

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Nachdem auf Anregung des Herrn Prof. Benedikt im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule das Verhalten der Harze bei den quantitativen Reactionen zuerst von v. Schmidt und Erban¹ studirt, und deren Angaben sodann von mir durch die Bestimmung des Methoxylgehaltes² ergänzt worden waren, konnte auf Grund der erhaltenen Daten an eine eingehendere wissenschaftliche Untersuchung jener Harze gegangen werden, welche bei diesen Reactionen besonders auffallende Zahlen ergaben.

Ich habe auf Wunsch des Herrn Prof. Benedikt zunächst das Studium der Überwallungsharze der einheimischen Coniferen übernommen, welches desshalb interessante Resultate zu liefern versprach, weil ich in einem derselben, dem Überwallungsharze der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) einen auffallend hohen Methoxylgehalt entdeckt hatte, während andere Coniferenharze, z. B. Colophonium, das Scherrharz, die Harze von *Pinus Taeda* und *Pinus halepensis* kein Methoxyl enthalten.

Über Veranlassung des Herrn Prof. J. Wiesner wurden zwei Überwallungsharze von Herrn Dr. F. Krasser, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der hiesigen Universität,

¹ Monatshefte für Chemie, VII, 655.

² Ebenda, XI, 84.

einer näheren Untersuchung unterzogen, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgedrückt werde. Dr. F. Krasser schreibt diesbezüglich:

„Bei der naturhistorischen Charakterisirung der beiden Harzproben ergab sich, dass das eine sich als typisches Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) erwies, das andere als Überwallungsharz der Fichte (*Picea vulgaris* Link) anzusehen sei. Das Überwallungsharz der Schwarzföhre wurde schon 1869 von Wiesner entdeckt und in einem seiner für die technische Waarenkunde grundlegenden Werke¹ beschrieben. Behufs Vergleichung mit dem erst zu charakterisirenden Überwallungsharz der Fichte erlaube ich mir diese Beschreibung, in einigen Punkten ergänzt, wiederzugeben, daran soll sich die naturhistorische Charakteristik des Überwallungsharzes der Fichte anschliessen.

a) Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.²

Die vorliegenden Stückchen haben die Gestalt kleiner Rollkieselsteine, im Durchmesser meist 1—2 cm. Die Oberfläche ist durch Verwitterung matt geworden. Die Bruchflächen frisch aufgebrochener Stücke sind von gelblicher Farbe und werden an der Atmosphäre roth mit einem Stich ins Violette. Das gepulverte Überwallungsharz wird schon nach einigen Stunden pfrsiehblüth-roth. Das Überwallungsharz repräsentirt sich als dichte homogene Masse, welche von kleinen bis stecknadelkopfgrossen, zusammenhanglosen Hohlräumen durchsetzt ist. In die amorphe Grundsubstanz sind zahlreiche doppelbrechende Krystalle eingelagert. Reichlich sind schief rhombische Tafeln vorhanden, welche namentlich nach kurzer Einwirkung von Terpentinöl oder absolutem Alkohol deutlich hervortreten. Die ausserdem in der Grundmasse vorhandenen ausserordentlich zahlreichen kleinen, wetzsteinförmigen Krystalle treten vornehmlich zwischen gekreuzten Nicols deutlich in Erscheinung, wobei sie in verschiedenen Farben

¹ Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“. Erlangen 1869, 114 und „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“, Leipzig 1873, 100.

² Die mitgetheilte Beschreibung fusst auf der von Wiesner l. c. gegebenen.

aufleuchten. An den Kanten sind die Harzsplitter durchscheinend, der Bruch ist flach muschelrig, der Glanz als Fettglanz, bernsteinartig zu bezeichnen. Die Dichte ist grösser als die des Wassers und geringer als die der concentrirten Schwefelsäure. Tenacität: spröde bis milde. Strich: weiss. Der Geruch ist angenehm und erinnert an die Zimmtsäure führenden Harze. Sehr deutlich tritt der aromatische Geruch beim gepulverten Harz auf, welches übrigens auch einen an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt. Geschmack milde, aromatisch, nicht bitter. Organische Einschlüsse fanden sich nicht vor.

b) Das Überwallungsharz der Fichte.

Knollenförmige, unregelmässig gestaltete Stückchen verschiedener Grösse, 1—3 *cm* im Durchmesser, mit höckeriger, durch Verwitterung matter Oberfläche.

Die frischen Bruchflächen sind bei den festesten Stückchen gelblich und weiss gesprenkelt und werden an der Atmosphäre — wie beim Überwallungsharz der Schwarzkiefer — roth mit einem Stich ins Violette. Bei den meisten Stückchen erscheint jedoch die Bruchfläche marmorirt, der conglomeratartigen Structur des Harzes entsprechend, welches sichtlich aus weissen, gelben bis braunen Massen zusammengesetzt ist. Das gepulverte Harz wird auch nach Tagen nicht pfirsichblüthroth, sondern licht zimmtbraun. Die dichtesten Stücke sind der Structur nach homogen, hie und da von sehr kleinen zusammenhanglosen Hohlräumen durchsetzt, während andere Stücke fast körnige Structur aufweisen. Homogene und körnige Structur sind oft an einem Stücke in seinen verschiedenen Partien zu beobachten. In die amorphe Grundmasse sind theils tafelförmige, theils kleine wetzsteinförmige Krystalle eingelagert. Sie sind zahlreich in den dichten homogenen Partien, treten fast gänzlich zurück in denjenigen, wo das Harz in Folge reichlichen Gehaltes an ätherischem Öle geschmeidig ist. Harzbruchstücke sind an den Kanten durchscheinend. Frische Bruchflächen besitzen Fettglanz. Der Bruch ist als flach muschelrig bis erdig zu bezeichnen. Dichte grösser als die des Wassers, geringer als die der concentrirten Schwefelsäure. Tenacität: milde bis geschmeidig. Strich: weiss. Geruch lohartig, erinnert weder an Zimmtsäure, noch an Buttersäure;

