

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(II. Abhandlung)

von

Dr. 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 12. Juli 1894.)

Vor längerer Zeit habe ich¹ in dem von J. Wiesner aufgefundenen Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) circa 4% Kaffeesäure und circa 1% Ferulasäure, sowie geringe Mengen von Vanillin nachgewiesen. Die Untersuchung dieses so interessanten Rohproductes wurde nun wieder aufgenommen, und es mag zunächst bemerkt werden, dass sich dasselbe durch Äther in zwei verschiedene Harze zerlegen lässt, von denen das eine, das ich mit α bezeichnen will, in Äther löslich, das andere β darin unlöslich ist.

Die Ausbeute an α -Harz beträgt 80%, die an β -Harz 20%. Um diese Trennung des Rohharzes in die zwei genannten Theile auszuführen, wurde dasselbe mit Äther übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Nach etwa 24stündigem Stehen wurde filtrirt und das Ungelöste mehreremale mit Äther ausgewaschen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich das α -Harz in weissen Flocken, die sich nach kurzer Zeit roth färbten, ausschied.

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 441.
Chemie-Heft Nr. 8.

Die eben genannten Operationen wurden öfters wiederholt, um das Rohharz möglichst frei von den Eingangs erwähnten Säuren und dem Vanillin zu bekommen.

Das α -Harz stellt ein röthlichweisses amorphes Pulver dar, das leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Benzol und Toluol ist. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit braunrother Farbe. Die Methylzahl beträgt als Mittel von drei Bestimmungen 33.

Das in Äther unlösliche Harz wurde in Alkohol gelöst, von den holzigen Bestandtheilen abfiltrirt und ebenfalls durch Eingiessen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ausgefällt. Das β -Harz ist ein röthlichweisses Pulver, das löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in Benzol und Toluol ist. Die Methylzahl desselben ist 62. Durch Salzsäure wird das Harz oder die alkoholische Lösung desselben zuerst grün, dann violett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe und gibt auch eine starke Phloroglucinreaction.

Löst man das α -Harz in verdünnter Kalilauge und fügt zu der braunen Lösung concentrirte Lauge, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten sich in Form von weissen Nadelchen ausscheidet. Ein Vorversuch ergab, dass diese Krystalle sehr schwer in Alkohol löslich sind, ein Umstand, der die Reinigung dieses Körpers sehr vereinfachte.

Um diesen krystallinischen Körper in möglichst kurzer Zeit analysenrein zu erhalten, hat es sich nun als für das Beste erwiesen, das α -Harz in verdünntem Alkohol (1:1) zu lösen und hiezu so viel festes Ätzkali zu geben, dass sich ein dicker Brei der herausgefallenen Verbindung bildet. Durch Erhitzen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder auf. Nach dem Erkalten ist die braune Lauge zu einem Krystallbrei erstarrt, der durch ein mit pergamentirter Spitze versehenes Filter von der Mutterlauge getrennt wurde. Die Krystalle wurden wiederholt mit Alkohol gewaschen, hierauf abermals in Wasser gelöst, durch Hinzugabe von Ätzkali die Verbindung wieder ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen, und diese Operationen etwa zehnmal wiederholt.

Man erhält so einen blendend weissen Körper, der, um die letzten Spuren von Kalilauge zu entfernen, noch mehreremale mit Alkohol ausgekocht wurde. Die von dieser Verbindung abfiltrirte braune Mutterlauge wurde nochmals mit concentrirter Lauge behandelt und noch erhebliche Mengen der krystallisirten Substanz erhalten. Letztere ist als die Kaliumverbindung eines später näher zu beschreibenden Körpers anzusehen und wird in einer Ausbeute von circa 16% erhalten.

Spätere Versuche zeigten, dass, um zu dieser krystallisirten Kaliumverbindung zu gelangen, es nicht nothwendig ist, das Überwallungsharz zuerst in α - und β -Harz zu zerlegen, sondern dass man gleich vom Rohharz ausgehen kann.

Die früher beschriebene Methode der Gewinnung der Kaliumverbindung wurde von Miller¹ bei der Untersuchung des Storax angewendet. Lüdy² erzielte damit sehr schöne Resultate bei der Untersuchung des Sumatra- und Siambenzoë.

Durch Zersetzen der wässrigen Lösung der Kaliumverbindung mit Salzsäure erhält man einen weissen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich ist und sich zu Fäden ausziehen lässt.

