

# Untersuchungen über Abietinsäure

(I. Mittheilung)

von

stud. chem. **Heinrich Mach.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

M. Baup<sup>1</sup> fand im Jahre 1826 im Harze von *Pinus abies* eine krystallisirte Säure, die er Acide abietique nannte; aus französischem Colophonium, allem Anscheine nach von *Pinus maritima* herstammend, wurde von ihm eine andere, ebenfalls krystallisirte Säure — Acide pinique — erhalten. Unverdorben<sup>2</sup> konnte aus Colophonium eine krystallisirte, von ihm als Sylvinsäure bezeichnete Säure und eine amorphe — Pininsäure — isoliren; er beschrieb im Anschlusse daran eine Reihe von Salzen, ohne aber dieselben zu analysiren. Später haben Trommsdorff<sup>3</sup> und Rose<sup>4</sup> zu gleicher Zeit die freie krystallisirte Säure aus Colophonium und einige Salze analysirt und auf Grund der analytischen Ergebnisse für dieselbe die Formel  $C_{40}H_{64}O_4$  aufgestellt. Siewert,<sup>5</sup> der die Säure 25 Jahre später von neuem studirte, erklärt dieselbe als isomer mit der in zwischen von Laurent<sup>6</sup> im Galipot und im »Colophonium von

<sup>1</sup> Ann. de Chim. et Phys., XXXI, 108.

<sup>2</sup> Pogg. Annalen, XI, 27, 230, 393.

<sup>3</sup> Liebig's Annalen, 13, 169.

<sup>4</sup> Ebendasselbst, 13, 184.

<sup>5</sup> Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, von Giebel und Heintz, 14, 311.

<sup>6</sup> Liebig's Annalen 34, 272.

Bordeaux« aufgefundenen und untersuchten Pimarsäure und legt ihr demzufolge die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  bei, obwohl seine Analysen schlecht für diese Formel stimmen. Maly<sup>1</sup> nennt die Säure des Colophoniums Abietinsäure; als Sylvinsäure bezeichnet er die bei der Einwirkung von Schwefel-, respective Salzsäure auf Abietinsäure erhaltenen Substanzen.

Maly beschreibt einige Salze, zwei Ester, die Hydroabietinsäure und studirt die bei der Behandlung der Abietinsäure mit Phosphorchlorid erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Er verwirft die von den früheren Autoren aufgestellten Formeln, und gestützt auf die Analysen der freien Säure und der Salze, schreibt Maly der Abietinsäure die Formel  $C_{44}H_{64}O_5$  zu, die er als zweibasisch erklärt. Gegen diese Annahme und gegen die Formel haben sich bald darauf Duvernoy<sup>2</sup> und Strecker<sup>3</sup> ausgesprochen, indem besonders Strecker die von Siewert aufgestellte Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  als die richtige erklärte. Obwohl Maly<sup>4</sup> den Angriff abwehrte, so kam es dennoch zu keiner endgiltigen Entscheidung dieser Streitfrage. Flückiger<sup>5</sup> stellte durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Colophoniumlösung eine krystallisirte Säure dar, die er als identisch mit Maly's Abietinsäure betrachtete; er erwähnt auch, dass das Natriumsalz krystallisirt sei, eine Angabe, die nicht im Einklang steht mit jener Maly's, der das Kali- und Natronsalz als amorphe Körper beschreibt.

O. Emmerling<sup>6</sup> wies durch Analysen nach, dass die nach Maly's Methode dargestellte Abietinsäure und die nach Flückiger's Angabe bereitete Säure vollkommen gleich zusammengesetzt sind. Emmerling beschreibt einige Derivate der Abietinsäure, bespricht die Chlorzinkdestillation und die Einwirkung von Jodwasserstoff, studirt die Permanganat- und Chromsäureoxydation, sowie die Kalischmelze; er behält Maly's

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, Bd. 44, II. Abth., 121; 48, II, 355; 50, II; Journal für praktische Chemie, 96, 145 und Liebig's Annalen, 149, 244; 161, 115.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 148, 143.

<sup>3</sup> Ebendasselbst, 150, 131.

<sup>4</sup> Ebendasselbst, 149, 244 und 161, 115.

<sup>5</sup> Journal für praktische Chemie, 101, 235.

<sup>6</sup> Berl. Ber., 12, 1441.