namentlich am Harzpulver gut wahrzunehmen. Geschmack milde, etwas aromatisch, häufig ingwerartig, nicht bitter.

Organische Einschlüsse. Einzelne von den Harzstücken waren mit Rindenfragmenten im Zusammenhange. Die Art und Weise des Zusammenhanges liess das fragliche Harz als Überwallungsharz erkennen. Die anatomische Untersuchung der erwähnten Rindenfragmente lehrte, dass dieselben von *Picea vulgaris* Link herkommen. Diese Entscheidung wurde dadurch erleichtert, dass als Stammpflanze des Harzes nur Taune, Lärche, Föhre und Fichte in Betracht kamen. Die anatomische Untersuchung der Rinden von Tanne, Lärche und Fichte wurde bekanntlich schon v. Höhnel (1880)¹ dargelegt, während Möller² auch die Föhre aufgenommen hat. Da das zu bestimmende Rindenfragment in der secundären Rinde Steinzellen besass, bei *Pinus* aber die secundäre Rinde gar keine sklerotischen Elemente enthält,³ so konnte die Identificirung der fraglichen Rinde unter Berücksichtigung der Angaben v. Höhnel's nicht schwer fallen; sie war dann schon an dem gänzlichen Fehlen von Spicularzellen als Fichtenrinde zu erkennen.“

Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.

Eine grössere Menge des Überwallungsharzes der Schwarzföhre verdanke ich der Güte des Herrn C. Mitterer, Besitzer einer Mühle und Harzsiederei in Weissenbach an der Triesting. Ich erlaube mir hier an dieser Stelle, Herrn Mitterer für die Besorgung dieses nicht leicht zu beschaffenden Harzes meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Schmelzpunkt des Überwallungsharzes liegt bei circa 100°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Eisessig, Amylalkohol, Aceton, theilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, fast nicht in Petroleumäther.

Um den Einfluss des Lichtes und der Luft auf das Harz zu ermitteln, wurde es im Dunkeln gepulvert, worauf nach kurzer Zeit intensive Rothfärbung eintrat. Lässt man das gelbe Harz in die Barometerleere aufsteigen, so ist nicht die geringste Roth-

¹ Die Gerberinden. Berlin 1880, S. 41 und 42.

² Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

³ Möller, l. c. S. 426.

färbung zu bemerken, selbst wenn das Harz lange dort bleibt. Setzt man das rothe Harz längere Zeit dem Einflusse der Luft aus, so geht die rothe Farbe in eine lichtbräunliche über.

Bei der Destillation des Harzes im Vacuum geht eine bräunlich gefärbte, dickflüssige Masse über, welche noch nicht näher untersucht worden ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Harzes mit einer Bleizuckerlösung, so erhält man einen sehr reichlichen gelben Niederschlag. Das Harz gibt eine sehr intensive Phloroglucinreaction.

Die Säure- und Jodzahl des Harzes wurde nach der Methode von Schmidt und Erban¹ bestimmt. Die Köttstorfer'sche Zahl konnte nicht bestimmt werden, da die alkalische Lösung des Harzes so dunkel gefärbt war, dass an ein Titiren nicht gedacht werden konnte.

Säurezahl	Jodzahl
116·6	51·9.

Die Methylzahlen wurden mit dem Methoxylbestimmungsapparat von Benedikt und Grüssner vorgenommen.

Methylzahlen.

Harz von Prof. Höhnel	Harz von Weissenbach
49·6	54·8
50·9	54·1.

Ein Vorversuch ergab die Beobachtung, dass, wenn man das Harz längere Zeit mit Wasser kocht, die Lösung vom geschmolzenen Harze abfiltrirt und mit Äther ausschüttelt, bei dessen Verdunsten eine ziemlich reichliche Menge eines krystallinischen Rückstandes bleibt.

Zur Darstellung einer grösseren Menge dieses Rückstandes wurden circa 3 *kg* des Harzes aufgearbeitet. Es erwies sich als vorthellhafter, das Harz zuerst in Alkohol aufzulösen und diesen dann durch Einleiten von Wasserdampf zu entfernen, als das Auskochen mit Wasser direct vorzunehmen. Die obige Quantität

¹ Monatshefte für Chemie, VII, 655.