Es hat sich als vortheilhaft gezeigt, die Lösung der Kaliumverbindung auf 3—4° abzukühlen und dann erst zu fällen, da sonst die herausfallende Verbindung harzartig zusammenbackt und dann nur unvollständig auszuwaschen ist. Aus der abgekühlten Lösung fällt das Pinoresinol, wie ich die Substanz nennen will, pulverig heraus. Es stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses Pulver dar, das sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Petroleum, sehr schwer in Wasser und Petroleumäther löst. Beim Verdunsten einer solchen Lösung hinterbleibt stets eine amorphe Masse.

Löst man das Pinoresinol in verdünntem Alkohol, so krystallisirt es nach wochenlangem Stehen daraus in dicken Drusen, die zwischen 80—90° schmelzen. Auch durch Auflösen der Kaliumverbindung desselben (Pinoresinolkalium) in sehr viel

¹ Annalen der Chem. und Pharm., 188, 207.

² Arch. Pharm., 231, 43 und 461.

Wasser und Fällern mit Salzsäure kann man es krystallisirt erhalten, da es sich aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung nicht sofort, sondern erst nach einigen Stunden ausscheidet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pinoresinol mit intensiver rother Farbe. Salzsäure löst es sehr leicht auf, nach ganz kurzer Zeit scheidet sich ein weisser Körper aus, der beim Erhitzen braun wird.

Ich habe von dem Pinoresinol vier Analysen ausgeführt, und zwar mit Material von verschiedener Darstellung. Leider genügte die Menge der krystallisirten Substanz nicht, um auch von dieser eine Verbrennung zu machen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·35 g Substanz gaben 0·8446 g Kohlensäure und 0·186 g Wasser.
- II. 0·4178 g Substanz gaben 0·996 g Kohlensäure und 0·2118 g Wasser.
- III. 0·4056 g Substanz gaben 0·9738 g Kohlensäure und 0·2072 g Wasser.
- IV. 0·383 g Substanz gaben 0·9194 g Kohlensäure und 0·2006 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	65·80	65·01	65·42	65·46
H	5·91	5·64	5·67	5·81

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_9H_9O_3$ berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_9H_9O_3$
C	65·42	65·45
H	5·75	5·45

Die Bestimmung der Moleculargröße wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Depressimeter von Eykman ausgeführt.

Als Lösungsmittel wurde synthetisches Phenol verwendet.
(Constante 76.)

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	18·268	0·646	3·536	0·825°	325	330
2.	18·4902	1·1094	5·999	1·39°	328	

Da die früher aufgestellte einfachste Formel $C_9H_9O_3$ das Moleculargewicht 165 hat, die Moleculargewichtsbestimmung aber das Doppelte verlangt, so kommt dem Pinoresinol die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ zu.

Bestimmung der Methylzahl im Pinoresinol.

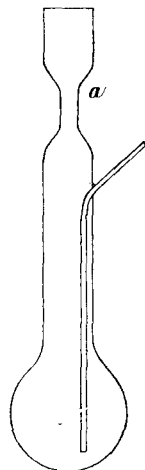
Die Bestimmungen wurden nach dem Zeisel'schen Verfahren mit dem Apparate von Benedikt ausgeführt.

Dieser verwendet bei den Methoxybestimmungen ein Kölbchen, dessen Form aus beistehender Zeichnung zu ersehen ist.

Die durch den Kork gehende Glasröhre des Methoxyapparates wird lose in die Einschnürung bei *a* geschoben und kann nach dem Erkalten des Kölbchens am Schluss des Versuches wieder herausgezogen werden.

Durch diese Anordnung wird der Kork nicht im Geringsten angegriffen. Bei der älteren Form des Kölbchens, wo zwei Korke nöthig waren, litten diese durch die Jodwasserstoffsäure, und es konnten kleine Fehler entstehen, da ja der Kork die Methylzahl 24 hat.

Die vorgenommenen Bestimmungen der Methylzahlen ergaben nachstehende Resultate, wobei zu bemerken kommt, dass die unter Nr. IV verzeichneten Zahlen mit einer Substanz erhalten wurden, die in krystallisirtem Zustande sich befand.



- I. 0·366 g Substanz gaben 0·470 g Jodsilber.
 II. 0·5326 g Substanz gaben 0·6786 g Jodsilber.
 III. 0·333 g Substanz gaben 0·418 g Jodsilber.
 IV. 0·1336 g Substanz gaben 0·173 g Jodsilber.

