

lassen wurde das entstandene cyclische Acetal mit Äther extrahiert, die Ätherlösung gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und, nach dem Abdestillieren des Äthers, das Acetal fraktioniert. Sdp. 75—77°. Ausb. nur 30% d. Th.

Önanthol-äthylencacetal.

11 g Önanthol wurden mit 25 g Äthylenglykol (4-facher Überschuß) und 1.8 g (= 5%) Twitchells Reagens vermischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das entstandene cyclische Acetal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung wie oben behandelt. Sdp. des Acetals 201—203°. Ausb. nur 25% d. Th.

Benzil-glykol-diacetal.

Dieses Diacetal wurde vor kurzem von J. Böeseken und F. Tellegen³⁾ aus den Komponenten und konz. H_2SO_4 dargestellt. Es konnte bei Zusatz von 5% Twitchells Reagens zum Reaktionsgemisch aus Benzil und dem 4-fachen Überschuß von Äthylenglykol auch nach dieser Methode in kleiner Ausbeute rein erhalten werden. Nach den Angaben der genannten Forscher wurde 2 Stdn. auf 100° erhitzt; nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur schied sich das Diacetal in kristalliner Form ab. Mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 183°.

331. Wilhelm Sandermann: Über die Zusammensetzung und die Biogenese der ursprünglichen Harzsäuren.

[Aus d. Privatlaborat. Dr. O. Arrhenius in Grödinge-Kagghamra bei Stockholm.]
(Eingegangen am 3. August 1938.)

Die Coniferenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ bilden sehr leicht Mischkristalle miteinander, weshalb die Isolierung oder gar quantitative Bestimmung der Komponenten ihrer Gemische zu den schwierigsten Aufgaben der Harzchemie gehört.

Nach neueren Ergebnissen kommen wohl hauptsächlich Dextropimarsäure, Lävopimarsäure, Proabietinsäure und vielleicht eine geringe Menge Abietinsäure (Sylvinsäure) in Coniferenbalsamen vor. Außer der Dextropimarsäure werden sie durch Mineralsäuren zur Abietinsäure isomerisiert. Bestimmt man nach der Isomerisierung die spezifische Drehung ($[\alpha]_D$)_E, so kann man den Gehalt an Dextropimarsäure berechnen¹⁾ nach der Gleichung:

$$\% \text{ Dextropimarsäure} = D = 100 \frac{([\alpha]_D)_E + 104.2}{79.3 + 104.2} = 100 \frac{([\alpha]_D)_E + 104.2}{183.5} \quad (1).$$

Für diese Bestimmung sind Art des Lösungsmittels und die Konzentration nicht gleichgültig.

Bei der Lävopimarsäure bietet die analytische Auswertung der Diensynthese von O. Diels und K. Alder eine Bestimmungsmöglichkeit. Von den bisher untersuchten Harzsäuren reagiert allein die Lävopimarsäure bei Raumtemperatur mit Maleinsäureanhydrid und Chinonen²⁾. Durch titri-

¹⁾ W. Sandermann, Seifensieder-Ztg. — Der chem.-techn. Fabrikant, Nr. 22, S. 402 und Nr. 23, S. 421 [1937] (Bull. Inst. Pin Nr. 30, Juli 1937, 137).

²⁾ H. Wienhaus u. W. Sandermann, B. 69, 2202 [1936].

metrische Bestimmung des nicht in Reaktion getretenen Chinons (jodometrisch³⁾) oder Maleinsäureanhydrids (acidimetrisch⁴⁾)¹⁾ läßt sich die Lävopimarsäure quantitativ bestimmen.

Außer durch Titration kann man die Bestimmung auch auf optischem Wege durchführen.

Sei $([\alpha]_D)_A$ die Anfangsdrehung der Probe, $([\alpha]_D)_E$ die Enddrehung nach Zugabe von Dienreagens, C die zu bestimmende Verbindung, D das Dien-Addukt von C, ferner M_C das Molekulargewicht von C, M_D das des Adduktes D, so gilt die allgemeine Gleichung:

$$\% C = 100 \frac{([\alpha]_D)_E - ([\alpha]_D)_A}{([\alpha]_D)_C - \frac{M_D}{M_C} ([\alpha]_D)_D} \quad (2).$$

Voraussetzung für ihre Gültigkeit ist, daß das Dienreagens nur mit C reagiert und zu nur einem einheitlichen Produkt führt. Man wählt das Dienreagens so aus, daß die Differenz zwischen $([\alpha]_D)_C$ und $([\alpha]_D)_D$ möglichst groß ist.