Harz wurde mit etwa 9 l 70⁰/₀igen Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen, wobei der grösste Theil des Harzes in Lösung ging. In der abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit wurde nun in mehreren Partien der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Das Harz schied sich bei dieser Operation am Boden des Gefässes als geschmolzene Masse ab. Die über dem Harze befindliche wässrige Lösung *A* wurde abfiltrirt und einige Zeit stehen gelassen, wobei sich aus ihr eine grössere Menge eines harzartigen Körpers ausschied, welcher anfangs weich, später zu einer von zahlreichen Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Auf die Untersuchung dieser Masse wurde vorderhand nur insoweit eingegangen, als die Methylzahl bestimmt wurde, und zwar betrug dieselbe 60·4, war also grösser als die des ursprünglichen Harzes.

Aufarbeitung von *A*.

Aus der wässrigen Lösung schieden sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von krystallinischen, weissen Krusten ab. Dieselben wurden anfangs abfiltrirt, im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich jedoch, dass dies nicht nothwendig ist, dass es vielmehr genügt, die Flüssigkeit sammt den Krusten dreimal mit Äther auszuschütteln. Beim Abdestilliren desselben hinterblieb im Destillationskolben eine reichliche Menge eines schön krystallisirten, gelblich gefärbten Rückstandes. Dieser Rückstand wurde in 95⁰/₀ igem Alkohol gelöst; die concentrirte Lösung erstarrte sehr bald zu einem krystallinischen Brei, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. Diese Operation mehreremale vorgenommen, lieferte eine gelblich-weiße Masse, welche nun mit heissem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt wurde. Es schieden sich aus der wässrigen Lösung sehr schöne, gelbe Krystalle aus, welche bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

Die alkoholischen Mutterlauge *B* wurden zur späteren Untersuchung aufbewahrt.

Die auf die beschriebene Art gewonnene Verbindung ist eine Säure, welche kohlen saure Salze mit Leichtigkeit zersetzt, eine gelbliche Farbe hat, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther, fast unlöslich in Chloroform ist. Die wässrige Lösung

gibt mit Eisenchlorid eine intensive grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird. Bromwasser bewirkt in der Lösung zuerst eine dunkelbraune Färbung, dann einen braunen Niederschlag. Die wässrige Lösung reducirt eine Lösung von Silbernitrat. Essigsäures Blei gibt einen citronengelben Niederschlag. Alle diese aufgezählten Eigenschaften hat die Substanz mit der Kaffeesäure gemein.

Die Substanz der Elementaranalyse unterworfen, lieferte aber zu viel Kohlenstoff, so dass die Vermuthung nahe lag, dass dieselbe trotz des constanten Schmelzpunktes noch nicht ganz rein sei. Auch gab die Substanz eine kleine Methylzahl.

Die weitere Reinigung der Substanz wurde in der Weise vorgenommen, dass sie mehreremale mit Chloroform ausgekocht wurde. Das Chloroform löste eine geringe Menge eines Körpers *C*, welcher später beschrieben werden wird. Am vortheilhaftesten schien es, die Substanz *C* im Extractionsapparate mit Chloroform zu lösen. Der so gereinigte Körper wurde neuerdings mit Wasser umkrystallisirt und gab dann keine Methylzahl mehr. Der Schmelzpunkt ist bei 195°.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

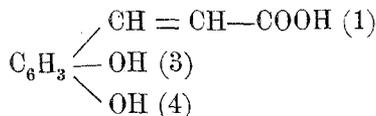
- I. 0·3369 g Substanz gaben 0·7481 g Kohlensäure und 0·1356 g Wasser.
- II. 0·359 g Substanz gaben 0·795 g Kohlensäure und 0·146 g Wasser.
- III. 0·3788 g Substanz gaben 0·8342 g Kohlensäure und 0·1454 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$
C	60·55	60·38	60·00	60·00
H	4·47	4·51	4·26	4·44.

Die Resultate der Verbrennungen stimmen gut zu der Formel der Kaffeesäure. Die früher angeführten Eigenschaften der aus dem Harz dargestellten krystallisirten Säure, sowie die Eigenschaften der noch später folgenden Derivate derselben liefern

den Beweis, dass die dargestellte Substanz nichts anderes als Kaffeesäure



ist.

Sie wurde zuerst von Hlasiwetz¹ aus der Kaffeegerbsäure, später dann von Tiemann und Nagai² aus dem Protocatechualdehyd dargestellt. Hofmann³ fand die Kaffeesäure im Schierling.

Es findet sich in der Literatur keine Angabe, dass Kaffeesäure in einem Harze gefunden worden wäre.

Die von mir aus dem Überwallungsharz dargestellte Kaffeesäure wurde mit der in der Präparatensammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz dargestellten verglichen und zeigte sich mit dieser in allen Punkten identisch. Nur in Bezug auf den Wassergehalt ergab sich eine kleine Differenz. Hlasiwetz gibt an, dass die Kaffeesäure ein halbes Molekül Wasser enthalte, während ich bei der aus dem Harze dargestellten Säure entweder gar kein Wasser oder so viel fand, dass die Menge so ziemlich auf ein Molekül stimmte.

Es zeigte sich beim Umkrystallisieren aus Wasser, dass aus concentrirten heißen Lösungen die Säure wasserfrei krystallisiert, aus verdünnten wasserhaltig.

Aus verdünnten Lösungen erhaltene Krystalle gaben bei der Wasserbestimmung:

- I. 0·4142 g Substanz verloren bei 120° 0·0354 g Wasser.
 II. 0·3928 g Substanz verloren bei 120° 0·0338 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	8·54	8·60	9·09.

