

Das übergegangene Öl ist wasserlöslich, reduziert Fehlingsche Lösung und reagiert sauer. Es wurde über das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon gereinigt. Orangefelbe Nadeln vom Schmp. 201°. Löslich in Ätzkali- und Natriumcarbonat-Lösung unter Dunkelrotfärbung.

2.997 mg Sbst.: 4.745 mg CO₂, 0.947 mg H₂O. — 3.356 mg Sbst.: 0.567 ccm N (14°, 762 mm).

HO₂C·CH₂·CH₂·CH:N·NH·C₆H₃(NO₂)₂. Ber. C 42.6, H 3.60.

Gef. „ 43.18, „ 3.54, N 19.65.

Zum Schlusse möchten wir den HHrn. Kasawara und Miyahara, die einen Teil der Analysen machten, sowie dem Nippon-Gakujutsushinkokai (Gesellschaft zur Förderung japanischer Wissenschaft), der einen Teil der Kosten dieser Untersuchung trug, unseren Dank aussprechen.

447. M. Hessenland, G. Stephani und M. Leo: Über die Eigenschaften des nach dem Reizmittelverfahren mit Salzsäure gewonnenen Kiefern Balsams¹⁾.

[Aus d. Technolog. Institut d. Handelshochschule Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 26. September 1936.)

Im Jahre 1933 begannen M. Hessenland²⁾ und H. Kublun mit Versuchen, durch Anwendung chemischer Reizmittel eine Steigerung der Ausbeute an Coniferenbalsamen zu erzielen. Von den vielen Chemikalien, die an ostpreußischen Kiefern erprobt wurden, erwies sich 25-proz. Salzsäure sowohl des Preises, des hohen Ertrages und der Unschädlichkeit wegen als besonders geeignet. Aus diesem Grunde ging man im Jahre 1935 an die Durchführung des Verfahrens in ausgedehnterem Maßstabe. H. Splitter erzielte in der Kaporner Heide bei Königsberg (Pr.) mit 8557 Kiefern eine Gesamtausbeute von 18219 kg, d. h. durchschnittlich je Baum eine Ausbeute von 2.13 kg Harzbalsam.

Es ergab sich nun die Frage, ob der neue Balsam, der durch Reizung der frischen Wunde mit 25-proz. Salzsäure gewonnen wurde, demjenigen gleich sei, der ohne Anwendung eines Reizmittels ausfließt. Um einen Vergleich anstellen zu können, haben wir einige Stämme ohne Reizmittel geharzt und den Balsam gesondert aufgefangen.

Wir untersuchten von beiden Balsamen das Terpentiniöl, das durch Wasserdampfdistillation gewonnen wurde, und die Harzsäuren, die bereits aus dem frischen Balsam beim Stehenlassen auskrystallisierten und durch Absaugen erhalten wurden.

¹⁾ Diese Arbeit wurde bereits im Winter-Semester 1935/36 durchgeführt und in vorliegender Form am 19. März 1936 der Deutschen Forschungsgemeinschaft übersandt. Die Absicht war, sie zunächst noch weiter auszubauen. — Inzwischen sind die Veröffentlichungen von K. Kraft (A. 524, 1) und H. Wienhaus (B. 69, 2198 [1936]) erschienen, die mich mit Rücksicht auf meine Mitarbeiter veranlassen, die Arbeit schon jetzt bekanntzugeben.

²⁾ Angew. Chem. 48, 636 [1935].

1) Untersuchung des **ohne** Reizung gewonnenen Kiefern-
balsams.

Der durch Harzen von Kiefern (*pinus silvestris*) gewonnene Balsam zeigt nach einer von uns durchgeführten Bestimmung folgende Zusammensetzung³⁾:

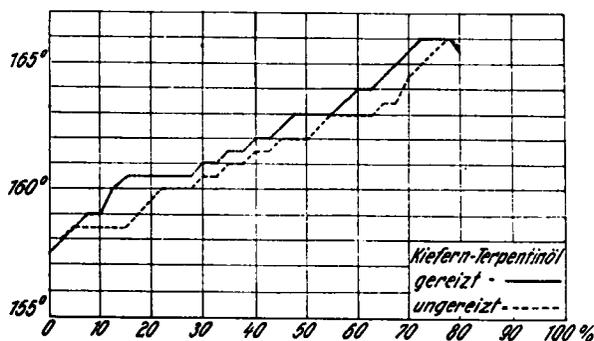
Terpentinöl 23.2%, Roh-Harz 71.5%, Wasser 4.6%.

Natürlich schwanken die Werte je nach den Witterungsverhältnissen.

a) Terpentinöl.