Setzt man die für die Umsetzung von Lävopimarsäure mit Maleinsäureanhydrid geltenden Werte in Gleich. 2 ein, so erhält man:

$$\% \text{ Lävopimarsäure} = L = 100 \frac{([\alpha]_D)_E - ([\alpha]_D)_A}{280.4 - \frac{400}{302} \cdot (-25)} = L = 100 \frac{([\alpha]_D)_E - ([\alpha]_D)_A}{247.3} \quad (3).$$

In einigen kristallisierten Harzsäuren wurde der Gehalt an Lävopimarsäure sowohl optisch (nach Gleich. 3) als auch acidimetrisch bestimmt (Tafel 1).

Es ist leicht möglich, daß das Verhältnis der Harzsäuren im Balsam ein ganz anderes ist als in dem daraus erhaltenen Krystallisat, weshalb ich eine Reihe von Analysen so ausführte, daß alle Säuren des Balsams erfaßt wurden. Da die Lävopimarsäure durch Kohlensäure nicht isomerisiert wird, kann man so verfahren, daß man den Balsam neutralisiert, die Seifenlösung abtrennt und die daraus mit Kohlensäure abgeschiedenen Harzsäuren unmittelbar analysiert. Die Ergebnisse (Tafel 2) zeigen im Vergleich mit Tafel 1, daß das durch Krystallisation erhaltene Gemisch die Säuren annähernd in dem Verhältnis enthält, wie es im Balsam vorliegt.

Tafel 1.

Lävopimarsäuregehalt kristallisierter Harzsäuren.

Harzsäuren aus Balsam von:	$([\alpha]_D)_A$ in°	$([\alpha]_D)_E$ in°	L-Säuregehalt in %		Differenz beider Bestimmungen in %
			optisch	acidim.	
Pinus sylvestris (Schweden) .	-81	+19.8	40.8	48	15
Pinus sylvestris (Brandenburg)	-83	+15	39.6	47.8	17.2
Pinus sylvestris (nach Hessenland) ⁵⁾	-62	-62	0	0	

³⁾ Dissertat. W. Sandermann, Leipzig 1936, S. 70.

⁴⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltus, Fette u. Seifen 1936, 93.

⁵⁾ Wird nach Reizung der Wunde mit etwa 25-proz. Salzsäure gewonnen, vergl. M. Hessenland, Angew. Chem. 48, 636 [1935].

Tafel 2.
 Lävopimarsäuregehalt der gesamten Säuren des Balsams.

Harzsäuren aus Balsam von:	([\alpha] _D) _A in °	([\alpha] _D) _E in °	L-Säuregehalt in %		Differenz beider Bestimmungen in %
			optisch	acidim.	
<i>Pinus sylvestris</i> (Schweden) .	− 80.6	+ 20.0	40.7	47.2	13.8
<i>Pinus sylvestris</i> (Brandenburg)	− 84.5	+ 15.5	40.4	48.1	16
<i>Pinus sylvestris</i> (nach Hessenland) ⁶⁾	− 62	− 62	0	0	—
<i>Pinus maritima</i> I	− 63	+ 14.7	31.4	37.5	16.3
<i>Pinus maritima</i> II	− 66.7	+ 18.9	34.6	40.6	14.8
<i>Picea excelsa</i> (Schweden, Februar)	− 114	—	—	52.6	—
<i>Picea excelsa</i> (Schweden, Juni)	− 54	+ 21	30.3	35.8	15.4
<i>Pinus palustris</i>	− 56.1	+ 19	30.4	35	13.2
<i>Pinus caribaea</i>	− 38.9	+ 31	28.3	33.4	15.3

Auffallend ist die Abweichung der nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse voneinander. Die Anlagerung erfolgt also wohl nicht einheitlich. K. Hultsch⁶⁾ nimmt an, daß die Dienreaktion bei vielen Terpenen wahrscheinlich zu einem Gemisch von *endo*- und *exo*-Form des Adduktes führt, da er meistens zwei Verbindungen isolieren konnte. Im Falle der Lävopimarsäure konnte ich bisher kein zweites Addukt isolieren. Da jedoch die Abweichung von den Werten der titrimetrischen Bestimmung ziemlich konstant ist (Mittelwert 15.2%), ist die optische Methode als Schnellbestimmung durchaus geeignet. Dann muß allerdings Gleichung 3 einen Korrektionsfaktor erhalten:

$$\% \text{ Lävopimarsäure} = L = 118.8 \frac{([\alpha]_D)_E - ([\alpha]_D)_A}{247.3} \quad (4).$$

Die analysierten Balsame, selbst die derselben Conifere, enthalten sehr verschiedene Mengen an Lävopimarsäure. Vor allem sind die Ergebnisse bei *Picea excelsa* interessant. Man sieht deutlich, daß der Gehalt an Lävopimarsäure gegen den Sommer zu stark abnimmt. Daß Fichtenharz bedeutende Mengen dieser Säure enthalten kann, ergibt sich aus einigen Literaturangaben. Aus einem schwedischen Fichtenharz erhielten P. Klason und J. Köhler⁷⁾ eine Säure mit der Drehung $[\alpha]_D - 166^\circ$, L. Ruzicka und H. Schinz⁸⁾ aus solchem der Schweiz eine mit dem Wert $[\alpha]_D - 136^\circ$. J. Köhler⁹⁾ gelang es sogar, aus dem sog. Winterharz der Fichte fast reine Lävopimarsäure ($[\alpha]_D - 238^\circ$) zu isolieren. Aus Balsam von *Pinus sylvestris* konnte früher³⁾ eine Säure isoliert werden, die einen höheren Drehwert hatte (-112°) und auch mehr Lävopimarsäure enthielt (54.5%) als die in Tafel 1 und 2 aufgeführten Proben.