Formel bei. Kelbe<sup>1</sup> stellte aus Harzöl Abietinsäure dar und theilt eine Analyse der freien Säure, sowie eine des Calciumsalzes mit, die mit Maly's Zahlen annähernd übereinstimmen. Im Jahre 1884 erklärte Liebermann<sup>2</sup> die Sylvinsäure als identisch mit Abietinsäure und bestätigt dadurch die Angabe Flückiger's und Emmerling's; Liebermann sagt ferner, dass die Abietinsäure seinen Analysen nach dieselbe Zusammensetzung habe wie die Pimarsäure, ohne aber seine Analysen mitzutheilen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und rothem Phosphor werden aus Abietinsäure und Pimarsäure Kohlenwasserstoffe erhalten, die den Analysen nach zwar gleich zusammengesetzt sind, sich aber durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen unterscheiden lassen. 1885 erschien eine Abhandlung Valente's:<sup>3</sup> »Sull acido silvico.« Dieser Forscher stellte seine Säure aus »Colophonium di Bordeaux« dar; Laurent hat aber aus diesem Harze »Pimarsäure« isolirt; er hat daher Pimarsäure in Händen gehabt und vergleicht dieselbe irrthümlich mit der Säure Rose's, Trommsdorff's und Maly's; dass Valente wirklich mit Pimarsäure und nicht mit Sylvinsäure (Abietinsäure) gearbeitet hat, geht ganz deutlich aus seinen Analysen hervor. Haller<sup>4</sup> theilt mit, dass die Säure aus dem Colophonium optisch activ, und zwar  $[\alpha]_D = -53^\circ$  sei. Die letzte Abhandlung datirt aus dem Jahre 1886 und rührt von Perrenoud<sup>5</sup> her. Er konnte aus verschiedenen Harzsorten

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., *11*, 2174 und *13*, 888.

<sup>2</sup> Berl. Ber., *17*, 1885.

<sup>3</sup> Atti della Reale Accademia dei Lincei, *I*, 13, 1884.

<sup>4</sup> Berl. Ber., *18*, 2165.

<sup>5</sup> Chemikerzeitung, *IX*, 1590. Während des Druckes dieser Abhandlung habe ich noch zwei, die Abietin- und Pimarsäure betreffende Dissertationen (Bern 1883 und 1885) eruiert, die unter Perrenoud's Anleitung ausgeführt wurden. In der ersten, von Dietrich herrührenden, werden Analysen von Abietinsäure sowie Metallbestimmungen einiger Salze, dann Untersuchungen über das Anhydrid und solche über Pimarsäure mitgetheilt. Ducommun stellte aus verschiedenen von Abietineen herrührenden Harzen zwei, in ihrer Zusammensetzung, nicht aber in ihrem Schmelzpunkte übereinstimmende Säuren dar. Die unter einander Differenzen bis zu  $0.7\%$  im C-Gehalt aufweisenden Analysen beider Forscher lassen sich aber weder mit der von ihnen

zwei Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt isoliren; dieselben sind isomer und entsprechen der Formel  $C_{10}H_{14}O$ .

Beim Studium der Abietinsäure-Literatur wurde wahrgenommen, dass nicht bloss die Angaben verschiedener Forscher von einander beträchtlich abweichen, sondern auch die Analysen ein und desselben Autors oft nur eine sehr geringe Übereinstimmung zeigen. Aus den vorhandenen Analysen der freien Säure und jener der Salze kann überhaupt keine Formel mit Sicherheit abgeleitet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden zunächst in der Absicht begonnen, die Formel der Abietinsäure endgiltig festzustellen. Als Endergebniss kann gleich angeführt werden, dass die Abietinsäure keiner der bisher aufgestellten Formeln entspricht. Alle Autoren haben mehr oder weniger unreine Säure untersucht und zur Feststellung der Formel und des Moleculargewichtes Analysen von Salzen herangezogen, die offenbar nicht rein gewesen sind.

In vorliegenden Untersuchungen wurde zunächst der Beweis und damit eine Bestätigung der Angaben Flückiger's, Emmerling's und Liebermann's erbracht, dass die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren identisch sind. Es ist ferner erwiesen, dass nicht vollständig gereinigte Säuren Analysenzahlen liefern, die sehr nahe liegen jenen von Trommsdorff, Rose und Maly und anderen mitgetheilten. Reine Präparate zeigen einen bedeutend höheren Kohlenstoffgehalt.

Den Schmelzpunkt habe ich bei reinen, aus verschiedenen Colophoniumsorten und nach verschiedenen Methoden dargestellten Säurepräparaten constant, und zwar bei  $153-154^{\circ}$  liegend, gefunden wenn langsam und gleichmässig erhitzt wurde<sup>1</sup>, weniger reine Präparate schmelzen sehr verschieden. Die so sehr differirenden Schmelzpunktsangaben der ver-

---

für die Abietin- und Primarsäure vorgeschlagenen Formel  $C_{10}H_{14}O$  (Ein Minus bis zu  $1\%$  C.), noch mit einer der anderen bisher für diese Säuren aufgestellten Formeln in befriedigende Übereinstimmung bringen.

<sup>1</sup> Die Flamme war bei allen Bestimmungen gleich gross, ebenso war der Abstand zwischen Flamme und Kolben immer der gleiche. Bei raschem Erhitzen wird der Schmelzpunkt bedeutend höher: bei  $159$  bis  $164^{\circ}$  gefunden.

schiedenen Autoren weisen darauf hin, dass die untersuchten Präparate einen verschiedenen Grad von Reinheit besaßen. Der Schmelzpunkt konnte durch häufiges Umkrystallisiren nicht gesteigert werden; ebenso ändern auch die Präparate, die diesen constanten Schmelzpunkt zeigen, selbst nach sehr häufigem Umkrystallisiren nicht mehr ihre Zusammensetzung. Durch zahlreiche Analysen von aus verschiedenem Rohmaterial und verschiedener Darstellung herrührenden Abietinsäurepräparaten, sowie durch Moleculargewichtsbestimmungen derselben wurde zunächst die empirische Formel der Säure festgestellt. Die Untersuchung der Derivate, besonders der Salze, deren Darstellung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, ist noch nicht beendet.

### Zusammensetzung der Abietinsäure.

Grob gestossenes Colophonium (eine gewöhnliche Handelsorte) wurde nach Maly's Vorschrift durch längere Zeit mit 70% Alkohol digerirt, der Rückstand abgepresst und aus 90% Alkohol umkrystallisirt. Die so dargestellte Abietinsäure ist erst nach 30maligem Umkrystallisiren rein weiss und zeigt dann den Schmelzpunkt 153—154°, wobei aber schon bei 148° Sinterung eintritt.

0·2042 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten<sup>1</sup> Substanz gaben 0·5907 g Kohlensäure und 0·1803 g Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·89  
H . . . . . 9·81

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde im Beckmannschen Apparat<sup>2</sup> in Benzol (Constante = 26·70) nach der Siedemethode ausgeführt:

<sup>1</sup> Die zu den noch folgenden Analysen verwendeten Substanzen wurden immer über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

<sup>2</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 8, 223.

	Gramm Substanz	Gramm Benzol	Erhöhung	Molecular- gewicht
1.	0·2066	14·80	0·07 °	532
2.	0·4078	14·80	0·145	507
1.	0·3784	14·12	0·125	527
2.	0·6821	14·12	0·230	561
3.	1·0374	14·12	0·340	576

Raoult <sup>1</sup> machte bei seinen Versuchen, das Moleculargewicht organischer Substanzen zu bestimmen, die Beobachtung, dass dieses für Hydroxylverbindungen in Lösungen aciden Charakters normal sei, in indifferenten Lösungsmitteln hingegen etwa doppelt so gross gefunden werde. Auch hier wurde dieselbe Beobachtung gemacht, denn eine Bestimmung in Eisessig (Constante = 25·3) — Siedemethode — lieferte folgende Zahlen:

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Molecular- gewicht
1.	0·2263	16·55	0·111°	311
2.	0·4545	16·55	0·233	298

Dasselbe Colophonium wurde in 95 $\frac{1}{2}$ % Alkohol gelöst und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet (Methode Flückiger). Die erhaltene, nur schwach gelb gefärbte, krystallinische Ausscheidung wurde viermal aus Methylalkohol<sup>2</sup> umkrystallisirt. Diese Säure ist identisch mit der durch Digeriren mit schwachem Alkohol aus Colophonium erhaltenen und verhält sich beim Erhitzen genau so wie diese: sie erweicht bei 148°, der Schmelzpunkt liegt bei 153—154°.

0·2478 g Substanz gaben 0·7173 g Kohlensäure und 0·2182 g Wasser.

<sup>1</sup> Cit. Zeitschrift für phys. Chemie, 2, 727.

<sup>2</sup> Methylalkohol erwies sich als ein besseres Reinigungsmittel für die Abietinsäure, als der bisher verwendete Äthylalkohol, und wurde ausnahmslos zum Umkrystallisiren verwendet.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·94  
H . . . . . 9·86.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Con-  
stante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Molecular- gewicht
1.	0·5169	17·00	0·2475°	310
2.	0·7884	17·00	0·3525	344
3.	1·0789	17·00	0·4700	341 <sup>1</sup>

Colophonium: *K.*<sup>2</sup> Das grob gestossene Colophonium, mit dem doppelten Gewichte 68% Alkohols angerührt, zerfällt schon innerhalb 6 Stunden zu einem gelb gefärbten, krystallinischen Pulver, in welchem sich noch Harzklümpchen eingelagert zeigen. Nach 10 Tagen wurde die rohe Säure abgesaugt und mit 70% Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an roher Säure betrug 96% des angewendeten Colophoniums. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wird eine krystallinisch aussehende, weisse Säure vom Schmelzpunkt 139—140° (Sinterung bei 128°) erhalten.

0·2479 g Substanz gaben 0·7110 g Kohlensäure und 0·2171 g Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·22  
H . . . . . 9·81.

Diese Analyse zeigt deutlich, dass bei nicht genügender Reinigung durch Umkrystallisiren die Präparate einen niederen Schmelzpunkt zeigen und bei der Analyse Zahlen liefern, die den von Maly und vielen anderen Forschern angeführten sehr nahe liegen.

<sup>1</sup> Die Zahlen sind bei dieser Bestimmung der starken Concentration halber höher als bei den übrigen.

<sup>2</sup> Diese und alle folgenden Colophoniumsorten amerikanischer Provenienz (Charleston-Abladung) stammen aus der Wiener Droguenhandlung Franz Wilhelm & Co., und habe ich die von dieser Firma angegebenen Bezeichnungen beibehalten.

Dasselbe Colophonium, in  $95\frac{1}{2}\%$  Alkohol gelöst und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, gab eine Säure, die schon nach dreimaligem Umkrystallisiren rein weiss ist und bei  $153-154^\circ$  schmilzt. Ausbeute an reiner Säure:  $30\%$ .

$0.2073\text{ g}$  Substanz gaben  $0.5996\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1830\text{ g}$  Wasser.

In 100 Theilen: C .....  $78.88$   
H .....  $9.81$ .

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante =  $25.3$ ). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0.2083	17.60	$0.1025^\circ$	292
2.	0.3699	17.60	$0.1975$	269
3.	0.5387	17.60	$0.2775$	279

Die Mutterlauge dieser Krystallisation gab nach längerer Zeit noch eine kleine, zweite Fraction, welche denselben Schmelzpunkt hatte und, wie nachstehende Verbrennung zeigt, auch gleich zusammengesetzt war:

$0.1083\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3134\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0959\text{ g}$  Wasser.

In 100 Theilen: C .....  $78.92$   
H .....  $9.84$

Bei einer zweiten Darstellung einer grösseren Menge Abietinsäure aus derselben Colophoniumsorte und nach demselben Verfahren wurde die nur einmal umkrystallisirte, noch schwach gelb gefärbte Säure vom Schmelzpunkt  $150^\circ$  verbrannt.

$0.2178\text{ g}$  Substanz gaben  $0.6304\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1931\text{ g}$  Wasser.

In 100 Theilen: C .....  $78.93$   
H .....  $9.85$ .

Diese Säure wurde achtmal aus Methylalkohol umkrystallisirt; sie schmilzt dann bei 153—154° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2056 g Substanz gaben 0·5948 g Kohlensäure und 0·1818 g Wasser.

In 100 Theilen: C ..... 78·90  
H ..... 9·82.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·4209	17·30	0·195°	315
2.	0·6237	17·30	0·290	314
1.	0·1182	17·90	0·0575	290
2.	0·2288	17·90	0·120	269
3.	0·3668	17·90	0·165	315

Ein weiteres fünfmaliges Umkrystallisiren derselben Säure aus Aceton lässt den Schmelzpunkt unverändert und ändert auch die Säure nicht in ihrer Zusammensetzung, wie nachstehende Analyse lehrt:

0·2608 g Substanz gaben 0·7550 g Kohlensäure und 0·2315 g Wasser.

In 100 Theilen: C ..... 78·95  
H ..... 9·86.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·1212	18·60	0·058°	284
2.	0·2548	18·60	0·120	287

Colophonium J. Mit dem doppelten Gewicht 68% Alkohol angerührt, verhält sich diese Colophoniumsorte ähnlich wie Colophonium K; die Ausbeute an roher Säure ist ungefähr dieselbe. Die rohe Säure wurde dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sie stellt dann harte, krystallinische Krusten dar und schmilzt bei 133°, wobei aber schon bei 125° Sinterung eintritt. Die alkoholische Lösung dieser Colophoniumsorte, mit Salzsäuregas gesättigt, gibt eine ebenso reichliche Ausscheidung von Abietinsäure, wie Colophonium K. Die Säure ist nach dreimaligem Umkrystallisiren rein weiss und schmilzt bei 153—154°.

0·2102 g Substanz gaben 0·6082 g Kohlensäure und 0·1871 g Wasser.

In 100 Theilen: C ..... 78·91  
H ..... 9·89.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Molecular- gewicht
1.	0·3608	18·055	0·165°	306
2.	0·6046	18·055	0·274	309
3.	0·7532	18·055	0·350	301

Colophonium G. Diese Colophoniumsorte gibt, mit 68% Alkohol digerirt, erst nach sechs Wochen geringe krystallinische Ausscheidungen.

Aus der mit Salzsäure behandelten alkoholischen Lösung scheidet sich eine stark gelb gefärbte, wenig krystallinische Säure aus. Nach vierzehnmalem Umkrystallisiren wird eine noch schwach gelb gefärbte, krystallinische Säure vom Schmelzpunkt 153—154° in geringer Menge, 5% des angewendeten Colophoniums, erhalten. Bei der Analyse gab diese Säure folgende Zahlen:

0·2112 g Substanz gaben 0·6101 g Kohlensäure und 0·1886 g Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·78  
 H ..... 9·92.

Die Säure wurde noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt blieb unverändert:

0·2231 g Substanz gaben 0·6452 g Kohlensäure und 0·1977 g Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·83  
 H ..... 9·84.

Es gelang nicht, aus drei weiteren Colophoniumsorten Abietinsäure darzustellen, da dieselben sowohl beim Digeriren mit verdünntem Alkohol, als auch bei der Behandlung mit Salzsäure nur harzartige amorphe Ausscheidungen gaben.

Ein aus der Laboratoriumssammlung stammendes Abietinsäurepräparat, das den Schmelzpunkt 142° (129° Erweichung) hatte, wurde viermal aus Äthylalkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt stieg auf 153—154°.

0·1310 g Substanz<sup>1</sup> gaben 0·3775 g Kohlensäure und 0·1149 g Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·62  
 H ..... 9·74.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Con-  
 stante = 25·3). Siedemethode.

Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Molecular- gewicht
0·2483	16·55	0·132°	287

In folgender Tabelle sind die gewonnenen analytischen Resultate zusammengestellt:

<sup>1</sup> Wegen Mangel an Materiale konnte die Verbrennung nur mit 0·1310 g Substanz ausgeführt werden.

	C	H	Molecular- gewicht		Schmelz- punkt
I.	78·22	9·81		Colophonium <i>K</i> mit Alkohol	140°
II.	78·62	9·74	287	Laboratoriumspräparat	
III.	78·78	9·92		} Colophonium <i>G</i> mit Salz- säure	
IV.	78·83	9·84			
V.	78·91	9·89	306, 309, 301	Colophonium <i>J</i> mit Salzsäure	153
VI.	78·88	9·81	292, 269, 279	Colophonium <i>K</i> mit Salzsäure.	bis
				I. Fraction	154°
VII.	78·92	9·84		Colophonium <i>K</i> mit Salzsäure.	
				II. Fraction.	
VIII.	78·93	9·85		Colophonium <i>K</i> mit Salzsäure,	150°
				einmal umkrystallisirt.	
IX.	78·90	9·82	315, 314, 290,	Colophonium <i>K</i> mit Salzsäure,	
			269, 315	neunmal umkrystallisirt.	
X.	78·95	9·86	284, 287	Colophonium <i>K</i> mit Salzsäure,	153
				vierzehnmal umkry- stallisirt.	bis
XI.	78·89	9·81	311, 298	Colophonium mit Alkohol.	154°
XII.	78·94	9·86	310, 344, 341	Colophonium mit Salzsäure.	

Durch die Moleculargewichtsbestimmungen wird Maly's Formel  $C_{44}H_{64}O_5$  mit dem Moleculargewicht 672 unbedingt ausgeschlossen. Die zweite, von Siewert vorgeschlagene Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  mit dem Moleculargewicht 302, würde wohl mit jenen Moleculargewichtsbestimmungen passen, die mit grösseren Concentrationen ausgeführt wurden, die nach Beckmann<sup>1</sup> bekanntlich zu hohe Werthe liefern, nicht aber mit jenen, die in verdünnteren Lösungen ausgeführt wurden und keinesfalls aber mit den Analysen, wie der Vergleich meiner Mittelwerthe mit der theoretischen Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  zeigt.

In 100 Theilen:

	Im Mittel gefunden <sup>2</sup>	Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet
C . . . . .	78·87	79·47
H . . . . .	9·84	9·94

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 2, 735.

<sup>2</sup> Die erste Analyse mit C = 78·22 und H = 9·81 wurde von der Mittelberechnung ausgeschlossen, da sie mit einem notorisch unreinen Präparat ausgeführt wurde.

Die erhaltenen Analysen stehen hingegen mit der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$ <sup>1</sup> mit dem Moleculargewicht 288 in recht guter Übereinstimmung.

In 100 Theilen:

	Im Mittel gefunden	Für $C_{19}H_{28}O_2$ berechnet
C . . . . .	78·87	79·16
H . . . . .	9·84	9·73

Durch die mitgetheilten Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen der freien Säure war die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  wohl sehr wahrscheinlich gemacht; sie sollte nun durch die Analyse einiger Derivate erhärtet werden.

#### Salze der Abietinsäure.

Von den Salzen der Abietinsäure finden sich in der Literatur eine grosse Anzahl beschrieben; die Analysen derselben stimmen jedoch sowohl untereinander, als auch für die bisher betrachteten Formeln schlecht. Entweder war die Darstellungsweise eine wenig Vertrauen erweckende, oder es war das Ausgangsmaterial nicht analysirt worden; zudem wurden fast ausnahmslos nur Metallbestimmungen und keine vollständigen Analysen ausgeführt.

Um die Richtigkeit der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  zu beweisen, wurden zunächst Titirversuche mit  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge vorgenommen. Dabei wurden nun Zahlen erhalten, die mit der Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  in keinerlei Zusammenhang gebracht werden konnten. Bei Abänderung der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass je nach der Anwendung verschiedener Indicatoren verschiedene Zahlen für das gebundene Alkali gefunden werden.

<sup>1</sup> Die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  wurde bereits von Siewert in Betracht gezogen. Siewert's Analysen der freien Säure stehen in befriedigender Übereinstimmung mit dieser Formel; er stellt aber auf Grund seiner Salzanalysen für die Säure die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  auf, obwohl aus denselben überhaupt keine Formel mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Siewert's Originalabhandlung fiel mir erst in die Hände, als die Untersuchung über die freie Säure nahezu abgeschlossen war und die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  als feststehend betrachtet wurde.

Alle Versuche, die bisher in der Absicht, ein neutrales Salz zu erhalten, gemacht wurden, schlugen fehl.<sup>1</sup>

Siewert beschreibt ein Salz, das er durch Neutralisation einer alkoholischen Abietinsäurelösung mit einer ebensolchen von Kaliumoxydhydrat erhalten hatte; er legt demselben die Formel  $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3C_{20}H_{30}O_2$  bei.

Auf dieselbe Weise wurde aus reiner Abietinsäure ein in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten. Dasselbe schmolz bei  $183^\circ$ , aber schon lange vorher war Sinterung und Braunfärbung wahrnehmbar.

0·235 g Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·6587 g Kohlensäure, 0·2004 g Wasser und 0·0086 g Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
		$C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3C_{19}H_{28}O_2$ $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3C_{20}H_{30}O_2$
C . . . . .	76·44	76·55                      77·03
H . . . . .	9·47	9·33                        9·55
K . . . . .	3·04	3·28                        3·12

Durch Kochen einer alkoholischen Abietinsäurelösung mit Kaliumcarbonat entsteht nach Siewert neutrales Salz. Ich konnte nur die Bildung eines Salzes beobachten, welches dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das eben beschriebene. Schmelzpunkt  $183^\circ$ .

0·2350 g Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·6398 g Kohlensäure, 0·1941 g Wasser und 0·008 g Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
		$C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3C_{19}H_{28}O_2$
C . . . . .	76·33	76·55
H . . . . .	9·43	9·33
K . . . . .	2·90 <sup>2</sup>	3·28

<sup>1</sup> Die Versuche bezogen sich auf das Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

<sup>2</sup> Die Differenz vom theoretischen Werthe ist 0·0013 g Kaliumoxyd.

Die nachfolgenden Tabellen<sup>1</sup> repräsentiren das gesammte, bisher über die Abietinsäure mitgetheilte analytische Material.

Tabelle I. Abietinsäure.

		Berechnet						
		C	H	Moleculargewicht				
$C_{44}H_{64}O_5$	.....	78·57	9·52	672				
$C_{30}H_{30}O_2$	.....	79·47	9·94	302				
$C_{10}H_{28}O_2$	.....	79·16	9·72	288				
		Gefunden						
Trommsdorff	{	78·21	9·82					
		78·54	9·79					
Liebig	{	—	9·84					
		78·65	9·82					
		77·12	9·42					
Rose	{	75·19	9·46					
		76·81	9·36					
		76·63	9·27					
		76·21	9·43					
		76·93	9·64					
Siewert	{	78·19	9·95					
		78·92	9·97					
		79·12	9·68					
		79·50	9·84					
		79·00	9·85					
Maly	{	78·93	9·63					
		78·69	10·00					
		78·66	9·77					
Kraut	{	78·53	9·75					
		78·54	9·72					
Emmerling	{	78·37	9·68					
		78·74	9·68					
		78·62	9·59					
Kelbe	{	78·42	9·64					
		78·64	10·00					
Mach	{	78·22	9·81	(unreines Präparat)				
		78·62	9·74	287				
		78·78	9·92					
		78·83	9·84					
		78·91	9·89	306	309	301		
		78·88	9·91	292	269	279		
		78·92	9·84					
		78·93	9·85					
		78·90	9·82	315	314	290	269	315
		78·95	9·86	284 287				
78·89	9·81	311 298						
78·94	9·86	310 344 341						

<sup>1</sup> In dieser Tabelle sind die Analysen von Trommsdorff etc. mit dem alten Kohlenstoffäquivalent umgerechnet.

Tabelle II. Salze der Abietinsäure.

Berechnet						
	Ag	Ba	Ca	Zn	Mg	Cu
$C_{44}H_{63}M_2O_5$	24·38	17·00	5·63	8·85	3·47	8·64
$C_{20}H_{29}MO_2$	26·41	18·51	6·23	9·74	3·71	9·51
$C_{19}H_{27}MO_2$	27·34	19·26	6·51	10·16	4·01	9·93

  

Gefunden									
26·06	} Rose	15·98	5·81	} Maly	8·84	} 3·62	} Maly	} 8·67	} Trommsdorff
22·44		16·23	5·80		9·17				
21·65		17·11	3·89	9·09		9·42			
24·03	} Maly	16·42	4·42	} Maly	11·91	} 9·37	} 9·08		
23·93		16·19	5·38		13·73				
24·23		16·41	5·94	} Siewert					
24·33		16·17	5·92						
24·66		16·29	6·01	} Kelbe					
25·05		17·60	5·98						
24·44		17·27	5·60						
24·23		} Maly	17·65						
24·63			17·48						
25·20			17·62						
24·78	17·17								
24·32	16·06								
24·90									
24·25									
24·17									
25·22									

Saures Kaliumsalz.

	Berechnet		
	C	H	K
$C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3 C_{20}H_{30}O_2$ .....	77·03	9·55	3·12
$C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3 C_{19}H_{28}O_2$ .....	76·55	9·33	3·28

  

Gefunden			
Siewert	{ 76·83	9·55	3·29
	{ 77·08	9·62	3·27
Mach	{ 76·44	9·47	3·04
	{ 76·33	9·43	2·90

Die Untersuchung wird fortgesetzt.