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 142, 221.

² Berliner Berichte, 11, 657.

³ Ebenda, 17, 1922.

Es wurden behufs weiterer Feststellung der Identität beider Verbindungen noch zwei Derivate derselben dargestellt.

Darstellung des Acetylproductes.

Zur Darstellung desselben wurde die Substanz mit der vierfachen Menge von Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und nach beendeter Einwirkung in Wasser gegossen. Es löste sich alles in demselben auf und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Brei, der abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und dann mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Man erhält so das Acetylproduct in feinen, weissen Nadeln, die bei 189° schmelzen.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Eisenchlorid gibt mit der Lösung dieser Verbindung keine grüne Färbung mehr.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

- I. $0\cdot327\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot713\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1336\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot3926\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot8564\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1615\text{ g}$ Wasser.
 III. $0\cdot2756\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot6016\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1129\text{ g}$ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\text{C}_9\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$
C	59·44	59·49	59·50	59·09
H	4·52	4·55	4·54	4·54.

Tiemann und Nagai¹ stellten zuerst die Diacetylkafeesäure dar; sie geben den Schmelzpunkt zu $190\text{--}191^{\circ}$ an. Die Eigenschaften der von mir dargestellten Diacetkafeesäure stimmen vollständig mit den Angaben der oben genannten Forscher.

¹ Berliner Berichte, 11, 656.

Einwirkung von Natriumamalgam.

5 g der Säure wurden in einem Kolben mit einer angemessenen Menge von Wasser und Natriumamalgam am Rückflusskühler durch eine Stunde gekocht. Die Lösung wurde sodann in der Weise neutralisirt, dass die Schwefelsäure durch das Kühlrohr des Kühlers in die Lösung gegossen wurde, da die alkalische Lösung der Hydrokaffeesäure für Luftzutritt ausserordentlich empfindlich ist. Die so abgesättigte Flüssigkeit wurde nun mehreremale mit Äther ausgeschüttelt, auf welche Weise man einen syrupösen Rückstand erhielt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wurden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser lösten.

Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; die alkalische Lösung des Hydroproductes ist schwach röthlich gefärbt. Die Säure schmilzt bei 139°.

Dieses Hydroproduct zeigt sich mit der in der Sammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz¹ dargestellten Hydrokaffeesäure vollständig identisch. Der Schmelzpunkt der Hydrokaffeesäure von Hlasiwetz ist zwar nicht in der Literatur angegeben, er wurde von mir bestimmt und ist ebenfalls bei 139°.

Trotz dieser Übereinstimmung sind die Resultate der Analyse bezüglich des Kohlenstoffes zu hohe.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nachstehende Werthe:

I. 0.2417 g Substanz gaben 0.5364 g Kohlensäure und 0.1218 g Wasser.

II. 0.2884 g Substanz gaben 0.6399 g Kohlensäure und 0.143 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\frac{C_9H_{10}O_4}{}$
C.	60.40	60.50	59.30
H	5.58	5.51	5.50.

Herr Dr. J. Hockauf, Assistent am mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf an der hiesigen Universität, hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der von mir dargestellten Hydro-

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 142, 354.

kaffeesäure zu messen und den kristallographischen Vergleich mit der Hydrokaffeesäure von Hlasiwetz durchzuführen. Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Dr. Hockauf für seine freundliche Bemühung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Derselbe theilt mir Folgendes mit:

„Sechsseitige Krystalle nach $c = (001)$ tafelförmig entwickelt. Beobachtete Formen $c = (001)$, $a = (100)$, $p = (111)$. Die Basisfläche muldenförmig vertieft, die Pyramidenflächen facettirt, Kanten verkrümmt. Gute Signale nur an

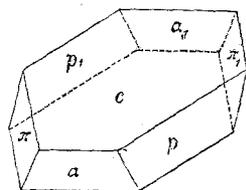


Fig. 1.

einer Pinakoid- und an einzelnen Pyramidenflächen. Selbst zusammengehörige Flächen sind nicht vollkommen parallel. Ein 4 mm langer, 3 mm breiter Krystall, welcher der Messung unterzogen wurde, ergab nachstehende Werthe:

	Beobachtet	Monoklin gerechnet
$a : c = (100) : (001) =$	$72^\circ 22'$	$*72^\circ$
$a_1 : c_1 = (\bar{1}00) : (00\bar{1}) =$	71 38	72
$c : a_1 = (001) : (\bar{1}00) =$	106 45	108
$c_1 : a = (00\bar{1}) : (100) =$	109 14	108
$a : p = (100) : (111) =$	63 20	$*62 \quad 50'$
$\pi : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (100) =$	62 37	62 50
$\pi_1 : a_1 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}00) =$	62 15	62 50
$p_1 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	63 10	62 50
$p : a_1 = (111) : (\bar{1}00) =$	115 32	117 10
$a_1 : \pi = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	118 1	117 10
$a : \pi_1 = (100) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	117 13	117 10
$p_1 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	117 39	117 10
$p : \pi = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	105 15	104 59
$p_1 : \pi_1 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	104 48	104 59
$\pi : p_1 = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	75 57	75 1
$\pi_1 : p = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (111) =$	74	75 1
$p : c = (111) : (001) =$	58 41	$*58 \quad 22$
$p_1 : c_1 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	56 36	58 22
$\pi : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001) =$	58 47	58 22
$\pi_1 : c_1 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	59 25	58 22
$c : p_1 = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	121 30	121 38
$c_1 : p = (00\bar{1}) : (111) =$	123 11	121 38
$c : \pi_1 = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	120 55	121 38
$c_1 : \pi = (00\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	120 52	121 38

Die Winkel 72° , $62^\circ 50'$, $58^\circ 22'$ sind Mittelwerthe. Auf Grund derselben wurde das monosymmetrische Axenverhältniss $a : b : c = 2.5604 : 1 : 1.9676$, $\eta = 108^\circ$ gerechnet.