⁶⁾ Angew. Chem. 51, 417 [1938].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 73, 337 [1906].

⁸⁾ Helv. chim. Acta 6, 662 [1923].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 85, 534 [1912].

Zweifelloos wirkt die sommerliche Wärme isomerisierend auf die Lävopimarsäure ein. Da die Stammtemperatur im Tagesdurchschnitt nur wenig unter der der Luft liegt, wie ich selbst auch an einer Menge thermoelektrischer Messungen feststellen konnte, so werden im Sommer ziemlich hohe Temperaturen unter der Rinde auftreten können. Hohe Stammtemperatur allein wird jedoch kaum Isomerisierung verursachen, da man Balsam lange Zeit

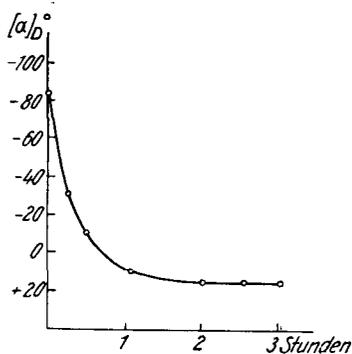


Abbildung 1. Drehungsänderung von ursprünglicher Harzsäure bei Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid.

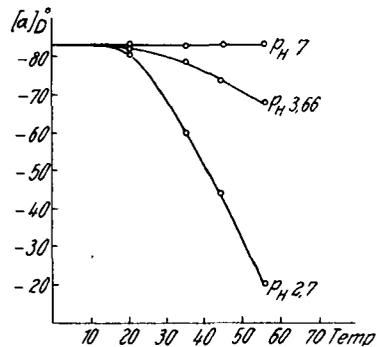


Abbildung 2. Drehwerte von ursprünglicher Harzsäure nach 1-stdg. Erwärmen bei verschiedenen Temperatur- und pH-Werten.

bei höherer Temperatur aufbewahren kann, ohne daß er sich merklich verändert. Die Wirkung der Wärme scheint in einer Beschleunigung der Säure-Isomerisierung zu liegen, wie aus den Kurven der Abbild. 2 hervorgeht.

Zusammenfassend kann man also wohl sagen, daß streng genommen nur Lävo- und Dextropimarsäuren „ursprüngliche Harzsäuren“ sind, wovon dann erstere sich durch die Pflanzenacidität unter dem fördernden Einfluß der Wärme mehr oder weniger isomerisiert. Es scheint, als ob diese teilweise Umlagerung bereits an der Harzbildungsstätte stattfindet, da der einmal abgeschiedene Balsam ziemlich beständig gegen Wärme ist.

J. Köhler¹⁰⁾ nahm an, daß die Harzsäuren sich erst beim Ausfließen des Balsams aus einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ bildeten. Ein ähnlicher Gedanke führte G. Dupont¹¹⁾ zur Aufstellung einer Theorie der Balsambildung. Als Muttersubstanz nahm auch er einen oder mehrere Aldehyde der Formel $C_{10}H_{16}O$ an. Mittels einer Diastase sollten daraus Terpene, durch Oxydation und Wasserabspaltung Harzsäuren entstehen. Die Gleichung: $3 C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15} + C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$ erklärte sehr gut das Mengenverhältnis von Öl (31%) und Harzsäuren (69%) bei einigen Balsamen. Für *Pinus maritima* Poir. schloß Dupont aus dem Gehalt von α - und β -Pinen, daß im Balsam vier isomere ursprüngliche Harzsäuren im Verhältnis 49:21:21:9 vorkommen müßten. In einer früher untersuchten Galipotprobe konnte ich nach der Chinonmethode etwa 50% Lävopimarsäure und nach Isomerisierung etwa 35% Dextropimarsäure nachweisen¹²⁾. Dieses Ergebnis spricht gegen

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 85, 523 [1912].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1650 [1924].

