

⁴⁷⁾ M. 15, 637 [1894]. ⁴⁸⁾ Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 686.

Der wäßrigen Schicht, welche den anfänglich weißen, später gelbbraun und harzig werdenden Niederschlag enthielt, wurde dieser durch Filtrieren entzogen und mit heißem Wasser ausgewaschen. Dabei nahm er eine hellere Färbung an und wurde mehr sandig, ohne klebrige Eigenschaften.

Aus diesem Bariumsalz I wurden mit verd. Salzsäure die sauren Anteile in Freiheit gesetzt, welche durch längeres Schütteln mit Äther von diesem aufgenommen wurden. Nachdem alsdann die Äther-Lösung zur Entfernung der darin enthaltenen Salzsäure sorgfältig mit Wasser behandelt worden war, wurde der Äther abdestilliert und der rotbraune Rückstand mit der gerade zum Lösen erforderlichen Menge heißen Acetons versetzt: „Aceton-Lösung 1“.

Das Filtrat von Bariumsalz I wurde, nachdem erst noch in demselben ein Überschuß an Bariumhydroxyd durch Kohlensäure gefällt und abfiltriert worden war, eingedampft, wobei sich in der Wärme ein mehr krystallines Bariumsalz II abschied, welches abgesaugt und auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen wurde.

Die weitere Behandlung war die gleiche wie bei dem Bariumsalz I, indem es mit verd. Salzsäure versetzt und bei Gegenwart von Äther geschüttelt wurde. Auf diese Weise nahm der Äther die durch die Salzsäure abgeschiedenen sauren Anteile schneller auf. Nachdem alsdann der ätherischen Lösung durch Behandlung mit Wasser die aufgenommene Salzsäure entzogen worden war, wurde der Äther durch Destillation entfernt und die zurückbleibende harzige Masse in heißem Aceton gelöst: „Aceton-Lösung 2“.

Mit dem Filtrat von Bariumsalz II verfuhr man in der gleichen Weise, wie mit den Bariumsalzen I und II, indem es mit Salzsäure versetzt und mit Äther geschüttelt wurde. Alsdann wurde der Äther-Lösung, welche durch Behandlung mit Wasser von der aufgenommenen Salzsäure befreit worden war, das Lösungsmittel durch Destillation entzogen und der Rückstand mit heißem Aceton versetzt: „Aceton-Lösung 3“.

Aus den Aceton-Lösungen 1 und 2 schieden sich nach mehreren Tagen deutlich krystalline Produkte ab, während es uns bei der Aceton-Lösung 3 bisher nicht gelungen ist, irgendwelche krystallinische Abscheidungen zu erhalten.

Über die Eigenschaften dieser krystallinischen Verbindungen werden nähere Einzelheiten an späterer Stelle gegeben werden; hier soll jedoch noch einer anderen Methode Erwähnung geschehen, welche auch mit Vorteil benutzt werden kann, wenn es sich um das Herausarbeiten von krystallinen Körpern aus dem nach Entfernung der Fettsäuren zurückbleibenden Harzkuchen, wie er von uns sowohl bei der Oxydation von Natrium-abietinat als auch von Roh-Kolophonium mit Kaliumpermanganat erhalten worden ist, handelt.

Diese Arbeitsweise rührt in ihren Anfängen noch von M. Gelbke⁴⁹⁾ her und ist in letzter Zeit wesentlich von H. Brunotte⁵⁰⁾ und H. Raalf verbessert worden. Sie ist von mir bei der Oxydation von amerikanischem Handels-Kolophonium in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erfolgreich benutzt worden und findet jetzt bei uns immer Anwendung bei der Darstellung der Tetrahydroxysäuren der Coniferen-Harzsäuren.

⁴⁹⁾ Diplomarbeit: „Über die Oxydation der Abietinsäure“, Aachen 1910/1911, S. 19.

⁵⁰⁾ noch nicht veröffentlicht.

Sie besteht darin, daß der nach dem Abblasen der Fettsäuren mit Wasserdampf zurückbleibende Harzkuchen in Ammoniak gelöst und mit Bariumchlorid-Lösung versetzt wird. Es scheidet sich alsdann durch Wechselwirkung ein festes Bariumsalz „A“ ab, welches abgesaugt und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen wird.

Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein, was zweckmäßig derart geschieht, daß man gleichzeitig in die Flüssigkeit einen nicht zu kräftigen Luftstrom einleitet, weil sich sonst das Bariumsalz an der Oberfläche abscheidet und alsdann eine dichte Decke bildet, welche ein weiteres Eindampfen der Flüssigkeit sehr erschwert. Zweckmäßig nimmt man das Eindampfen nicht bis zur Trockne vor, sondern man unterbricht, sobald ungefähr $\frac{2}{3}$ des Flüssigkeits-Volumens verdampft sind. Das so erhaltene Bariumsalz „B“ wird von der Mutterlauge abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrat bleibt das Bariumsalz „C“ gelöst.

Die Verarbeitung der beiden festen Bariumsalze „A“ und „B“ und des in wäßriger Lösung sich befindenden Bariumsalzes „C“ erfolgt folgendermaßen: Man bringt jedes Salz für sich in einen Scheidetrichter, überschichtet mit einer hinreichenden Menge Äther und versetzt mit verd. Salzsäure. Beim Schütteln kann man an der Färbung des Äthers sehen, daß er etwas aufgenommen hat. Je mehr Tetrahydroxysäure die durch das Versetzen mit Salzsäure sich bildende harzige Ausscheidung enthält, desto schwieriger erfolgt die Aufnahme der Oxydationsprodukte durch Äther. Zur Befreiung von aufgenommener Salzsäure und eventuell gelöstem Bariumchlorid wird die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt und sodann mit Glaubersalz getrocknet. Den nach dem Abdestillieren verbleibenden Rückstand nimmt man in möglichst wenig heißem Aceton auf. Beim Erkalten oder meistens erst nach mehrtägigem Stehen scheiden sich aus den entsprechend den Bariumsalzen als Aceton-Lösung a, b und c bezeichneten Lösungen — mit Ausnahme von c — krystallinische Produkte ab, welche man abfiltriert und mit Aceton auswäscht.

Bei dieser letzten Methode — Wechselwirkung von einer ammoniakalischen Harzlösung und Bariumchlorid-Lösung — unterscheidet man also ein in der Kälte schwer lösliches Bariumsalz „A“, ein in der Wärme sich abscheidendes Bariumsalz „B“ und das in Wasser relativ leicht lösliche Bariumsalz „C“.

Überraschenderweise erhielten wir, zurückkommend auf die an vorletzter Stelle beschriebene Methode — Versetzen einer ätherischen Harzsäure-Lösung mit Bariumhydroxyd-Lösung —, als erste Ausscheidung aus der Aceton-Lösung 1 in der Regel zwischen 192° und 197° schmelzende Produkte, während nur einmal ein bei 245–247° schmelzender Körper beobachtet werden konnte.

Nach dem Abfiltrieren der krystallinischen Verbindungen aus Aceton-Lösung „1“ hatten sich nach etwa 10 Tagen erneut Krystalle abgesetzt, welche wiederum zwischen ca. 190° und 202° schmolzen und bei welchen ebenfalls nur in einem Falle der Schmelzpunkt bei 246–248° lag. Hingegen schmolzen die von einer 3. Ausscheidung in der Aceton-Lösung „1“ herührenden Krystalle durchweg zwischen 191–199°.

Aus diesen Befunden schlossen wir, daß bei der Oxydation von rohem Kolophonium mit Kaliumpermanganat ein um etwa 200° und ein anderer bei ca. 245° schmelzender Körper entstanden war. Beiläufig sei bemerkt, daß aus Aceton-Lösung „2“ sich ebenfalls eine bei 192–198° schmelzende

Substanz abgeschieden hatte. Indessen war die Ausbeute an festen Produkten bei Aceton-Lösung „1“ bedeutend besser als bei „2“.

Die zwischen 190° und 202° schmelzenden Substanzen wurden vereinigt und zuerst aus Aceton und dann aus wäßrigem Äthylalkohol umkrystallisiert. Nach 5-maligem Umkrystallisieren schmolz das Produkt scharf bei 207.5–209°.

0.1213 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0997 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₆. Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 64.68, 64.74, H 9.26, 9.21.

Aus den Analysenresultaten geht mit Sicherheit hervor, daß der vorliegenden Verbindung die Zusammensetzung C₂₀H₃₄O₆ zukommt.

0.1261 g Sbst. verbrauchten 3.60 ccm KOH, während verlangt wurden 3.62 ccm (1 ccm der Lauge enthielt 0.005274 g KOH).

Diese Tetrahydroxysäure erwies sich optisch inaktiv, während die längst bekannte Tetrahydroxy-abietinsäure vom Schmp. 246–247° linksdrehend war.

Eigenartigerweise schied sich meistens die höherschmelzende Tetrahydroxysäure aus den Aceton-Lösungen „1“ und „2“ erst aus, wenn die Fällungen an niedriger schmelzender Säure aufgehört hatten.

Die einzelnen, bei ca. 245° schmelzenden krystallinen Ausscheidungen wurden zusammen, und zwar zuerst aus Aceton und dann aus verd. Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierdurch hatte sich der Schmelzpunkt auf 251° bis 252° erhöht, was ein Unterschied von 3–4° war gegenüber den früher von mir⁵¹⁾ gemachten Angaben.

0.1205 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₆. Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 65.00, 64.69, H 9.16, 9.15.

Die Analysenresultate bestätigten somit die bereits auf Grund des Schmelzpunktes gemachte Annahme, daß die Tetrahydroxy-abietinsäure vorliege.

Drehungsvermögen: 0.3490 g, mit absol. Alkohol auf 17.3 ccm gebracht:

$$\alpha_D = -0.84^\circ; [\alpha]_D^{15} = -41.64^\circ.$$

Aus Vorstehendem dürfte zur Genüge erhellen, daß bei der Oxydation des amerikanischen Roh-Kolophoniums neben den angeführten Fettsäuren zwei isomere Tetrahydroxysäuren entstehen, von welchen die eine identisch ist mit der zuerst von Levy⁵²⁾ dargestellten Tetrahydroxy-abietinsäure. Dieselbe ist bestimmt einheitlich und nicht wie Ruzicka⁵³⁾ vermutet aus „Mischkrystallen bestehend“. Als Beweis hierfür kann zweifelsohne gelten, daß die aus einer absolut neutralen, wäßrigen Lösung von Kalium-tetrahydroxyabietinat erfolgenden Ausfällungen durch Einleiten von Kohlensäure, durch Versetzen mit Eisessig und endlich durch Zugabe von Salzsäure sich als identisch erwiesen haben, einerseits bezüglich des Schmelzpunktes, andererseits hinsichtlich der spezifischen Drehung. Näheres hierüber findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Brunotte.

Die experimentelle Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde ermöglicht durch uns von seiten der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ zur Verfügung gestellte Mittel, für deren Zuwendung auch an dieser Stelle aufrichtigst gedankt sein möge.

⁵¹⁾ B. 42, 4307 [1909].

⁵²⁾ l. c.

⁵³⁾ Helv. 6, 1101 [1923].