Nach obigen Messungen sind die Krystalle asymmetrisch, mit grosser Annäherung an Monosymmetrie. Da jedoch $b(010)$ fehlte, konnte ein genaues asymmetrisches Axenverhältniss nicht gerechnet werden.

Krystalle lichtbräunlich, durchsichtig; starke Doppelbrechung. Optisch zweiachsig. Auf (001) tritt eine Axe in Luft aus; sie liegt seitlich der scheinbaren Symmetrieebene nahe der Kante a_1/c . Die Auslöschungsrichtung bildet auf 001 mit der Kante a/c einen Winkel von circa $6\frac{1}{2}^\circ$.

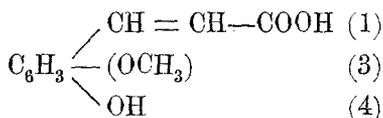
Die Hydrokaffeesäure Hlasiwetz ist krystallographisch und optisch übereinstimmend mit der Hydrokaffeesäure Bamberger.“

Aufarbeitung von *B*.

Es wurde bereits früher erwähnt, dass die Kaffeesäure bei der Analyse anfangs immer zu hohe Zahlen für den Kohlenstoff lieferte und der Grund hiefür darin lag, dass der Säure noch ein zweiter, durch Chloroform extrahirbarer Körper *C* beigemischt war. Die grösste Menge dieses Körpers befand sich aber nun in den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Absaugen der Kaffeesäure erhalten wurden. Aus denselben krystallisirte sehr bald ein Körper, der von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Thonplatten getrennt wurde. Die trockene Masse wurde in Chloroform gelöst; nach dem Einengen der Lösung schieden sich schöne weisse Krystalle aus, die abfiltrirt und mit heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

Man erhielt so aus der wässerigen Lösung sehr schöne, lange, farblose, irisirende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in Äther lösten. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich. Doch löst sich die Verbindung mit gelber Farbe in Alkalien. Die wässerige Lösung dieser Verbindung gibt mit Bleizuckerlösung eine reichliche gelbe Fällung und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Die Verbindung schmilzt bei 169° .

Alle diese Eigenschaften hat die Verbindung mit der Ferulasäure



gemein. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:
 0·3022 g Substanz gaben 0·6794 g Kohlensäure und 0·1337 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$
C	61·36	61·85
H	4·92	5·15.

Ausserdem wurde noch die Methylzahl der Säure bestimmt.

- I. 0·4227 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4942 g Jodsilber.
 II. 0·3736 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·440 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

			$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$
I.	II.		
74·6	75·2		77·4.

Es wurde ferner auch die Bestimmung der Basicität der bei 100° getrockneten Säure nach der Methode von Fuchs¹ vorgenommen, welche nachfolgende Resultate ergab:

- I. 0·0966 g Substanz entwickelten bei einem Druck $B=734\text{ mm}$ und einer Temperatur $T=15^\circ$ an Schwefelwasserstoff $11\cdot8\text{ cm}^3$.
 II. 0·0896 g Substanz entwickelten bei einem Druck $B=752\text{ mm}$ und einer Temperatur $T=17\cdot5^\circ$ an Schwefelwasserstoff $11\cdot1\text{ cm}^3$.

In Procenten ersetz-		
baren Wasserstoffs		
I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$
0·491	0·505	0·51.

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 1132.

Die Ferulasäure wurde zuerst von Hlasiwetz und Barth¹ in der *Asa foetida* aufgefunden, dann von Tiemann und Nagai² durch Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge dargestellt.

Die von mir gewonnene Ferulasäure zeigte mit der in der Präparatensammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz und Barth dargestellten, vollständige Übereinstimmung. Auch der Schmelzpunkt der Säure aus der *Asa foetida* beträgt 169°.

Man kann die Ferulasäure auch nach der Methode, welche Hlasiwetz und Barth bei der Darstellung aus der *Asa foetida* angeben, zu ihrer Gewinnung aus dem Überwallungsharze anwenden.

Es wird das Harz in Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält so ein Gemenge von Kaffeesäure und Ferulasäure, welche dann durch Chloroform getrennt werden müssen.

Die Ausbeute an Kaffeesäure und Ferulasäure ist aber viel besser, wenn man das Verfahren, das ich früher beschrieben habe, anwendet, nämlich das Auskochen mit Wasser.

Die Ausbeute an Kaffeesäure und Ferulasäure beträgt für die erstere circa 4%, für letztere circa 1% des angewandten Harzes. Es muss hiebei bemerkt werden, dass selbst durch oftmaliges Auskochen des Harzes mit Wasser dasselbe nicht an beiden obgenannten Säuren erschöpft werden konnte. Die Säurezahl des viermal mit Wasser ausgekochten Harzes ist 58, die Methylzahl beträgt 52·39, ist also fast ganz dieselbe, wie die des unausgekochten Harzes.