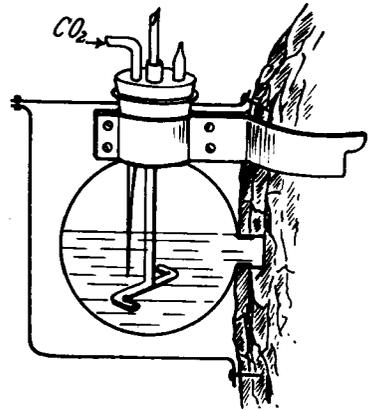
¹²⁾ Die Dextropimarsäureanalysen sollen später folgen, da die Arbeiten darüber noch nicht abgeschlossen sind.

die Theorie Duponts. Gegen sie spricht auch das Vorkommen solcher Balsame, die weit weniger als 69% Harzsäuren enthalten.

A. Tschirsch, der doch die Harzsäuren in den Harzgängen fertiggebildet annahm, rät neuerdings¹³⁾, daß man das frisch austretende Exkret untersuchen müsse, um zu sehen, ob die Harzsäuren „wirklich durch nachträgliches Verharzen der Terpene entstehen“.

Um die oft geäußerten Vermutungen über spätere Veränderungen des frisch austretenden Balsams nachzuprüfen, brachte ich den Balsam in einer besonderen Apparatur mit Propellerrührwerk (Abbild. 3) unter Ausschluß von Luft und Licht mit verschiedenen Reagenzien zusammen. Mit Aldehydreagenzien konnte kein Aldehyd abgefangen werden¹⁴⁾; Chinon und Maleinsäureanhydrid bildeten die Addukte der Lävopimarsäure, und Fermentgifte waren unwirksam. Ferner waren Säurezahl und Gehalt an Lävopimarsäure in flüssigen und schon krystallisierten Balsamen gleich. Es besteht also kein Zweifel, daß die Harzsäuren bereits fertiggebildet im ausfließenden Balsam vorliegen.

Eigenartig ist das physikalische Verhalten des Balsams. Beim Austritt ist er wasserhell und dünnflüssig, um nach einiger Zeit zu krystallisieren. Diese Erscheinung ist nicht mit chemischen Änderungen verbunden, denn Säurezahl und Lävopimarsäuregehalt bleiben konstant.



Abbild. 3.

Die Krystallisation kann verschiedene Ursachen haben. Eine große Rolle spielt die Verdunstung von Terpentinöl und die damit verbundene Konzentrierung der Harzsäuren. Beobachtungen im Winter und Sommer an frischen Tropfen zeigten, daß die Krystallisation stets im unteren Teil an der Grenzfläche Balsam-Luft einsetzt, dabei im Winter viel später als im Sommer.

Das Licht scheint keinen Einfluß auf die Krystallisation zu haben, denn in dunklen und hellen Gläsern aufgefangener Balsam krystallisierte gleich schnell. Von großer Bedeutung sind dagegen Grenzflächenkräfte. Systematische Versuche mit Gefäßwänden aus Agar-Agar, Stärke, Collodium, Gelatine, Gummi arabicum, Cellulose usw. zeigten, daß der Balsam selbst noch nach Wochen fast klar und flüssig sein kann oder nur geringe Mengen von Krystallen aufweist, während in gewöhnlichen Glasröhren schon nach 1—8 Stdn. Krystallisation eintritt.

In der Pflanze mit ihren idealen Bedingungen wird also den Wänden eine ausschlaggebende Rolle zukommen, den kolloidalen Zustand des Balsams zu erhalten.

In biogenetischer Hinsicht denkt sich O. Aschan¹⁵⁾ die Harzsäuren aus Isopren und Vinylacrylsäure durch Polymerisation entstanden. Spielte

¹³⁾ A. Tschirsch u. E. Stock, „Die Harze“, Bd. I, S. 306, B, Berlin 1933.

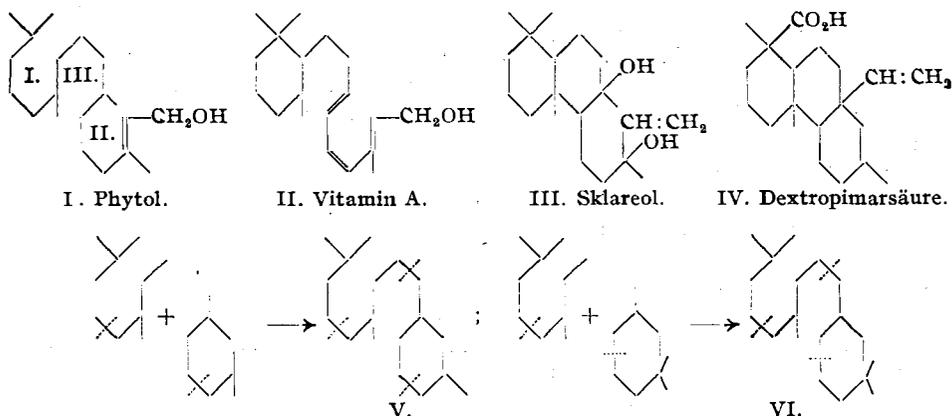
¹⁴⁾ H. Wienhaus gelangte schon früher unter Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid zu dem gleichen Ergebnis (Privatmitteilung).