Nach einer Untersuchung von K. Stephan⁴⁾ aus dem Jahre 1935 lassen sich aus deutschem Balsamterpentinöl von Kiefern, die 1934 in Zeithain (Sachsen) geharzt wurden, 3 Hauptfraktionen herausdestillieren. Die erste, deren Menge 39% beträgt, siedet zwischen 156° und 158° und enthält hauptsächlich α -Pinen neben Camphen. Die zweite siedet von 162° bis 165° und besteht aus β -Pinen (Nopinen). Ihre Menge beträgt 17% des ursprünglichen Terpentinöls. Die Pinen-Anteile, die sich nach oftmaliger Wiederholung der Destillation ergeben haben, betragen also, das Camphen mit eingerechnet, 56% der Gesamtmenge. Das weniger wertvolle Caren findet sich in der 30% ausmachenden dritten Fraktion vom Siede-Intervall 170—173°.

Wir trockneten das mit Wasserdampf von unserem gewöhnlichen Kiefern-
balsam abdestillierte Roh-Terpentinöl mit Natriumsulfat ($d^{20} = 0.860$,
Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° $\alpha = +19.4^{\circ}$) und nahmen mit einer gut wirkenden Widmer-Kolonnen eine Siedekurve auf. Aus der Kurve ist zu er-



Siedekurven von Terpentinölen.

sehen, daß der innerhalb enger Grenzen siedende Pinen-Anteil, der das α - und das β -Pinen (Nopinen) sowie Camphen enthält, etwa 50—60% des ungezeigten Terpentinöls ausmacht.

α -Pinen, Sdp. 156—158°, β -Pinen = Nopinen, Sdp. 162—163°,

Camphen, Sdp. 160°, Caren, Sdp. 170—173°.

Von je 20% des Destillats wurden die Drehungswerte im 1-dm-Rohr bei etwa 20° und die Dichten bei 20° bestimmt. Die Drehungswerte fallen mit

³⁾ vergl. auch H. J. Loycke, Forstarchiv **11**, 352 [1935].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **143**, 123 [1935]. Ältere Untersuchungen über deutsches Terpentinöl von *pinus silvestris* s. F. Henrich (Ztschr. Angew. Chem. **34**, 363 [1921]), F. W. Semmler u. H. v. Schiller (B. **60**, 1591 [1927]).

fortschreitender Destillation von $+24.2^{\circ}$ auf $+11.0^{\circ}$, während die Dichten nur wenig, von 0.859 auf 0.862 anwachsen.

b) Harzsäuren.

Den Hauptbestandteil des Balsams bildet ein Gemisch von Harzsäuren⁵⁾, die durch einfache Krystallisation schlecht voneinander getrennt werden können. Sie scheinen im wesentlichen aus Isomeren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu bestehen, die größtenteils gegen Oxydation, gegen Temperaturerhöhung und gegen den isomerisierenden Einfluß von Säuren, insbesondere von Mineralsäuren, sehr empfindlich sind. Die Harzsäuren des Kiefern Balsams wurden von St. Leskiewicz untersucht⁶⁾. Er nennt die ursprüngliche Harzsäure „Sapinsäure“. Seine Sapinsäure zeigt den Schmp. $142-144^{\circ}$ und $[\alpha]_D: -105.3^{\circ}$; sie ist aber zweifellos ein Gemisch. A. Vesterberg⁷⁾ gelangte dagegen bei der fraktionierten Krystallisation der Natriumsalze gereinigter Harzsäuren zu einer Säure $C_{20}H_{30}O_2$, der „Dextropimarsäure“, deren chemische Einheitlichkeit auch heute nicht bezweifelt wird. Sie zeichnet sich gegenüber den anderen nativen Harzsäuren durch ihre große Beständigkeit und Schwerlöslichkeit in reinem Zustande aus. Im Kiefern Balsam von *pinus silvestris* sind also bisher Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$, und zwar ein Gemisch sogenannter „Sapinsäuren“ und Dextropimarsäure, nachgewiesen worden.

Die Dextropimarsäure kommt auch im Balsam anderer Coniferen vor. A. Vesterberg⁸⁾ fand sie z. B. im Balsam der Seestrandkiefer, *pinus maritima*, dem sogenannten Galipot, in Begleitung einer linksdrehenden einheitlichen Säure $C_{20}H_{30}O_2$, der Lävopimarsäure. Seine Isolierungsmethode für diese beiden Säuren wurde von G. Dupont⁹⁾ und besonders von L. Ruzicka¹⁰⁾ und seinen Mitarbeitern verbessert. Reine Dextropimarsäure zeigt den Schmp. $211-212^{\circ}$ und $[\alpha]_D: +74.7^{\circ}$ (5-proz. Lösung in Chloroform), reine Lävopimarsäure den Schmp. $150-152^{\circ}$ und $[\alpha]_D: -282.4^{\circ}$.