Die wässerigen Lösungen der letzten Harzabkochenungen geben mit Bleizuckerlösung noch immer sehr reichliche gelbe Fällungen. Schüttelt man die letzten wässerigen Lösungen mit Äther aus und destillirt denselben ab, so bekommt man Syrupe, die sehr schwer krystallisiren.

Es ist wohl sicher anzunehmen, dass die Kaffeesäure und Ferulasäure präformirte Bestandtheile des Überwallungsharzes

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 133, 64.

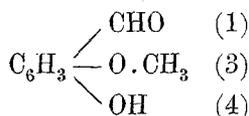
² Berliner Berichte, 9, 416 und 11, 649.

bilden, da sie nach einem so einfachen Verfahren gewonnen werden können. Es ist noch zu erwähnen, dass sich beim Auskochen des Harzes ein penetranter Geruch nach Buttersäure bemerkbar machte.

Darstellung des Vanillins aus dem Überwallungsharz.

Es wurde bereits früher angedeutet, dass das Harz eine sehr starke Phloroglucinreaction gibt. Um nun das Vanillin zu isoliren, wurden die alkoholischen Mutterlaugen *B*, aus denen die Ferulasäure entfernt wurde, eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung geschah nach der Methode, welche Tiemann und Haarmann¹ zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille angeben. Schliesslich wurde das Vanillin durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt.

Die so gewonnene Substanz zeigte alle Eigenschaften des Vanillins



Die Methoxyirung desselben ergab nachstehende Methylzahl:

0·0764 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

$$\begin{array}{r} \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 \\ \hline 96 \cdot 5 \qquad \qquad 98 \cdot 6. \end{array}$$

Die Quantität des gewonnenen Vanillins war eine geringe. Das Vanillin wurde von Jannasch und Rump² in dem Siam-Benzoëharz und von E. Schmidt³ in der *Asa foetida* aufgefunden.

Abietinsäure aus dem Harze darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, womit ich natürlich nicht behaupten will,

¹ Berliner Berichte, 8, 1115.

² Ebenda, 11, 1635.

³ Arch. Pharm. [3], 24, 534—535 und Berliner Berichte, 19, 705 c.

dass keine vorhanden sei, aber nach den bekannten Methoden zur Isolirung derselben konnte ich keine finden.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Überwallungsharz.

500 g ausgekochtes Harz wurden mit 2 kg Kali in einer eisernen Schale durch circa eine Stunde geschmolzen. Anfangs schmilzt das Harz als zäher Klumpen auf dem geschmolzenen Ätzkalium, nach etwa zehn Minuten mischte es sich mit demselben. Die Masse wird dann homogen, beginnt sehr stark zu schäumen, auch ist eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar.

Das Schmelzen wurde unterbrochen, als die Masse einzusinken begann. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schied sich eine ziemlich bedeutende Menge einer schwarzen Masse aus, von welcher die Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Die abgesättigte, von Harz und ausgeschiedenem schwefelsauren Kalium befreite Flüssigkeit wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb im Kolben eine dicke bräunliche Masse, welche in Wasser gelöst wurde. Nach ein paar Stunden erstarrte die wässrige Lösung zu einer krystallinischen Masse, welche stark nach Essigsäure roch. Dieselbe wurde nun in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Es wurde abfiltrirt, das Filtrat dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um die etwa vorhandenen phenolartigen Körper zu entfernen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb im Destillationskolben eine syrupartige Masse, welche nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Eigenschaften des Körpers wiesen auf Brenzcatechin, so entstand mit Eisenchlorid ein grünlich-schwarzer flockiger Niederschlag. Das Brenzcatechin wurde nicht weiter gereinigt, da es ja höchst wahrscheinlich aus der bei der Kalischmelze gebildeten Protocatechusäure entstanden war und daher kein weiteres Interesse bot.

Die vom Brenzcatechin befreite Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb im Kolben eine hellbraune krystallinische Masse, welche beim öfteren Umkrystallisiren aus Wasser

schöne glänzende Nadeln gab, die bei 194° schmolzen. Eisenchlorid färbt die Lösung des Körpers grün.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0·4711 g Substanz gaben 0·9458 g Kohlensäure und 0·1655 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$
C	54·74	54·54
H	3·90	3·89.

Die lufttrockene Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt:

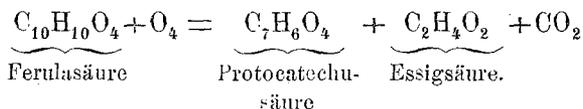
0·5267 g Substanz verloren bei 120° getrocknet 0·0556 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	10·55	10·46.

Die bei der Kalischmelze erhaltene Substanz ist also Protocatechusäure. Aus 500 g wurden etwa 20 g Säure erhalten.

Die Protocatechusäure entsteht wohl in der Kalischmelze aus der Ferulasäure, eine Thatsache, die bereits von Hlasiwetz und Barth¹ angegeben wurde und durch folgende Gleichung zum Ausdrucke kommt:



Das Überwallungsharz der Fichte.