¹⁵⁾ Det 17. Skandin. Naturforskaremötet, Göteborg, Juli 1923, Förhandlingar och föredrag, S. 70.

die Vinylacrylsäure in Terpensäuren wirklich diese Rolle, so müßte die Carboxylgruppe stets an der Verzweigungsstelle der Isopentankette sitzen. Dies ist auch oft der Fall (Harzsäuren, Teresantalsäure, Atlantolacton, Santonin, Oleanolsäure usw.), trifft jedoch nicht zu für die Geraniumsäuren und die Agathendisäure. Die Carboxylgruppe wird, was naheliegend ist, durch nachträgliche „Methyloxydation“ entstanden sein, wie sie nach R. Kuhn leicht im tierischen Organismus vor sich geht.

Einen Einblick in den möglichen biogenetischen Verlauf der Harzsäuresynthese gibt ein Vergleich mit anderen Terpenverbindungen. Sie haben fast alle eine regelmäßige Isopentankette. Verbindungen, bei denen das nicht der Fall ist, lassen sich vielfach in symmetrische Hälften zerlegen, die ihrerseits eine regelmäßige Kette haben (Carotinoide, Squalen, Camphoren), oder sind durch Umlagerung aus regelmäßig gebauten Substanzen entstanden (Sylvestren aus Caren)¹⁶. Um zu sehen, ob die unregelmäßig aufgebauten Harzsäuren sich von einer Substanz mit regelmäßigem Aufbau ableiten lassen, sollen sie mit anderen Diterpenverbindungen verglichen werden.

Man kann sich alle Diterpenverbindungen durch Aneinanderlagerung von zwei aliphatischen Terpenketten entstanden denken, wonach dann entweder der Ringschluß unterbleiben kann (Phytol), oder einmal (Vitamin A), zweimal (Skclareol, Manoylalkohol, Agathendisäure) oder gar dreimal (Coniferenharzsäuren) stattfindet. Die Anlagerung kann entweder so geschehen, daß das regelmäßig gebaute Skelett V entsteht (beim Phytol, Vitamin A, Sklarcol, Manoylalkohol, Agathendisäure usw.) oder das unregelmäßige (aber in seinen Hälfte regelmäßig gebaute) Skelett VI (Coniferenharzsäuren).

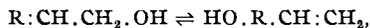


Es ist denkbar, daß die Lävopimarsäure und Dextropimarsäure, die ja bis auf Ring II übereinstimmen, sich von einer gemeinsamen Muttersubstanz mit dem Skelett VI ableiten lassen, die durch enzymatische Wasserabspaltung aus Geraniol entstanden sein kann. Vom Geraniol bzw. den isomeren Alkoholen Nerol und Linalool kann man durch Ringschluß leicht zu den cyclischen Terpenen gelangen. Eine Stütze dieser Annahme ist

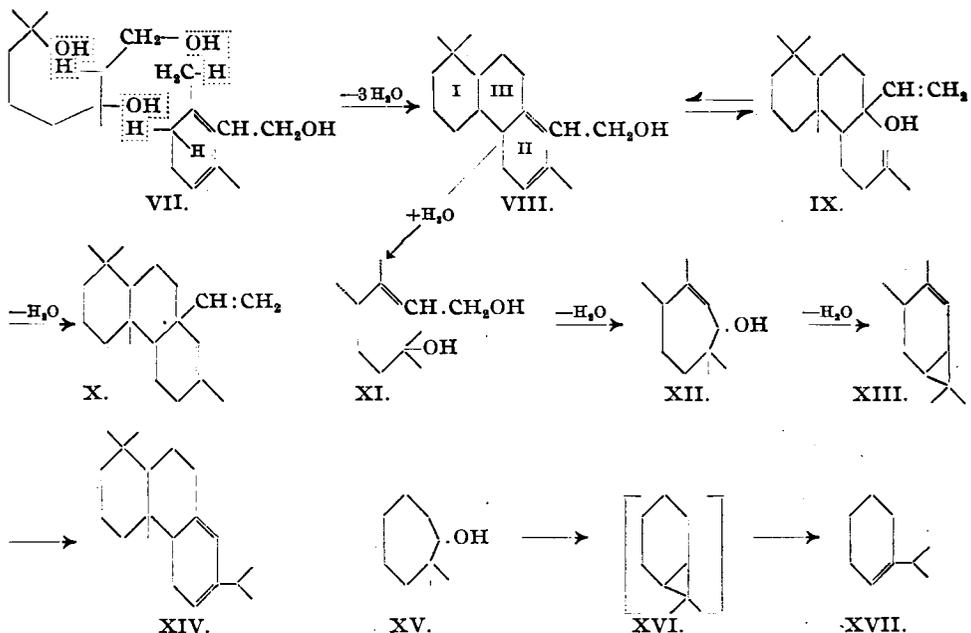
¹⁶ Die bisher als unregelmäßig gebaut angenommenen Terpenverbindungen (Caryophyllen, Triterpene) sind in ihrem Aufbau noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt.

auch das Vorkommen von Geraniol, Nerol und Linalool in einigen Coniferen (*Pseudotsuga Douglasii*, *Pinus Jeffreyi*, *Pinus Thunbergii* Parl.).