Hieraus folgt, dass 1000 Theile der Substanz enthalten:

	I	II	III	IV
CH ₃	82·0	81·5	80·1	82·6

entsprechend der Formel C₁₆H₁₂O₆(CH₃)₂, welche 90·9 verlangt.

Wenn auch die gefundenen Methylzahlen mit den berechneten nicht besonders gut stimmen, so ist man doch durch dieselben genöthigt, zwei Methylgruppen im Pinoresinol anzunehmen.

Die Jodzahl der Substanz beträgt: Gefunden 71⁰/₁₀₀, berechnet 76⁰/₁₀₀. Es addirt also dass Pinoresinol zwei Atome Jod.

Die Säurezahl lässt sich nicht bestimmen, da die alkoholische Lösung des Pinoresinols dunkelbraun gefärbt ist und daher die Übergangsfarbe nicht sichtbar ist.

Das Pinoresinol gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bald verschwindet, in wässriger Lösung einen schmutzig weissen Niederschlag. Bleiacetat erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und sich aus demselben in schönen sternförmig gruppirtten Nadeln ausscheidet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Pinoresinol äusserst heftig. Verdünnte Säure (1 : 1) verwandelt es in eine braune Masse, die nicht krystallisirt werden könnte.

Pinoresinolkalium.

Die Darstellung desselben wurde bereits früher besprochen. Das Pinoresinolkalium ist in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, fast ganz unlöslich aber in Alkohol. Die Kaliumverbindung zersetzt sich leicht beim Trocknen und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure oder Zugabe von Mineralsäuren das Pinoresinol aus.

Um in der Kaliumverbindung das Kalium zu bestimmen, wurde die bei 120° getrocknete Substanz in einem Platintiegel verascht, die Asche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Kaliumsulfat gewogen.

- I. 0·4096 g Substanz gaben 0·161 g Kaliumsulfat.
 II. 0·8878 g Substanz gaben 0·3404 g Kaliumsulfat.
 III. 1·0742 g Substanz gaben 0·5046 g Kaliumsulfat.
 IV. 0·907 g Substanz gaben 0·353 g Kaliumsulfat.
 V. 0·7918 g Substanz gaben 0·2998 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6K_2}$
K	17·60	17·18	17·40	16·88	17·08	19·21

Die für das Kalium gefundenen Resultate weichen ziemlich viel von den berechneten ab, was auf die Zersetzung der Verbindung beim Trocknen zurückzuführen ist. Jedenfalls stimmen aber diese Zahlen viel eher auf eine Dikaliumverbindung als für eine Monokaliumverbindung, die $10\cdot56\%$ K verlangt.

Die Wasserbestimmung im Pinoresinolkalium wurde durch Trocknen desselben bei 120° vorgenommen.

- I. 0·4784 g Substanz verloren bei 120° 0·0694 g Wasser.
 II. 1·0576 g Substanz verloren bei 120° 0·1522 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6K_2 + 4H_2O}$
H_2O	14·50	14·38	15·06

Die Verbrennung der bei 120° getrockneten Kaliumverbindung wurde mit Bleichromat vorgenommen.

0·3164 g Substanz gaben 0·614 g Kohlensäure und 0·132 g Wasser.

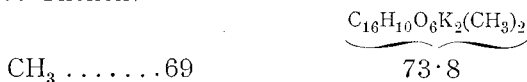
In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6K_2}$
C	52·86	53·21
H	4·63	3·94

Ausserdem wurde die Methylzahl des Pinoresinolkaliums bestimmt.

0.1598 g Substanz gaben 0.1722 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

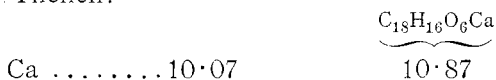


Durch Fällen einer wässrigen Lösung des Pinoresinolkaliums mit Calciumchlorid erhält man einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

1.0368 g Substanz gaben 0.355 g Calciumsulfat.

In 100 Theilen:



Die wässrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Silbernitrat versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich nach ganz kurzer Zeit schwarz färbt.

Um über die Verkettung der Sauerstoffatome Aufschluss zu erhalten, versuchte ich die Darstellung eines Oximes und eines Hydrazones, erhielt aber in beiden Fällen ein negatives Resultat. Dasselbe war bei der Bestimmung der Carbonylzahl nach Strache¹ der Fall. (Die Carbonylzahl des rohen Überwallungsharzes beträgt 1.04 und dürfte wohl auf das Vorhandensein von Vanillin zurückzuführen sein.)