Die naturhistorische Charakterisirung des Harzes von Herrn Dr. J. Krasser wurde im Eingange der Arbeit gegeben.

Herrn L. Ehmann, der die Güte hatte, mir das Harz in Velden zu beschaffen, sage ich meinen besten Dank.

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 138, 68.

Der Schmelzpunkt des Harzes ist bei circa 100° . Die Säure-, Jod- und Methylzahlen wurden wie beim Überwallungsharz der Schwarzföhre ermittelt und haben nachfolgende Werthe ergeben:

Säurezahl	Jodzahl	Methylzahl
127·7	61·2	34·9
125	—	33

Das Harz wurde ganz analog der Methode, wie bei dem Überwallungsharz der Föhre beschrieben wurde, aufgearbeitet. Man erhält so beim Abdestilliren des Äthers einen sehr schönen, weissen, krystallinischen Rückstand, der zuerst aus Alkohol umkrystallisirt, später durch Kochen mit Chloroform von anderen Verunreinigungen befreit wurde. Die Substanz wurde schliesslich in heissem Wasser gelöst, aus dem sie in schönen weissen Nadeln krystallisirte.

Die zuerst anschliessenden Krystalle sind sichelartig gekrümmt und garbenartig verwachsen. Kaltes Wasser löst sehr wenig, in Alkohol, Äther und heissem Wasser ist die Verbindung leicht löslich.

Der Schmelzpunkt wurde bei 204° gefunden. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine dunkelbraune Färbung. Die Substanz reagirt stark sauer, reducirt nicht Silbernitratlösung.

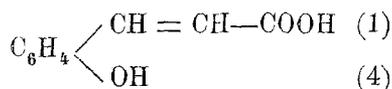
Die bei 120° getrocknete Substanz der Elementenanalyse unterzogen, lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0·2621 g Substanz gaben 0·6304 g Kohlensäure und 0·114 g Wasser.
- II. 0·3002 g Substanz gaben 0·722 g Kohlensäure und 0·127 g Wasser.
- III. 0·284 g Substanz gaben 0·6842 g Kohlensäure und 0·1236 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\underbrace{C_9H_9O_3}$
C	65·58	65·60	65·70	65·85
H	4·83	4·69	4·83	4·87.

Die Säure hat alle Eigenschaften der schon von Rochleder¹ durch Behandlung von Aloë mit verdünnter Natronlauge hergestellten Paracumarsäure



Hlasiwetz² hat dann gezeigt, dass sich dieselbe auch beim Behandeln von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Später wurde diese Säure von Tiemann und Herzfeld³ aus Paraoxybenzaldehyd, dann von Jobst und Hesse⁴ aus der Cotorinde dargestellt. Gabriel⁵ gewann die Verbindung aus Paraamidozimmtsäure durch Diazotirung und Will⁶ stellte sie aus dem Naringenin dar und nannte sie Naringensäure.

Die von mir dargestellte Säure krystallisirt aus kaltem Wasser mit einem Molekül Wasser, aus heissem fast wasserfrei. Erstere Thatsache wurde zuerst von Rochleder constatirt. Auch Will findet, dass die Naringensäure, welche identisch mit der Paracumarsäure ist, aus kalter wässriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Die Wasserbestimmung, welche mit der aus heissem Wasser erhaltenen Paracumarsäure vorgenommen wurde, gab nachstehendes Resultat:

0·2642 g Substanz gaben 0·0028 g Wasser.

In 100 Theilen:

Wasser 1·05⁰/₁₀₀.

Die Wasserbestimmung der aus kaltem Wasser erhaltenen Säure ergab:

I. 0·291 g Substanz gaben 0·0289 g Wasser.

II. 0·397 g Substanz gaben 0·0382 g Wasser.

III. 0·3334 g Substanz gaben 0·033 g Wasser.

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 136, 35.

² Ebenda, 136, 131.

³ Berliner Berichte, 10, 65.

⁴ Ebenda, 10, 249.

⁵ Ebenda, 15, 2301.

⁶ Ebenda, 20, 299.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\frac{C_9H_8O_3 + H_2O}{9.89}$
Wasser	9.93	9.62	9.89	

Nach der Methode von Fuchs wurde auch hier die Basicität der Säure bestimmt und nachstehendes Resultat erhalten:

- I. 0.0444 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei einem Druck $B = 746$ mm und einer Temperatur $T = 21.5^\circ$ an Schwefelwasserstoff 6.7 cm³.
- II. 0.0466 g Substanz gaben bei einem Druck $B = 749$ mm und einer Temperatur $T = 22^\circ$ an Schwefelwasserstoff 7 cm³.

In Procenten ersetz- baren Wasserstoffs		$\frac{C_9H_8O_3}{0.609}$
I.	II.	
0.599	0.597	0.609.

Die Ausbeute an Paracumarsäure betrug circa 2⁰/₀ des angewandten Harzes.

Die von mir erhaltene Paracumarsäure zeigte sich im Ver-
gleiche zu der von Hlasiwetz dargestellten, in der Sammlung
des Laboratoriums vorhandenen, als vollständig identisch.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Hydroproduct
der Paracumarsäure dargestellt.

Einwirkung von Natriumamalgam.