Der Ringschluß von Skelett VI wird sich in der Pflanze leicht durch enzymatische Hydratisierung und darauf folgende Dehydratisierung verwirklichen lassen. Formel VII erklärt kurz die wohl in mehreren Stufen verlaufende Schließung der Ringe I und III. Ring II sei zunächst geöffnet angenommen (VIII) wie im Sklareol, Manoylalkohol und der Agathendisäure. Die Isomerieverhältnisse in diesem noch offenen Ringe müssen derart sein, daß der Ringschluß nach zwei Richtungen erfolgen und so zu den stark voneinander abweichenden Skeletten der Dextropimar- und Lävopimarsäure führen kann. Für die Verbindung VIII wird das Isomerisationsschema von Ch. Prévost¹⁷⁾ gelten,



das schon früher durch die Untersuchungen von J. Bertram und E. Gilde-meister¹⁸⁾ am Linalool, von O. Zeitschel¹⁹⁾ am Nerol und neuerdings von A. Striegler²⁰⁾ am Androl sichergestellt wurde. Neben der Form VIII kann also auch IX vorhanden sein. Beide Isomere können außer in der Terpinolen- und Limonenform noch hydratisiert vorkommen. Aus der Menge möglicher Formen seien nur die angeführt, die zur Ableitung der Endformeln



notwendig sind (VIII, IX, XI). Durch Ringschluß kann IX leicht in Dextropimarsäure X übergehen, während der Weg von VIII zur Lävopimarsäure nur über Zwischenstufen möglich ist. Einen Hinweis über den möglichen

¹⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 132 [1927]; **187**, 1052 [1928].

¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 192 [1894]; vergl. K. Stephan, ebenda **60**, 252 [1899].

¹⁹⁾ B. **39**, 1781 [1906].

²⁰⁾ Dissertat. Leipzig 1936.

Verlauf gibt die Überführung von 2.2-Dimethyl-cycloheptanol-(1) (XV) in Isopropyl-cyclohexen (XVII) durch H. Meerwein und J. Schäfer²¹⁾. Durch Hydratisierung und anschließende Dehydratisierung könnte VIII in das Cycloheptenol XII übergehen, das sich dann über die instabile Caranverbindung XIII in die Lävopimarsäure (XIV) umwandelt. Die Annahme einer Cycloheptenverbindung als Zwischenstufe ist nicht ungewöhnlich, denn auch für die zu Azulen dehydrierbaren Sesquiterpene und das Caryophyllen hat man neuerdings einen Siebenring in Erwägung gezogen.

Für die Biogenese der Harzsäuren sind also drei Punkte von Bedeutung: die „Methyl-Oxydation“, die Aufeinanderfolge von Hydratisierung und Dehydratisierung und schließlich die Vinylcarbinol-Isomerie. Das Mengenverhältnis von Dextropimarsäure zu den Säuren vom Abietinsäuretyp wird bestimmt sein durch die Lage des Gleichgewichtes VIII \rightleftharpoons IX.

Beschreibung der Versuche.

Quantitative Bestimmung der Lävopimarsäure in Balsamen und krystallisierten Harzsäuregemischen.

Optische Methode: Zur Bestimmung der Anfangsdrehung werden 2.5 g Harzsäure in Äther gelöst. Die Lösung wird auf 50 ccm aufgefüllt und der Drehwert bestimmt. In einem anderen Versuch löst man 2.5 g Harzsäure in etwa 25 ccm Äther, gibt 1 g feingepulvertes Maleinsäureanhydrid hinzu, das man durch Schütteln in Lösung bringt, füllt nach 3 Stdn. auf 50 ccm auf und liest den Drehwert ab. Durch Einsetzen der Werte in Gleich. 3 erhält man das Ergebnis (Tafel 1).

5—10 g Balsam werden in wenig Methanol gelöst, mit $n/2$ -alkohol. Kalilauge neutralisiert und nach dem Verdünnen mit etwa 200 ccm Wasser 3-mal mit Äther ausgeschüttelt. Durch die Harzseifenlösung leitet man darauf solange einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedenen Harzsäuren nimmt man in etwa 50 ccm Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und bestimmt mit je 10 ccm Lösung die Säurezahl, die spezif. Drehung (nach Auffüllen auf 25 ccm) und nach Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid die Enddrehung. Die Berechnung geschieht wie oben.