Um zu ermitteln, ob im Pinoresinol freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, versuchte ich zunächst ein Acetylproduct herzustellen.

Acetylpinoresinol.

5 g Pinoresinol wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde dann in Wasser gegossen und einige

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 524.

Stunden mit demselben in Berührung gelassen. Es schied sich ein hellgefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, gut gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Das Acetylproduct krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Es löst sich in Alkohol und Benzol und kann durch alkoholische Kalilauge verseift werden. In kalter Kalilauge ist es unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehendes Resultat:

I. 0·3472 g Substanz gaben 0·8114 g Kohlensäure und 0·175 g Wasser.

II. 0·35 g Substanz gaben 0·817 g Kohlensäure und 0·173 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2}$
C	63·73	63·65	63·76
H	5·62	5·49	5·31

Ausserdem wurde noch die Methylzahl des Acetylproductes bestimmt.

0·3458 g Substanz gaben 0·355 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$\underbrace{C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2(CH_3)_2}$
CH_3	65·5
	72·4

Es dürften also zwei Acetyle in das Pinosinol eingetreten sein, woraus auf die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen in demselben zu schliessen wäre. Um dies noch mehr zu erhärten, wurde das Benzoylderivat nach der Methode von Baumann¹ dargestellt.

Benzoylpinosinol.

2·5 g Pinosinolkalium wurden in wenig Wasser gelöst, hierauf 2 g Ätznatron und 3·5 g Benzoylchlorid hinzugefügt

¹ Berliner Berichte, 19, 3218.

und diese Mischung gut durchgeschüttelt. Es schied sich ein weisser Körper ab, der abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gut gewaschen und dreimal aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Aus diesem scheidet sich die Verbindung in kurzen Prismen ab, die bei 160° schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Kalilauge, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

Bei der Analyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

- I. 0·370 g Substanz gaben 0·9626 g Kohlensäure und 0·1718 g Wasser.
 II. 0·388 g Substanz gaben 1·012 g Kohlensäure und 0·1732 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2}$
C	70·95	71·10	71·37
H	5·15	4·95	4·83

Die Methylzahl des Benzoylproductes hat nachstehenden Werth:

0·427 g Substanz gaben 0·3428 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$\underbrace{C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2(CH_3)_2}$
CH ₃	55·7
51·2	

Aus der Analyse geht hervor, dass die analysirte Substanz ein Dibenzoylpinoresinol ist.

Nachdem das Pinoresinol zwei freie Hydroxylgruppen besitzt, musste sich auch ein Dimethyläther desselben herstellen lassen.

Dimethylpinoresinol.

Um diesen Äther herzustellen, wurde die Kaliumverbindung in Methylalkohol gelöst und mit Kalihydrat und Jodmethyl zwei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde von dem Methylalkohol durch Abdestilliren getrennt, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es

schied sich zunächst ein braunes öliges Product ab, das sehr bald krystallinisch erstarrte. Um dasselbe zu reinigen, wurde es in Äther gelöst und mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt, um etwa unangegriffenes Pinoresinol zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und so viel Wasser zur kalten Lösung gegeben, dass selbe anfang sich zu trüben. Nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei, der abgesaugt und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus concentrirtem Alkohol scheidet sich die Substanz in sehr schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen ab, die bei 94° schmelzen.

Der Methyläther ist sehr leicht löslich in Benzol und lässt sich aus dieser Lösung durch Petroleumäther in sehr schönen, glänzenden Blättchen abscheiden. In kalter, wie heisser Kalilauge ist er schwer löslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·3742 g Substanz gaben 0·905 g Kohlensäure und 0·205 g Wasser.
 II. 0·405 g Substanz gaben 0·98 g Kohlensäure und 0·2212 g Wasser.
 III. 0·3922 g Substanz gaben 0·95 g Kohlensäure und 0·214 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\underbrace{C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2}$
C	66·00	66·00	66·06	67·04
H	6·08	6·06	6·06	6·14

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

- I. 0·1814 g Substanz gaben 0·4126 g Jodsilber.
 II. 0·5484 g Substanz gaben 1·2756 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4}$
CH ₃	148	149	164

Diese Resultate berechtigen wohl im Molekül des früher beschriebenen Äthers vier Methoxylgruppen anzunehmen, nach-

dem zwei Methoxygruppen bereits im Pinoresinol enthalten sind und zwei weitere Gruppen bei der Behandlung mit Jodmethyl eintraten.

Obwohl ich grosse Sorgfalt auf Reindarstellung des Methyläthers verwandte, ist es mir nicht gelungen, ein Präparat zu erhalten, das besser stimmende Zahlen gab.

Goldschmiedt und v. Hemmelmayr¹ geben in ihrer Arbeit über das Scoparin ebenfalls an, dass sie einige Substanzen in den Händen hatten, die nicht gut stimmende Methylzahlen gaben. Zieht man in Betracht, dass die Methylzahl im Pinoresinol von der berechneten um 9 abweicht, so würde sich durch Hinzurechnung dieser Zahl zu der Methylzahl des Methyläthers eine bessere Übereinstimmung derselben mit der berechneten ergeben.

Reduction des Pinoresinols.

Pinoresinol wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, Natriumamalgam eingetragen und längere Zeit am Wasserbade erwärmt. Zur Lösung wurde Salzsäure gegeben, wodurch sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der trotz des Abkühlens der Lösung harzartig zusammenbackte. Das Hydroproduct stellt ein weisses Pulver dar, das sich in Alkohol leicht, viel schwerer in Wasser löst. Die Verbrennung gab keine für die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ gut stimmende Resultate. Ich werde eine neue Partie des Hydroproductes herstellen und darin die Jodzahl bestimmen.

Nach den bisher mitgetheilten Beobachtungen kann über die chemische Natur des Pinoresinols Nachfolgendes gesagt werden:

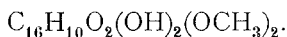
Die Molecularformel ist $C_{18}H_{18}O_6$, in welcher zwei Methoxygruppen nachgewiesen sind.

Das Pinoresinol ist keine Säure, sondern ist als ein Alkohol oder als ein Phenol anzusprechen.

Die Anwesenheit von zwei freien Hydroxylgruppen wurde durch die Existenz der Dikaliumverbindung, des Diacetyl-

¹ Monatshefte für Chemie, XV, 316.

Dibenzoylproductes, sowie des Dimethyläthers mit einiger Sicherheit festgestellt. Man kann demnach auch obige Formel wie folgt schreiben:



Wenn man die Mutterlaugen, die bei der Bereitung des Pinoresinolkaliums erhalten werden, mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein braunes Harz ab, das sich leicht in Alkohol und verdünnter Kalilauge löst.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd, so scheidet sich keine Kaliumverbindung aus, wohl aber wenn man anstatt der alkoholischen Lösung die Lösung des Harzes in verdünntem Ätzkali nimmt.

Die so erhaltene Kaliumverbindung stellt eine braune schmierige Masse vor, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung ein gelbes Harz, das gerbstoffartige Eigenschaften hat. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch essigsaures Blei hellbraun, durch Kaliumbichromat rothbraun gefällt. Auch Leimlösung erzeugt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen Niederschlag.

Um zu sehen ob die im Überwallungsharze aufgefundene Kaffeesäure und Ferulasäure vielleicht zum Theil in ätherartiger Bindung mit dem Pinoresinol wären, reinigte ich zunächst das eingangs besprochene α -Harz in der Weise, dass ich die ätherische Lösung desselben wiederholt mit $\frac{1}{4}$ % Sodalösung schüttelte. Nach öfterem Schütteln mit Wasser wurde der Äther abdestillirt. (Nachdem die Sodalösung so verdünnt genommen wurde, war eine Verseifung etwa vorhandener Ester nicht zu befürchten.) Das vom Äther befreite Harz färbte sich nach einigen Secunden intensiv violett. Dasselbe wurde nun viele Stunden mit verdünnter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol hierauf abdestillirt und die siedende wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des herausgefallenen Harzes wurde das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Ich erhielt eine geringe Menge eines krystallisirten Productes, dessen wässrige Lösung durch Eisen-

chlorid grasgrün gefärbt wurde, durch essigsaures Blei entstand ein gelber Niederschlag.

Diese Reactionen würden auf Kaffeesäure weisen; die Quantität der krystallisirten Substanz war leider so gering, dass an eine nähere Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte.

Nachdem bei der Verseifung des von den freien Säuren befreiten Harzes nur so geringe Mengen einer Säure entstanden, muss wohl dass Pinoresinol zum grössten Theile frei im Überwallungsharze vorhanden sein, ebenso die Kaffeesäure und Ferulasäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