5 g in Wasser suspendirter Säure wurden mit der ange-
messenen Menge von Natriumamalgam durch $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht.
Die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde
dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des
Äthers, Auflösen des syrupartigen Rückstandes in Wasser, kry-
stallisirte das Hydroproduct sehr bald in schönen, ziemlich
grossen Krystallen. Das Hydroproduct löst sich sehr leicht in
Wasser und Äther und schmilzt bei 128°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung gab
nachstehendes Resultat:

0.2622 g Substanz gaben 0.6245 g Kohlensäure und 0.1405 g
Wasser.

In 100 Theilen:

	<u>C₉H₁₁O₃</u>
C	64·95
H	5·95
	65·06
	6·02.

Die Säure hat alle Eigenschaften der zuerst von Hlasiwetz¹ dargestellten Hydroparacumarsäure. Glaser und Buchanan² erhielten sie später aus der Paranitrozimmtsäure. Baumann³ fand sie im menschlichen Harn. Die Hydronaringeninsäure von Will⁴ ist wohl identisch mit der Hydroparacumarsäure.

Darstellung des Vanillins.

Auch dieses Harz gibt eine ziemlich starke Phloroglucinreaction. Das Vanillin wurde aus den alkoholischen Mutterlaugen, von der Darstellung der Paracumarsäure herrührend, ganz analog, wie schon früher beschrieben, isolirt. Die Menge desselben war gering.

Die Säure- und Methylzahl des ausgekochten Harzes wurden bestimmt und Nachstehendes gefunden:

<u>Säurezahl</u>	<u>Methylzahl</u>
99	34·8.

Ferulasäure in diesem Harze nachzuweisen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, ebensowenig Abietinsäure. Ich erhielt wohl aus den alkoholischen Mutterlaugen, von der Darstellung der Paracumarsäure herrührend, einen krystallisirten Körper, der einige Eigenschaften der Ferulasäure zeigte, allein die Menge desselben war so gering, dass an eine nähere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Harz.

160 g des Harzes wurden mit der zehnfachen Menge von Kali durch $\frac{3}{4}$ Stunden in einer eisernen Pfanne geschmolzen.

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 142, 358.

² Zeitschrift für Chemie, 12, 193.

³ Berliner Berichte, 13, 1881.

⁴ Ebenda, 20, 299.

Es ist nothwendig, einen bedeutenden Überschuss an Kali zu nehmen, da mit einer geringen Menge die ganze Masse fest wird. Es dauert sehr lange, bis sich das geschmolzene Harz und Kali mischen. Als die Masse ruhig floss und eine dunkelbraune Färbung hatte, wurde mit dem Schmelzen aufgehört. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und ganz analog, wie dies schon bei dem ersten Harze beschrieben wurde, aufgearbeitet.

Von phenolartigen Körpern war wieder Brenzcatechin zu finden. Beim Ausschütteln der von dem genannten Körper befreiten Flüssigkeit wurde ein Gemenge von zwei Säuren erhalten. Die wässrige Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung, mit Bromwasser eine reichliche gelbe Fällung. Es war also anzunehmen, dass ein Gemisch von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure vorliege.

Hlasiwetz und Barth¹ fanden ebenfalls beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali ein Gemenge oben genannter Säuren, die sie aber durch Krystallisation nicht trennen konnten. Das Gemenge, das mir vorlag, konnte ganz gut durch Krystallisation getrennt werden.

Ich erhielt auf diese Art kleine Prismen, die sich leicht in heissem Wasser lösten und einen Schmelzpunkt von 210° besaßen:

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0·3906 g Substanz gaben 0·8627 g Kohlensäure und 0·1514 g Wasser.
 II. 0·409 g Substanz gaben 0·9118 g Kohlensäure und 0·1594 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_7H_6O_3}$
C.....	60·21	60·80	60·86
H.....	4·30	4·32	4·34.

Die Substanz enthält ein Molekül Wasser, wie nachstehende Bestimmungen ergeben:

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 134, 278.

I. 0·4416 g Substanz gaben 0·0510 g Wasser.

II. 0·4633 g Substanz gaben 0·0543 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\frac{C_7H_6O_3+H_2O}{\quad}$
Wasser	11·54	11·72	11·53.

Ein Theil des Gemenges der beiden Säuren wurde in Wasser gelöst, mit Bromwasser versetzt, wodurch ein sehr reichlicher gelber Niederschlag erhalten wurde, der abgesaugt und mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt so eine weisse verfilzte Masse, welche bei 91° schmolz und alle Eigenschaften des Tribromphenols $C_6H_3Br_3O$ besass.

Die Brombestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3342 g Substanz gaben 0·5677 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

		$\frac{C_6H_3Br_3O}{\quad}$
Br	72·29	72·50.

Es dürfte also wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass eine der bei der Kalischmelze erhaltenen Säuren Paraoxybenzoësäure ist, zumal sie auch noch das von Hlasiwetz und Barth¹ angegebene charakteristische Bleisalz gibt.

Das Filtrat von dem flockigen Bromproduct wurde mit Natriumamalgam entbromt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt auf diese Weise eine Substanz, welche die Eigenschaften der Protocatechusäure besass.

Aus 160 g Harz wurden etwa 10 g des Gemenges von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure erhalten.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, den Herren Professoren R. Benedikt und J. Wiesner für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 134, 273.