Acidimetrische Methode: 2 g Harzsäure werden zusammen mit 0.8 g Maleinsäureanhydrid (reinst) in 30 ccm reinem Aceton gelöst und nach 3-stdg. Stehenlassen in 300 ccm Wasser gegossen. Von der Fällung wird abfiltriert, die weißen Krümel in 50 ccm Äther gelöst und solange im 100-ccm-Scheidetrichter mit neutraler konz. Kochsalzlösung ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral sind (etwa 3-mal). Die ätherische Lösung titriert man dann mit $n/2$ -alkohol. Kalilauge gegen Phenolphthalein.

Bei den aus Balsamen gewonnenen ätherischen Harzsäurelösungen setzt man zu einer abgemessenen Menge 1 g Maleinsäureanhydrid, dampft nach 3 Stdn. den Äther ab, löst in wenig Aceton und verfäht wie bei den krystallisierten Harzsäuren. Von einer gleichen Flüssigkeitsmenge bestimmt man die Säurezahl.

Verbraucht eine gewisse Menge Harzsäure allein a ccm $n/2$ -Kalilauge, nach der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid aber b ccm $n/2$ -Kalilauge, so ergibt sich:

$$\% \text{ Lävopimarsäure} = L = 100 \times \frac{b-a}{a}$$

Alle Analysenergebnisse sind in den Tafeln 1 und 2 zusammengestellt.

Es sei noch kurz die Herkunft der untersuchten Balsame erwähnt: Die schwedischen Proben von *Pinus sylvestris* und *Picea excelsa* wurden von mir in der Nähe Stockholms gesammelt. Die Probe „*Pinus sylvestris* (Brandenburg)“ stammt aus Eberswalde (durch Hrn. Forstmeister H. I. Loycke vom Harzamt der Forstlichen Hoch-

²¹⁾ Journ. prakt. Chem. 104, 289 [1922].

schule in Eberswalde), die von „*Pinus sylvestris* (nach Hessenland)“ von Königsberg (durch Hrn. Prof. Dr. M. Hessenland). Die Balsame von *Pinus maritima* überließ mir Hr. Prof. Dr. G. Brus, Bordeaux, und die von *Pinus palustris* sowie von *Pinus caribaea* Hr. Prof. Dr. H. Wienhaus, Tharandt.

Auch an dieser Stelle danke ich allen genannten Herren für die Unterstützung.

Einfluß der Temperatur auf die Säure-Isomerisierung.

Nach den Angaben von F. M. Cray und G. M. Westrip²²⁾ wurden Pufferlösungen mit den p_H -Werten 3.66 und 2.7 in verd. Aceton (10% Wasser) hergestellt. Dann wurden 5 g Harzsäure darin gelöst, mit derselben Pufferlösung auf 100 ccm aufgefüllt und genau 1 Stde. im Thermostaten am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Drehung bestimmt. Dieser Versuch wurde mit Lösungsmitteln vom p_H 2.7, p_H 3.66 und p_H etwa 7 (reines Aceton) sowie mit Kiefernharzsäure von $[\alpha]_D$: -83° bei verschiedenen Badtemperaturen durchgeführt, wobei folgende Tafel erhalten wurde:

p_H	nach 1-stdg. Erhitzen bei			
	20°	35°	45°	56°
7	-83°	-83°	-83°	-82.7°
3.66	-82.5°	-79°	-73°	-68°
2.7	-81°	-60°	-44°	-20°

(Siehe Kurven der Abbild. 2.)

Untersuchung des frisch austretenden Balsams.

Für diese Versuche wurde eine Anordnung benutzt, wie sie Abbild. 3 zeigt. Der Rührer wurde durch einen Propeller angetrieben. Damit dieser nicht in den Windschatten des Baumes kam, wurde der Glaskolben an einer Baumkrümmung montiert. Der Kolben faßte 100 ccm und hatte einen seitlichen Einsatz von 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge. Durch einen Hohlmeißel wurde ein 2—2.5 cm tiefes Loch in die etwas von Borke befreite Rinde geschlagen und der Kolbenansatz durch Drehen eingeführt. Das Gefäß wurde durch eine starke eiserne Zwinge am Stamm befestigt und mit durchlöchertem Blechschutz umgeben, der mit feuchten Sägespänen gefüllt war. Es wurde stets soviel Reagenslösung zugegeben, daß das Bohrloch gefüllt war. Die Apparatur wurde durch einen Kohlendioxidstrom frei von Luft gehalten. Am Schluß des Versuches wurde der Kolben mit einer Pipette entleert.

Prüfung mit Ketonreagenzien: 0.3 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin und 0.3 ccm konz. Schwefelsäure wurden zusammen mit 60 ccm Äthylalkohol in die Apparatur gebracht. Nach 24 Stdn. wurde der Inhalt mit der Pipette entfernt und zum Eindunsten fortgestellt. Es schieden sich nur Schmierer aus, aus denen durch Petroläther die Harzbestandteile herausgelöst wurden. Der Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert und schmolz dann für sich und im Gemisch mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin bei 196° . Die im Petroläther gelösten Anteile wurden durch 1-n. Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt. Der saure Teil enthielt außer mitgeschlepptem Reagens nur Harzsäure, die nach Kochen mit 2 Tropfen Salzsäure in alkohol. Lösung in Sylbinsäure übergang. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 165° und hatte den Drehwert $[\alpha]_D$: -79° .