Zur Feststellung, ob Dextropimarsäure auch im Balsam ostpreussischer Kiefern enthalten ist, wandten wir das von Ruzicka für Galipot ausgearbeitete Verfahren hierauf an. Wir erhielten die Dextropimarsäure, Schmp. $205-207^{\circ}$, $[\alpha]_D: +50^{\circ}$, aber darüber hinaus zeigte sich, daß auch an der Stelle, wo Ruzicka die Lävopimarsäure im Galipot gefunden hatte, eine Säure auftrat, deren Konstanten denen der Lävopimarsäure sehr nahe kommen; Schmp. $148-151^{\circ}$, $[\alpha]_D: -264^{\circ}$. Diese Säure gehört also auch zu den ursprünglichen Bestandteilen des Balsams aus *pinus silvestris*, ist aber, soviel uns bekannt ist, bisher an dieser Stelle noch nicht beobachtet worden.

Von besonderem Interesse ist neben den ursprünglichen Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ die beständige (—)-Abietinsäure¹¹⁾ der gleichen Bruttoformel, die beim Kochen der salzsäurehaltigen Lösungen jenes ursprünglichen Säuregemisches durch Isomerisation entsteht. Nur die Dextropimarsäure ist beständig gegen

⁵⁾ vergl. S. Palkin, Journ. chem. Education **12**, 35—40 [1935].

⁶⁾ s. St. Leskiewicz, Journ. prakt. Chem. [2] **81**, 403 [1910].

⁷⁾ B. **38**, 4125 [1905]. ⁸⁾ B. **20**, 3248 [1887].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 718 [1921].

¹⁰⁾ L. Ruzicka u. F. Balas, Helv. chim. Acta **6**, 677 [1923]; L. Ruzicka, F. Balas u. F. Vilim, Helv. chim. Acta **7**, 458 [1924].

¹¹⁾ F. Schulz, Chem.-Ztg. **41**, 666 [1917]; vergl. Emde, Cellulosechem. **16**, 13 [1935]; H. Ritter, „Die Harzsäuren des deutschen Kiefernterpentins“. Dissertat. Göttingen 1925, S. 22.

Hitze und Säure. Sie bleibt bei dieser Operation unverändert und muß sich infolgedessen neben der (—)-Abietinsäure im Reaktionsprodukt vorfinden, wurde aber bisher von uns an dieser Stelle noch nicht gefaßt. Trotzdem die (—)-Abietinsäure sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, ist sie schwer von Beimengungen, die den Schmelzpunkt und die Drehung herabsetzen, zu befreien. Die „Sylvinsäure“ von Leskiewicz¹²⁾ vom Schmp. 171—172° und $[\alpha]_D$: —104.2° ist (—)-Abietinsäure von hohem Reinheitsgrad. Die Bildung von (—)-Abietinsäure aus frischen Harzsäuren durch Säure-Isomerisation ist eine der wichtigsten Reaktionen von Coniferenharzen überhaupt und ist nicht auf die Harzsäuren von *pinus silvestris* allein beschränkt.

2) Durch Reizung mit 25-proz. Salzsäure aus Kiefern (*pinus silvestris*) gewonnener Balsam¹³⁾.

Bei der Anwendung von 25-proz. Salzsäure, die als Reizmittel auf die frischen Anrisse von *pinus silvestris* aufgestäubt wird, fließt in reichlicher Menge ein Balsam aus, der keinen unmittelbar bemerkbaren Unterschied gegenüber dem ohne Reizmittel gewonnenen Kiefern Balsam aufweist. In dem Rohbalsam sind etwa 23—24% Terpentinöl enthalten. Unsere Bestimmung ergab folgende Zusammensetzung:

Terpentinöl 23.4%, Harz 70.4%, Wasser 5.7%.

Ähnliche Werte fand die Industrie¹⁴⁾.

a) Terpentinöl.

Zur Beurteilung des Terpentinöls wurde eine größere Menge des gereizten Balsams mit Wasserdampf destilliert. Das Terpentinöl wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und an der Widmer-Kolonnen im Ölbad destilliert. Das Rohprodukt zeigte eine Dichte von 0.860 bei 20° und eine Drehung von +20.4° im 1-dm-Rohr bei 20°. Die in gleicher Weise wie bei gewöhnlichem, ungereiztem Terpentinöl aufgenommene Siedekurve zeigt wieder innerhalb des Siedebereiches der Pinen-Anteile eine Ausbeute von 50—60%. Die Fraktionen des Destillates, die von 20 zu 20% aufgefangen wurden, zeigen Rechtsdrehung, und zwar mit fortschreitender Destillation, gemessen im 1-dm-Rohr bei etwa 20° fallend von +28.8° auf +11.4° und langsam von 0.859 auf 0.862 anwachsende Werte für die Dichten bei 20°. Die Kurven zeigen die weitgehende Übereinstimmung der beiden Terpentinöle. Die Siedepunkte wurden jedesmal, wenn 2.5% Destillat übergegangen waren, abgelesen und in die Kurven eingetragen.

b) Harzsäuren.

Um einen Überblick über das Verhalten der Harzsäuren des gereizten Balsams zu gewinnen, prüften wir deren Verhalten bei der Krystallisation. Sie fielen aus dem frischen Balsam und aus Lösungsmitteln als weiße krystalline Pulver aus, deren Schmelzpunkte praktisch mit denen der Harzsäuren aus ungereiztem Balsam übereinstimmen. Trotz der großen Ähnlichkeit wurde jedoch beobachtet, daß die Linksdrehung der Säuren des mit

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 81, 403 [1910].

¹³⁾ Tabellar. Übersicht s. im Versuchsteil.

¹⁴⁾ Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H. (private Mitteil.).

Salzsäure angereizten Balsams stets geringer war als die der Säuren aus ungereiztem Balsam. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton sank sie auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes, ohne daß sich im Schmelzpunkt eine parallel gehende Änderung bemerkbar machte. Dennoch ließ sich bei der Isomerisierung mit Salzsäure in alkohol. Lösung aus den Säuren ein Endprodukt gewinnen, das in seinen Eigenschaften, insbesondere in seiner hohen Linksdrehung mit demjenigen aus unbehandeltem Balsam weitgehend übereinstimmte. Es handelte sich in beiden Fällen um rohe (—)-Abietinsäure.

Wenn man berücksichtigt, daß die Eigenschaften des behandelten Balsams durch Spuren der als Reizmittel verwendeten Salzsäure beeinflusst sind, läßt sich eine Erklärung für das abweichende Verhalten der Drehungswerte finden. Salzsäure führt die nativen Harzsäuren in (—)-Abietinsäure über, aber diese Reaktion durchläuft Zwischenstufen, in denen Produkte auftreten, deren Linksdrehung geringer ist als die der Ausgangs-Säuren und als die des Endproduktes. Auch beim Erwärmen sinkt gleichfalls zunächst der Drehungswert der Harzsäuren, ohne daß ihre Fähigkeit, (—)-Abietinsäure zu bilden, darunter leidet. Das kann soweit gehen, daß der Wert 0 unterschritten wird und Werte positiver Drehung auftreten. In der ersten Phase des Isomerisierungsprozesses ist lediglich ein rasches Sinken der Linksdrehung zu beobachten, ohne daß sich der Schmelzpunkt erkennbar ändert. Die endgültige Umwandlung zu (—)-Abietinsäure, die mit einem Wiederanwachsen der Drehungswerte verbunden ist, geht viel langsamer vor sich als die Erreichung des Drehungsminimums in der ersten Phase des Prozesses. Ähnliche Beobachtungen liegen für Harzsäuren verschiedener Coniferen bereits in größerer Zahl in der Literatur vor¹⁵⁾.

Die große Empfindlichkeit der nativen Harzsäuren gegen Mineralsäuren, besonders in der Wärme, gibt eine Erklärung für das Verhalten der aus gereiztem Balsam gewonnenen Harzsäuren: Die im gereizten Balsam enthaltenen Spuren freier Salzsäure bewirken bereits eine teilweise Isomerisation.

Eine Stütze für diese Erklärungsweise bietet die Tatsache, daß sich bei dem durch Reizen mit Salzsäure gewonnenen Balsam das Fallen des Drehungswertes beim Umkrystallisieren der Harzsäuren dadurch verhindern läßt, daß man dem Lösungsmittel etwas Natriumbicarbonat zusetzt, das die Einwirkung der Salzsäure aufhebt. So wurden Drehungswerte erhalten, die denjenigen der reinen Säuren recht nahe lagen.

Bei der Wasserdampfdestillation von frischem Balsam bleiben Harzsäuregemische zurück, die beim Abkühlen erstarren. Wenn man sie aus Methanol umkrystallisiert, beobachtet man die gleiche Erscheinung wie bei den frischen Harzsäuren. Während der gewöhnliche Kiefern Balsam nach dem Umkrystallisieren noch Harzsäuren von erheblicher Linksdrehung liefert, ist die Drehung bei dem durch Reizung gewonnenen Balsam stark zurückgegangen. In beiden Fällen zeigen sich die Schmelzpunkte nicht verschieden und gegenüber den Harzsäuren aus frischem Balsam nicht verändert.

¹⁵⁾ vergl. z. B. G. Dupont, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 727 [1921]; [4] 35, 886 [1924]; H. H. Müller, „Zur Chemie des deutschen Fichtenharzes“, Dissertat. Göttingen 1927, S. 38ff. u. S. 58; F. Schulz, Chem.-Ztg. 41, 666 [1917]; St. Leskiewicz, Journ. prakt. Chem. [2] 81, 403 [1910]; H. Ritter, „Die Harzsäuren des deutschen Kiefern-terpentins“, Dissertat. Göttingen 1925, S. 10; Kraft; A. 524, 1.

Wie aus dem Urteil der Firma Dr. Kurt Albert G. m. b. H. hervorgeht, ist der durch Reizung mit 25-proz. Salzsäure gewonnene Balsam erstklassig und für ihre Zwecke verwendbar. Dagegen wird es bei wissenschaftlichen Arbeiten in Zukunft nötig sein, sich zu vergewissern, ob der Balsam nach dem Reizmittelverfahren oder ohne Reizmittel gewonnen wurde.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial.

Der gewöhnliche Balsam war im Mai und im Juni 1935 geerntet worden und wurde bis zur Verarbeitung, die in den Monaten September bis Dezember 1935 erfolgte, in gut verkorkten Glasflaschen aufbewahrt. Der Reizmittel-Balsam, der sich in seiner äußeren Beschaffenheit nicht von dem Vergleichs-Balsam unterscheidet, wurde Ende August 1935 geerntet und in der gleichen Zeit wie dieser verarbeitet. Sein Hauptmerkmal ist zunächst der geringe Gehalt an Salzsäure, der von Spuren des Reizmittels herrührt.

Salzsäuregehalt von gereiztem Balsam: 88.8 g gut durchgerührter Balsam wurden bei 30—40° in 100 ccm Xylol gelöst. Die Lösung wurde 5-mal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt und die wäßr. Auszüge filtriert. 1/6 der Gesamtmenge verbrauchte nach der Neutralisation mit Kalilauge 4.8 ccm n/10-Silbernitrat = 17.5 mg HCl (Chromat als Indicator). 88.8 g Balsam enthielten also 17.5 × 5 = 87.5 mg HCl, d. h. etwa 0.1% mit Silbernitrat als Chlor-Ion titrierbare Salzsäure.

1) Vergleich der Terpentinoile.

Die mit Wasserdampf überdestillierten Terpentinoile wurden mit Natriumsulfat getrocknet und zeigten nach dem Trocknen folgende Dichten und Drehungswerte im 1-dm-Rohr:

	Dichten	Drehung im 1-dm-Rohr
	bei 20°	bei 20°
Terpentinöl, ungereizt	0.860	$\alpha = +19.4^{\circ}$
Terpentinöl, gereizt (25-proz. HCl)	0.860	$\alpha = +20.4^{\circ}$

Die genauen Daten der an der Widmer-Kolonne gewonnenen Destillate aus je 250 ccm Terpentinöl sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 1. Terpentinöl-Destillate.

Destillat aus 250 ccm	Siedepunkte 760 mm		Dichten bei 20°		Dreh. im 1-dm-Rohr	
	ungereizt	gereizt (25-proz. HCl)	ungereizt	gereizt (25-proz. HCl)	ungereizt °	gereizt (25-proz. HCl) °
0—20% Frakt. 1	158.0—159.5°	157.5—160.5°	0.859	0.859	+24.2	+28.8
20—40% Frakt. 2	159.5—161.5°	160.5—162.0°	0.860	0.860	+24.0	+26.0
40—60% Frakt. 3	161.5—163.0°	162.0—164.0°	0.860	0.861	+21.2	+24.0
60—75% Frakt. 4	163.0—166.0°	164.0—166.0°	0.861	0.861	+17.0	+16.6
80—95% Frakt. 5	danach bis 80% fallende Temp. bis		0.862	0.862	+11.0	+11.4
Rückstand	165.8°	165.5°	0.912	0.906	+ 3.4	+ 6.2

2) Isolierung von Lävö- und Dextropimarsäure aus ungereiztem Balsam von *pinus silvestris*.

Der Balsam trennte sich beim Stehenlassen in zwei Schichten, von denen sich die untere, ein weißes, krystallines Gemisch von Roh-Harzsäuren, an der Nutsche absaugen ließ. Um die Filtration zu beschleunigen, wurde eine runde Scheibe aus Wollstoff unter das Papierfilter auf die Nutsche gelegt. 1000 g der abgesaugten, mit Petroläther und Methanol gewaschenen, an der Luft getrockneten Rohsäure wurden in 500 g siedenden Äther gelöst, filtriert und auskrystallisieren gelassen. Man erhielt nach dem Absaugen und Nachwaschen mit 75-proz. Alkohol 530 g eines Harzsäure-Gemisches vom Schmp. 134—138° und $[\alpha]_D$: —91° (5-proz. Lösung in absol. Alkohol). Bei allen folgenden Operationen wurde, um die Harzsäuren nicht zu isomerisieren, die Temperatur von 60° nicht überschritten. Nach dem Umkrystallisieren aus 1500 ccm 80-proz. Alkohol bei etwa 55° blieben 265 g Harzsäuren vom Schmp. 138—141° und $[\alpha]_D$: —96°. Die umkrystallisierten Harzsäuren wurden nun unterhalb von 60° in 2000 ccm Wasser mit der theoretischen Menge Natriumhydroxyd in das Natriumsalz übergeführt, das beim Abkühlen auf 0° auskrystallisierte und nach 24-stdg. Stehenlassen abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde.

Nach dem Umlösen aus 580 ccm Wasser erhielt man 75 g eines gut krystallisierenden Natriumsalzes, das noch 3-mal nacheinander aus 225, 180 und 600 ccm Wasser umkrystallisiert wurde und so 62 g, 59 g und 42 g Na-Salz lieferte. In die Mutterlauge der letzten Krystallisation wurde bei 60° Kohlendioxyd eingeleitet, wobei eine weiße Säure ausfiel. Man erhielt so aus 5.5 g trockenem Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Aceton 2.5 g Lävopimarsäure vom Schmp. 148—151° nach Sintern bei 146° und $[\alpha]_D$: —264° (5-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Zur Gewinnung der Dextropimarsäure wurden die 42 g des 4-mal umkrystallisierten Natriumsalzes ein fünftes Mal aus der 12-fachen Menge Wasser und ein sechstes Mal aus 15 Tln. Wasser umkrystallisiert, wobei man 37 g bzw. 33 g trocknes Natriumsalz erhielt. Dieses wurde in der 20-fachen Menge Wasser gelöst und in die Lösung bei 60° Kohlendioxyd eingeleitet: 27 g ausgefallte Säure. Sie wurde aus 180 ccm siedendem Aceton umkrystallisiert. Aus 12 g zuerst ausgefallener Säure wurden durch nochmaliges Umlösen aus Aceton 4.5 g Dextropimarsäure vom Schmp. 205—207° und $[\alpha]_D$: +50° (5-proz. Lösung in Chloroform) erhalten.

Gewinnung von Lävö- und Dextropimarsäure aus gereiztem Balsam.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde auch der Balsam, der durch Reizung mit 25-proz. Salzsäure erhalten worden war, untersucht. Um jedoch die isomerisierende Wirkung der Salzsäure auf die empfindlichen nativen Harzsäuren, so gut wie noch möglich auszuschließen, wurde der Balsam, der etwa $\frac{1}{2}$ Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt worden war, zunächst mit Natriumbicarbonat versetzt und dann in Äther gelöst. Das aus dieser Lösung auskrystallisierte Harzsäuregemisch wurde dann, wie vorher beschrieben, weiterbehandelt und lieferte an denselben Stellen ebenfalls Lävö- und Dextropimarsäure.

Lävopimarsäure: Schmp. 146—148° $[\alpha]_D^{20}$: —250° (5-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Dextropimarsäure: Schmp. 209—211° $[\alpha]_D^{20}$: +68.8° (5-proz. Lösung in Chloroform).

3) Vergleich der Harzsäuren.

Tabelle 2.

Nr.	Harzsäuren	un- gereizt		gereizt (25-proz. HCl)	
		Schmp. °	$[\alpha]_D$ °	Schmp. °	$[\alpha]_D$ °
1	auf Ton gepreßt	131—133	—90	128—136	—81
2	mit Petroläther ausgekocht	134—140	—92	134—137	—84
3	Nr. 2 aus Aceton umkrystallisiert	136—143	—100	138—140	—40
4	Nr. 2 aus Methanol umkrystallisiert	136—140	—98	133—140	—23
5	Nr. 1 aus Methanol mit Zusatz von Natriumbicarbonat umkrystallisiert	—	—	133—139	—91
6	Isomerisierung durch alkohol. Salzsäure, Rohprodukt	162—166	—84	(165-169)	(—86)
7	Nr. 6 aus Aceton umkrystallisiert	166—171	—92	162—166	—86
8	Nr. 6 2-mal aus Aceton umkrystallisiert ...	167—173	—97	166—172	—95

Zur Gewinnung vergleichbarer Angaben über die aus den Kiefern-balsamen beim Aufbewahren auskrystallisierenden Harzsäuren wurden diese durch Absaugen von den flüssigen Balsam-Bestandteilen befreit. Beim Aufstreichen dieser abgesaugten noch klebrigen Rohprodukte in 2—3 mm dicker Schicht auf Tonteller erhielt man innerhalb von 24 Stdn. vollkommen weiße, trockne Pulver (Tab. 2, Nr. 1). Die $[\alpha]_D$ -Werte in Tab. 2 wurden in 4.5—5-proz. Lösung in absol. Alkohol bei etwa 20° ermittelt.

Schon bei den Rohsäuren zeigte sich, daß trotz großer Ähnlichkeit der Schmelzpunkte der $[\alpha]$ -Wert der Säure aus gereiztem Balsam kleiner war als derjenige aus ungereiztem. Auskochen mit 2 R.-Tln. Petroläther, wobei von 1 g etwa $\frac{1}{2}$ g wieder gewonnen wurde, änderte hieran nur wenig (Tab. 2, Nr. 2).

Noch auffallender ist das Absinken der $[\alpha]$ -Werte beim Umkrystallisieren, trotzdem darauf geachtet wurde, daß die Temperatur, um Isomerisation zu vermeiden, 50—60° nicht überstieg. Die spezif. Drehung sank beim Umkrystallisieren aus Aceton auf —40°, bei Verwendung von Methanol sogar auf —23° (Tab. 2, Nr. 3 und 4). — Die entsprechenden Werte für $[\alpha]$ bei der Säure aus ungereiztem Balsam lagen bei etwa 100° (Tab. 2, Nr. 3 und 4). Diese auffallende Erscheinung kann nur darauf zurückzuführen sein, daß die Spur Salzsäure, die der gereizte Balsam enthält, trotz der niedrigen Temperatur schon isomerisierend wirkt. Stumpft man die Mineralsäure des gereizten Balsams aber mit Natriumbicarbonat ab, so ist dieser Übelstand wenigstens zum größten Teil behoben:

10 g Rohsäure vom gereizten Balsam wurden unter Zusatz von 0.5 g Natriumbicarbonat 1 Stde. mit 10 ccm Methanol geschüttelt. Dann wurde auf 55—60° erwärmt und nach dem Lösen der Säure filtriert. Nach dem Abkühlen auf etwa 10° wurde nach etwa 10 Stdn. abgesaugt und so nach dem

Trocknen an der Luft etwa 5 g Krystallinat gewonnen, dessen $[\alpha]$ -Wert bei -91° lag.

Die Zeilen 6—8 in Tab. 2 geben das Ergebnis der Isomerisierung mit alkohol. Salzsäure wieder. Man verfuhr hierbei wie folgt:

Isomerisation von Harzsäuren aus Rohbalsam.

Aus 1000 g Balsam blieben nach dem Absaugen und Spülen mit 200 ccm Petroläther auf der Nutsche 660 g Roh-Harzsäuren. Diese wurden gleich anschließend in 900 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 45 ccm 25-proz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen trat reichliche Krystallisation ein; nach Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt und mit 100 ccm eiskaltem Methanol nachgewaschen. Man erhielt 314 g einer Säure vom Schmp. $162-169^{\circ}$, nach Sintern von 159° an (Tab. 2, Nr. 6). Es handelte sich um rohe (—)-Abietinsäure, die aber wahrscheinlich Dextropimarsäure enthielt, deren Isolierung hieraus uns bisher jedoch noch nicht gelungen ist. Durch Umkrystallisieren aus Aceton ließen sich Schmp. und Drehung noch verbessern (s. Tab. 2, Nr. 7 und 8).

Isomerisierung von umkrystallisierten, nativen Harzsäuren durch alkohol. Salzsäure.

15 g Harzsäure, Schmp. $136-139^{\circ}$, wurden in 25 ccm Alkohol heiß gelöst und mit 6 Tropfen 25-proz. Salzsäure 3 Stdn. gekocht. Die beim Abkühlen sich bildenden glitzernden Krystalle der Roh-Abietinsäure wurden abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen; Schmp. $162-166^{\circ}$. Die bei der Destillation der Balsame mit Wasserdampf zurückbleibenden Harzsäuren bilden nach dem Abkühlen spröde Massen, die sich leicht ohne zusammenzubacken pulverisieren lassen. Die Harzsäuren des gereizten Balsams lassen sich nach der Wasserdampfdestillation mit dem heißen Wasser ausgießen, während die des ungereizten Balsams auch in der Hitze nicht flüssig sind, sondern dicke Klumpen bilden, die aus dem Kolben herausgeschmolzen werden müssen. Die erste Zeile der Tab. 3 über wasserdampfdestillierte Harzsäuren gibt die Eigenschaften der aus Methanol (1 ccm Methanol auf 1 g Harzsäure) umkrystallisierten Rohprodukte aus der Wasserdampfdestillation wieder, während die zweite Zeile über das Ergebnis der Isomerisation in alkohol. Salzsäure Auskunft gibt.

Tabelle 3.

Nr.	Mit Wasserdampf destillierte Harzsäuren	un-gereizt		gereizt (25-proz. HCl)	
		Schmp. °	$[\alpha]_D^{\circ}$	Schmp. °	$[\alpha]_D^{\circ}$
1	aus Methanol umkrystallisiert	130—136	—80	130—140	—16
2	nach der Isomerisation durch alkohol. Salzsäure, einmal aus Alkohol umkryst.	158—162	—80	162—166	—84

4) Herstellung von Kolophonium aus Reizmittel-Balsam.

Wenn man durch Zusammenschmelzen der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Harzsäuren Kolophonium darstellt, zeigt dieses bei der Verwendung von Reizmittelbalsam eine gewisse Neigung zur

Krystallisation. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 210° ¹⁶⁾ läßt sich diese unerwünschte Eigenschaft unterdrücken. Da hier jedoch offenbar eine Wirkung der im gereizten Balsam enthaltenen Salzsäurespuren vorliegt, versuchten wir, ohne höheres Erhitzen durch Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumbicarbonat zu dem gleichen Ziele zu kommen. Wir erhielten ein von Krystallen freies Kolophonium nach folgender Arbeitsweise:

500 g frischer gereizter Balsam wurden im gleichen Volum Äther unter Zusatz von 4 g Natriumbicarbonat gelöst und unter öfterem Umschütteln 12 Stdn. stehen gelassen. Die Lösung wurde filtriert, der Äther im Wasserbade und dann das Terpentinöl mit Wasserdampf abdestilliert. Von den im Kolben verbliebenen Harzsäuren wurde die Hauptmenge des Wassers abgossen, der Rest durch Erhitzen im Vakuum auf 150° verdampft, wobei die Harzsäuren gleichzeitig zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmolzen, die sich, ohne Krystalle zu bilden, in Formen ausgießen ließ und zu einem hellen Kolophonium erstarrte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die Ermöglichung dieser Untersuchung durch Bereitstellung von Mitteln und Apparaten aus.

448. Holger Erdtman: Methylierung von α -Methyl- β -amino-indol. Darstellung eines neuen Isomeren des Gramins (Donaxins).

[Aus d. Institut für organ.-chem. Forschung d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1936.)

Im Laufe chemisch-genetischer Studien haben H. v. Euler und Mitarbeiter in verschiedenen Gerstensippen eine Base $C_{11}H_{14}N_2$ entdeckt, welche auf Grund spektroskopischer Befunde als ein Indol-Derivat angesehen wurde¹⁾. Im Jahre 1935 beschrieben Orechoff und Norkina²⁾ die Isolierung einer Base derselben Zusammensetzung aus einer Schilfart *Arundo Donax*, welche sie Donaxin nannten. Bald darauf wurde von H. v. Euler und mir durch Vergleich der Eigenschaften der inzwischen³⁾ Gramin genannten Base aus Gerstensippen und deren Derivate sowie durch spektroskopischen Nachweis von Gramin in *Arundo Donax* die Identität von Gramin und Donaxin erwiesen.

Ein Isomeres des Gramins, α -[Dimethylamino-methyl]-indol, wurde dargestellt, welches eine mit der des Gramins fast völlig übereinstimmende Ultraviolett-Absorption besaß.

Rein chemische Beweise für die Indolnatur des Gramins wurden etwas später von H. v. Euler und mir⁴⁾ erbracht. In den Produkten der Mikro-Zinkstaubdestillation des Gramins wurde nämlich Skatol nachgewiesen, was,

¹⁶⁾ Angew. Chem. **48**, 638 [1935].

¹⁾ H. v. Euler u. H. Hellström, Ztschr. physiol. Chem. **217**, 23 [1933]; H. v. Euler, H. Hellström u. J. Hagen, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (B) **11**, Nr. 36 [1934].

²⁾ B. **68**, 436 [1935].

³⁾ K. Brandt, H. v. Euler, H. Hellström u. N. Löfgren, Ztschr. physiol. Chem. **235**, 37 [1935].

⁴⁾ B. **69**, 743 [1936].