3 g Semicarbazid-hydrochlorid und 3 g Natriumacetat wurden in wenig Wasser gelöst und zusammen mit 50 ccm Äthylalkohol in den Kolben gefüllt. Nach 3 Tagen wurde der Inhalt im Vak. eingedampft. Es schieden sich nur Schmierer aus, die durch Lauge in neutrale und saure Anteile getrennt wurden. Der saure Teil schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei etwa 140° und hatte den Drehwert $[\alpha]_D$: -81° .

²²⁾ Trans. Faraday Soc. **21**, 1 [1925].

Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid: Der ausfließende Balsam wurde mit 4 g Maleinsäureanhydrid in 60 ccm Aceton in Reaktion gebracht. Es trat starke Gelbfärbung ein. Nach 24 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Bei der Neutralisation mit $n/2$ -alkohol. Kalilauge fiel ein schwerlösliches Kaliumsalz aus. Die daraus mit Salzsäure abgeschiedene und aus Methanol umkrystallisierte Säure schmolz unscharf bei 165°, schäumte dann auf, erstarrte wieder gegen 200°, um nun bei 226° zu schmelzen. Ein in größerer Menge durch Erhitzen dargestelltes Produkt schmolz im Gemisch mit dem Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Harzsäure ebenfalls bei 226°. Die Verbindung vom Schmp. 165° war also der saure Methylester des Adduktes und, war unter Abspaltung von Methylalkohol wieder in das Addukt übergegangen.

Versuch mit Fermentgiften: Der Balsam wurde in Alkohol aufgefangen, der einmal Sublimat, ein anderes Mal Formaldehyd enthielt. In beiden Fällen wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand in saure und neutrale Anteile getrennt. Der saure Teil machte etwa 70% aus.

Versuche über die Krystallisation des Balsams: In ein 3 cm tiefes Bohrloch wurde ein kleines dickwandiges Reagensglas aus gewöhnlichem Glas von 1 cm Durchmesser eingeführt. Der ausfließende Balsam war wasserhell und dünnflüssig. In den meisten Fällen krystallisierte er in den ersten 8 Stdn. Je nach Witterung wurden in 24 Stdn. 3 bis 12 ccm Balsam erhalten. Die Analyse des flüssigen Balsams ergab 69% Harzsäuren, davon 47.2% Lävopimarsäure, die des schon krystallisierten Balsams 69% Harzsäuren und 47.5% Lävopimarsäure.

Balsam, der gleichzeitig in einem durchsichtigen, einem braunen und einem mit schwarzem Papier umklebten Glase aufgefangen wurde, war in allen Fällen nach 24 Stdn. krystallisiert.

Eine Capillare von 3 m Länge und etwa 1 mm Durchmesser, die am Ende in ein starkes Rohrstück überging, wurde mittels eines Korkstücks im Bohrloch befestigt. Nach 2 Stdn. war sie mit Balsam gefüllt, der nach 24 Stdn. eine Menge von Krystallen enthielt. Dasselbe Ergebnis hatte ein Versuch mit einem frischen Grashalm und einem frischen Stengel von Löwenzahn. Von drei Proben, die in 20 cm langen und 0.3 cm weiten Nudeln aufgefangen wurden (die dann durch Korken verschlossen wurden), war eine bereits nach 36 Stdn. krystallisiert, eine andere jedoch wies erst nach 2 Wochen eine dünne Krystallschicht auf. Bei einem gleichen Versuch mit einem trocknen Strohalm war der Inhalt noch nach 3 Wochen dünnflüssig und fast ohne Krystalle.

In einem anderen Versuch wurden am Stamm eine Anzahl Gläser von 0.5 cm Durchmesser angebracht, die, am unteren Ende mit einem Korken verschlossen und innen mit einer Schicht verschiedener Stoffe ausgekleidet waren (Agar-Agar, Gelatine, Paraffin, Stärkekleister, Collodium, Gummi arabicum). Nach dem Füllen mit Balsam wurden alle Gläser am Stamm belassen. Bei Gummi arabicum, Stärkekleister und Collodium (in einem Falle auch bei Paraffin) war in 2 Wochen teilweise Krystallisation eingetreten. Am Glas mit Gelatine und vor allem dem mit Agar-Agar war selbst nach 2 Monaten keine nennenswerte Krystallisation zu beobachten. Dasselbe war der Fall bei einer Probe, die in einem Rohr aus Jenenser Glas aufgefangen wurde.

Hrn. Dr. O. Arrhenius und Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus danke ich auch an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft.