

# Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(III. Abhandlung)

von

**Max Bamberger** und **Anton Landsiedl.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1897.)

## I. Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.

Es wurde bereits von dem Einen von uns mitgetheilt, dass sich aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre ein phenolartiger Körper, das Pinoresinol, isoliren lässt, welcher Substanz<sup>1</sup> die Formel  $C_{18}H_{18}O_6$  zugeschrieben wurde.

Um diesen Körper zur Krystallisation zu bringen, ist es nothwendig, das Kaliumsalz desselben möglichst rein darzustellen, aus welchem sich durch Zersetzung der wässerigen Lösung mit einer Säure das freie Resinol leicht rein gewinnen lässt. Aus einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung dieses Pinoresinols scheiden sich dann beim Erkalten sehr schöne, grosse, wasserhelle Krystalle in reichlicher Menge aus, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Ebenso kann aber auch durch Verdünnen der alkoholischen Lösung des Resinols mit so viel Wasser, dass gerade eine geringe Trübung entsteht, dasselbe sehr leicht krystallisirt erhalten werden.

Das nach beiden Krystallisationsmethoden erhaltene Product schmilzt scharf bei  $122^\circ$ .

Die Analyse der bei  $105^\circ$  getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV, S. 505.

- I. 0·4067 g Substanz gaben 0·9844 g Kohlensäure und 0·2130 g Wasser.  
 II. 0·3185 g Substanz gaben 0·7715 g Kohlensäure und 0·1675 g Wasser.  
 III. 0·397 g Substanz gaben 0·964 g Kohlensäure und 0·207 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden:		
	I	II	III
C.....	66·00	66·06	66·14
H.....	5·81	5·84	5·79

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die Formel  $C_{19}H_{20}O_6$  berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$
C.....	66·06	66·28
H.....	5·81	5·81

Nach diesen Resultaten der Elementaranalyse ist es nöthig, die früher<sup>1</sup> aufgestellte Formel für das Pinoresinol zu rectificiren und für dasselbe statt  $C_{18}H_{18}O_6$  die Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}O_6$  anzunehmen.

Die Bestimmung der Moleculargröße wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Depressimeter von Eykman ausgeführt und als Lösungsmittel synthetisches Phenol verwendet (Constante = 76).

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{19}H_{20}O_6$
1.	18·024	0·2115	1·173	0·262°	340	344
2.	18·024	0·4235	2·349	0·552°	323	

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV. Bd., S. 505.

Herr Prof. A. Heimerl hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung des Pinoresinols vorzunehmen und theilt uns darüber Nachfolgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss:  $0.8688_6 : 1 : 0.3817_3$

Beobachtete Flächen:  $P = (110)$ ,

$y = (120)$ ,

$o = (101)$ ,

$x = (100)$ ,

$r = (021)$ ,

$q = (121)$ .

Eine die Kante zwischen 100 und 101 abstumpfende, winzige Fläche (eines anderen Querprismas) beobachtete ich einmal; sie konnte aber nicht gemessen werden.

Der Habitus der Krystalle ist entweder ein kurz prismatischer oder ein verlängert prismatischer; im letzteren Falle sind die Krystalle nach der von vorne nach hinten gehenden Längsaxe gestreckt.

Nachdem das Pinoresinol in einem so grossen Grade der Reinheit vorlag, liess sich vermuthen, dass für die Methylzahlen sich besser stimmende Werthe ergeben würden, als einer von uns früher angegeben hatte, allein wie nachstehende Zahlen zeigen, trug die Reinheit der Substanz nichts zur Erhöhung der bereits früher publicirten Methylzahlen bei.

I. 0.3945 g Substanz gaben 0.4776 g Jodsilber.

II. 0.2953 g Substanz gaben 0.3678 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_{17}H_{14}O_4(OCH_3)_2$
CH <sub>3</sub> . . . . .	77.2	79.3		87.20

## II. Das Überwallungsharz der Fichte.

Es war von Interesse, zu ermitteln, ob sich nicht auch aus dem Harz der Fichte, in dem bereits Paracumarsäure nachgewiesen wurde, ein Resinol isoliren lässt.

Es gelingt dies, indem man die alkoholische Harzlösung mit Ätzkali behandelt, wobei man nach der Methode, die bereits in der zweiten Abhandlung<sup>1</sup> beschrieben wurde, ein sehr schön krystallisiertes Kaliumsalz erhält, welches die Methylzahl 64 hat. (Berechnet für  $C_{19}H_{18}O_6K_2 CH_3 = 71$ .)

Aus diesem Salz scheidet sich beim Zersetzen der reinen wässerigen Lösung mit einer Säure das Resinol als eine weisse, harzartige Masse aus, die sich leicht zu langen, silberglänzenden Fäden ausziehen lässt und ähnlich wie gebleichter Schellack aussieht. Beim längeren Kneten des Körpers zerfällt er unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver und ebenso zeigt auch das Resinol der Föhre und das erst später zu beschreibende Resinol der Lärche das gleiche Verhalten.

Das durch Zersetzen der Kaliumverbindung dargestellte Product wurde aus Alkohol sehr schön krystallisirt erhalten. Dasselbe schmilzt bei  $122^\circ$  und gab, bei  $105^\circ$  getrocknet, bei der Analyse nachstehende Resultate:

- I. 0·3616 g Substanz gaben 0·8744 g Kohlensäure und 0·1895 g Wasser.  
 II. 0·4319 g Substanz gaben 1·0482 g Kohlensäure und 0·2322 g Wasser.  
 III. 0·4405 g Substanz gaben 1·0667 g Kohlensäure und 0·2330 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C . . . . .	65·95	66·19	66·04
H . . . . .	5·82	5·97	5·88
	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_6$	
C . . . . .	66·06	66·28	
H . . . . .	5·89	5·81	

Die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung ergab bei Anwendung von Phenol als Lösungsmittel folgende Werthe:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV, 505.

	Gewicht des Lösungs- mittels	Gewicht der Substanz	Con- centra- tion	De- pression	Gefundenes Molecular- gewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{19}H_{20}O_6$
1.	17·4696	0·3812	2·182	0·49°	338	344
2.	17·4696	0·6572	3·761	0·88°	325	
3.	16·7314	1·3049	7·799	1·726°	343	
4.	16·7314	1·8407	11·001	2·591°	322	

Nach den Resultaten der Elementaranalyse und den Moleculargewichtsbestimmungen hat das aus dem Harz der Fichte hergestellte Resinol die Formel  $C_{19}H_{20}O_6$ .

Auch zeigt dieses Resinol alle Eigenschaften des Pinoresinols und ist also identisch mit diesem anzusehen.

### Diacetylpinoresinol.

Um die Identität dieser zwei Substanzen noch weiters zu beweisen, wurde durch Kochen des Kalisalzes des Resinols der Fichte mit Essigsäureanhydrid das Acetylproduct desselben hergestellt. Dasselbe zeigt genau den Schmelzpunkt  $164^\circ$  des Diacetylproductes des Resinols der Schwarzföhre und lieferte bei der Elementaranalyse nachstehende Resultate.

0·3381 g Substanz gaben 0·8020 g Kohlensäure und 0·1789 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$	$C_{19}H_{17}O_6(C_2H_3O)_3$
C . . . . .	64·69	64·48	63·83
H . . . . .	5·87	5·60	5·53

Die Analysenresultate stimmen zwar gut für ein Diacetylpinoresinol, es wurde aber doch noch eine Verseifung des Acetylproductes vorgenommen und die mit Phosphorsäure freigemachte und im Dampfströme überdestillirte Essigsäure titrirt.

0·2995 g Substanz gaben ein saures Destillat, das 13·4  $cm^3$  Natronlauge (1  $cm^3 = 0\cdot0046367$  g NaOH) verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		2 Acetyl	3 Acetyl
Acetyl . . . .	22·27	20·1	27·45

Es liegt daher ein Diacetylproduct vor.

Wir haben natürlich auch untersucht, wie sich das Pinoresinol bei der Einwirkung von Kalilauge und nachheriger Neutralisation mit Phosphorsäure verhält und folgendes Resultat gefunden:

0·3844 g Pinoresinol gaben nach halbstündigem Kochen mit 10procentiger Kalilauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, welches zur Neutralisation 0·8  $cm^3$  Natronlauge (1  $cm^3 = 0\cdot004648$  g NaOH) verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden
Acetyl . . . .	1·04

### Dimethylpinoresinol.

Weiters wurde noch der Dimethyläther des Resinols der Fichte hergestellt, und zwar ganz in derselben Weise, wie dies bereits in einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> erwähnt ist. Als Ausgangsmaterial wurde ganz reines, bei 122° schmelzendes Resinol genommen und der erhaltene Dimethyläther mehrere Male mit absolutem Alkohol umkrystallisirt und wurde so in sehr schönen, grossen, weissen Blättchen erhalten, die bei 98° schmelzen. Es wurde in der oben citirten Arbeit der Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 94° angegeben.

Die Analysenresultate des jetzt dargestellten Äthers stimmen gut mit den berechneten Werthen, während dies früher nicht der Fall war.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV, 505.

0·3493 g Substanz gaben 0·8669 g Kohlensäure und 0·2071 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(OCH_3)_2$
C . . . . .	67·67	67·74
H . . . . .	6·58	6·45

Die Bestimmung der Methylzahl ergab folgenden Werth.

0·433 g Substanz gaben 1·024 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_4$
$CH_3$ . . . . .	151	161

#### Diäthylpinoresinol.

Dieser Äther wurde durch Lösen von Pinoresinolkalium in Methylalkohol und Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid gewonnen. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie beim Dimethyläther. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Product in sehr schönen, langen, weissen Nadeln, die bei 118° schmelzen. Der Äther ist unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz ergab nachstehende Zahlen:

- I. 0·4144 g Substanz gaben 1·0511 g Kohlensäure und 0·2665 g Wasser.  
 II. 0·3657 g Substanz gaben 0·9247 g Kohlensäure und 0·2323 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4(OC_2H_5)_2$
	I	II	
C . . . . .	69·17	68·96	68·99
H . . . . .	7·14	7·05	7·00

Die Äthoxylbestimmung ergab:

0·3673 g Substanz gaben 0·7921 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2(OC_2H_5)_2(OCH_3)_2$
$C_2H_5 + CH_3$ . . . . .	189	220

### Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Pinoresinol.

Um die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Pinoresinol zu studiren, wurde dasselbe in Eisessig gelöst, diese Lösung auf  $-20^\circ$  abgekühlt und dann ebenfalls gekühlte Salpetersäure hinzugefügt. Es findet bei circa  $-15^\circ$  eine ziemlich heftige Reaction statt und es erstarrt der Eprouvetteninhalt nach kurzer Zeit zu einer festen krystallinischen Masse.

Dieselbe wurde möglichst rasch mittelst einer Saugplatte, auf die Asbest gelegt wurde, abgesaugt und die Vorsicht gebraucht, dass der Trichter auch während des Filtrirens von einer Kältemischung umgeben war. Die so gewonnene Substanz wurde zuerst mehrere Male mit verdünnter Essigsäure, dann zweimal mit Petroleumäther umkrystallisirt und so sehr schöne, grosse, goldglänzende Krystalle erhalten, die der Pikrinsäure sehr ähnlich sind und bei  $122^\circ$  schmelzen.

Das Product ist aber nicht Pikrinsäure, da es Methoxyl enthält. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Pottasche oder Kalihydrat gibt es schwer lösliche Kaliumverbindungen.

Seide und die Epidermis wird durch das Nitroderivat intensiv gelb gefärbt.

Die Elementaranalyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz wurde bei den Bestimmungen I und II im Bajonnetrohr mit Kupferoxyd, bei Analyse III im offenen Rohre vorgenommen.

- I. 0·2182 g Substanz gaben 0·3193 g Kohlensäure und 0·058 g Wasser.
- II. 0·3751 g Substanz gaben 0·5279 g Kohlensäure und 0·1029 g Wasser.
- III. 0·3888 g Substanz gaben 0·5675 g Kohlensäure und 0·1079 g Wasser.

IV. 0·2412 g Substanz gaben 26  $cm^3$  Stickstoff bei 16° und 752 mm.

V. 0·3681 g Substanz gaben 42·6  $cm^3$  Stickstoff bei 19° und 746 mm.

VI. 0·4655 g Substanz gaben 52  $cm^3$  Stickstoff bei 19° und 760 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C . . . . .	39·90	40·00	39·83	—	—	—
H . . . . .	2·99	3·17	3·08	—	—	—
N . . . . .	—	—	—	12·43	13·01	12·83

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel  $C_7H_6O_6N_2$  berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_7H_6O_2(NO_2)_2$
C . . . . .	39·91	39·25
H . . . . .	3·08	2·80
N . . . . .	12·75	13·08

Die Moleculargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Phenol vorgenommen, lieferte die Zahl 291.

Die Bestimmung der Methylzahl im Nitroproduct ergab folgende Daten:

I. 0·362 g Substanz gaben 0·3495 g Jodsilber.

II. 0·278 g Substanz gaben 0·2725 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2OH(NO_2)_2OCH_3$
$CH_3$ . . . . .	67·4	62·5	70·1

Durch Einwirkung von Pottasche auf die wässrige Lösung des Nitroproductes wurde das Kaliumsalz in schönen, rothen Nadeln erhalten, die, bei 110° getrocknet, bei der Analyse nachstehenden Werth für das Kalium ergaben:

0·583 g Substanz gaben 0·1833 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2OK$
K . . . . .	15·27	15·47

Das Baryumsalz des Nitroproductes wurde durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Baryumcarbonat in schönen, rothen Nadeln erhalten.

Die Baryumbestimmung ergab:

0·4151 g Substanz gaben 0·1621 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2O)_2Ba$
Ba . . . . .	22·95	24·33

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf den Nitrokörper liess sich ein Amidoprodukt herstellen. Die Reaction verlief sehr heftig und das Nitroproduct war in kürzester Zeit vollständig gelöst.

Beim Versetzen der Lösung mit concentrirter Salzsäure erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von Krystallen, der abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Amidoprodukt wieder in sehr wenig Wasser gelöst und dann mit 3—4 Theilen concentrirter Salzsäure versetzt. Die so erhaltenen schneeweissen Krystalle wurden im Vacuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet.

Im Brunnenwasser löst sich das Amidoprodukt mit rother Farbe. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so scheiden sich nach ganz kurzer Zeit reichliche Mengen von rothen Krystallen aus.

Nachdem es nicht möglich war, aus dem Zinndoppelsalz die salzsaure Verbindung herzustellen, wurde die Analyse des bei 100° getrockneten Zinndoppelsalzes vorgenommen und hiebei folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·3363 g Substanz gaben 0·2348 g Kohlensäure und 0·0984 g Wasser.  
 II. 0·3779 g Substanz gaben 22·8  $cm^3$  Stickstoff bei 22°5 und 754 mm.  
 III. 0·444 g Substanz gaben 0·5845 g Chlorsilber.  
 IV. 0·3209 g Substanz gaben 0·1106 g Zinnsäure.  
 V. 0·4669 g Substanz gaben 0·170 g Zinnsäure.

In 100 Theilen

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C . . . . .	19·03	—	—	—	—
H . . . . .	3·25	—	—	—	—
N . . . . .	—	6·73	—	—	—
Cl . . . . .	—	—	32·57	—	—
Sn . . . . .	—	—	—	27·10	27·20

	Berechnet für	
	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \cdot 2 HCl, SnCl_2 + H_2O \\ (NH_2)_2 \end{array} \right.$	
C . . . . .	19·35	
H . . . . .	3·22	
N . . . . .	6·45	
Cl . . . . .	32·33	
Sn . . . . .	27·07	

Wir waren anfangs der Meinung, dass der Nitrokörper, nachdem die Nitrirung bei niedriger Temperatur vorgenommen wurde, ein höheres Moleculargewicht habe, also als ein directes Nitroderivat des Pinoresinols anzusehen wäre, allein erst kurz vor Abschluss dieser Arbeit erwies es sich, dass der Nitrokörper Dinitrogujacol ist.

Dieses Derivat erhielt zuerst Herzig<sup>1</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung von Gujaconsäure. Auch aus dem Gujacol direct liess sich dieses Nitroproduct gewinnen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, III, 822 und 825.

### Einwirkung von Brom auf Pinoresinol.

Lässt man Brom auf eine gekühlte Lösung von Pinoresinol in Eisessig einwirken, so scheidet sich schon nach Zugabe der ersten Tropfen Brom ein weisser, krystallinischer Körper ab. Man gibt nun so viel Brom zur Lösung, bis die Masse gelb gefärbt erscheint, und saugt den gebildeten Krystallbrei ab. Zu bemerken ist, dass gegen Ende der Reaction eine ziemlich starke Entwicklung von Bromwasserstoff auftrat.

Das Bromproduct wurde aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt und stellt blendend weisse Nadeln dar, die bei 225° schmelzen und in Benzol, Toluol und Chloroform schwer löslich sind.

Wir haben diese Substanz mehrere Male dargestellt; es ist uns aber nicht gelungen, Producte von gleichem Schmelzpunkt zu erhalten; so ergab sich auch einmal der Schmelzpunkt von 254°.

Die Analyse der bei 115° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·3742 g Substanz gaben 0·4871 g Kohlensäure und 0·0910 g Wasser.
- II. 0·5474 g Substanz gaben 0·7195 g Kohlensäure und 0·1303 g Wasser.
- III. 0·3003 g Substanz gaben 0·3356 g Bromsilber.
- IV. 0·3774 g Substanz gaben 0·4270 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6Br_4$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	35·50	35·84	—	—	34·44
H . . . . .	2·72	2·64	—	—	2·71
Br . . . . .	—	—	47·60	48·14	48·33

Dieses Bromproduct dürfte als ein Dibrompinoresinol-dibromid aufzufassen sein, nachdem das Pinoresinol eine doppelte Bindung hat und daher 2 Atome Brom addirt wurden.

Durch welche Factoren der zu hohe Kohlenstoffgehalt bedingt ist, konnten wir nicht ermitteln, es wäre aber immerhin möglich, dass das Bromproduct noch nicht vollständig einheitlich ist.

Das Überwallungsharz der Fichte lässt sich ebenso wie das der Schwarzföhre durch Äther in zwei verschiedene Harze zerlegen, von denen das eine, das wir mit  $\alpha$  bezeichnen wollen, in Äther löslich, das andere —  $\beta$  — darin unlöslich ist.

Das erstere stellt ein fast weisses Pulver dar und wird in einer Ausbeute von circa 80% gewonnen. Das letztere bildet ein braunes Pulver und ist in einer Menge von circa 20% vorhanden.

Um zu bestimmen, ob die in dem Überwallungsharz der Fichte bereits früher aufgefundene Paracumarsäure auch im freien Zustande im Harz enthalten sei, wurde der in Äther lösliche Theil desselben mit  $\frac{1}{10}$ % Sodalösung ausgeschüttelt. Letztere wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf sich dann beim Stehen der Flüssigkeit Krystalle abschieden, die alle Eigenschaften der Paracumarsäure hatten (Schmelzpunkt 207°).

Es ist dadurch wohl nachgewiesen, dass sich die Paracumarsäure auch im präformirten Zustand im Überwallungsharz vorfindet.

Die von den freien Säuren befreite Harzlösung wurde nun zur Entfernung des Vanillins mit einer Lösung von Natriumbisulfit ausgeschüttelt und die so von den Aldehyden befreite ätherische Lösung dann mit 1% Kalilauge behandelt. Die so erhaltene braune Lösung wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der ausgeschiedene weisse Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und dann in Alkohol gelöst und nochmals gefällt.

Nachdem zu vermuthen war, dass dieser Körper ein Harzester sei, wurde versucht, diesen in seine Componenten zu spalten. Zu diesem Zwecke wurde er in 95% Alkohol gelöst und zur Lösung festes Kalihydrat gegeben, worauf sich reichlich ein krystallisirtes Kalisalz ausschied, aus welchem durch Behandeln mit verdünnten Säuren sich ein Körper gewinnen liess, der alle Eigenschaften des Pinoresinols zeigte.

Das braungefärbte Filtrat vom Pinoresinolkalium wurde vom Alkohol befreit und dann in verdünnte heisse Schwefelsäure gegossen, worauf sich eine bedeutende Menge eines geschmolzenen Harzes ausschied. Aus der von letzterem abgegossenen Flüssigkeit schossen nach längerer Zeit Krystalle an, die sich als Paracumarsäure erwiesen.

Das geschmolzene Harz wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst und nach Zugabe von festem Ätzkali bildete sich eine braune, schmierige Masse, die so oft in Wasser gelöst und mit Ätzkali gefällt wurde, bis sie rein weiss erschien.

Dieses Kalisalz (das auch in Alkohol sehr leicht löslich ist) wurde in Wasser gelöst und in mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen, wobei sich ein Körper in Flocken abschied, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Diese Substanz schmilzt schon bei  $100^{\circ}$  und ist als unreine Abietinsäure anzusehen. Wir haben bis jetzt nur eine sehr geringe Menge derselben krystallisirt erhalten — zu wenig, um eine Verbrennung damit auszuführen, allein die Eigenschaften dieses Körpers lassen keinen Zweifel darüber vorwalten, dass Abietinsäure vorliegt, auch zeigt er keinen Gehalt an Methoxyl.

Das durch Kochen der alkoholischen Lösung der Abietinsäure mit Pottasche dargestellte Kaliumsalz gibt z. B. mit Kupfersulfat einen Niederschlag, der sich in Äther und Schwefelkohlenstoff mit sehr schöner grüner Farbe löst.

Die Analyse des nicht krystallisirten Productes ergab Folgendes:

0·3639 g Substanz gaben 1·0342 g Kohlensäure und 0·3042 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_2$
C . . . . .	77·51	79·16
H . . . . .	9·28	9·72

Die Bestimmung der Säurezahl ergab den Werth 170, während sich nach der von Mach angegebenen Formel für die Abietinsäure die Zahl 194 berechnen lässt.

Nachdem sich nun das von den freien Säuren und den Aldehyden befreite  $\alpha$ -Harz durch concentrirte Kalilauge in einen alkoholartigen Körper, das Pinoresinol, und in zwei Säuren, die Abietinsäure und Paracumarsäure, spalten lässt, ist man berechtigt, das  $\alpha$ -Harz als ein Gemisch von zwei Harzestern anzusehen, und zwar wollen wir den einen »Abietinsäurepinoresinolester«, den anderen »Paracumarsäurepinoresinolester« nennen.

Das  $\alpha$ -Harz besteht nun zum grössten Theil aus dem erstgenannten Ester, der letztere ist nur in geringer Menge darin vorhanden.

Wir konnten diese Ester nicht von einander trennen, deshalb gab auch die Verbrennung des  $\alpha$ -Harzes Zahlen, die nicht gut mit denjenigen stimmen, die sich aus der Formel des Esters  $C_{18}H_{27}COO \cdot C_{19}H_{19}O_5$  berechnen lassen.

Die Bestimmung der Methylzahl im Ester ergab folgenden Werth:

0·3938 g Substanz gaben 0·3252 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für $C_{18}H_{27}COO \cdot C_{17}H_{19}O_3(OCH_3)_2$
CH <sub>3</sub> . . . . .	52·7	48·86

Wir haben versucht, den Abietinsäurepinoresinolester direct darzustellen, indem wir getrocknetes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Pinoresinols und der Abietinsäure einleiteten. Nach dem Entfernen des Salzsäuregases wurde die ätherische Flüssigkeit einige Male mit sehr verdünnter Sodaauslösung ausgeschüttelt, um die nicht in Reaction getretene Abietinsäure zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb eine hellgelbgefärbte Masse zurück, die bei der Verseifung mit Kalilauge ein ganz analoges Verhalten wie das  $\alpha$ -Harz zeigte.

Es ist sohin erklärlich, warum es früher nicht gelungen ist, die Abietinsäure aus den Überwallungsharzen abzuscheiden, da ja diese Säure in genannten Secreten in esterartiger Bindung

ist und nach den gewöhnlichen Methoden nicht isolirt werden konnte.

Der in Äther unlösliche Theil des Überwallungsharzes, das  $\beta$ -Harz, wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, worauf sich ein schmutzigweisser Niederschlag ausschied, der abfiltrirt und getrocknet wurde.

Der getrocknete hellbraune Körper zeigt alle Reactionen, wie sie Tschirch für die Tannole angibt; so erhält man beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit doppeltchromsauren Kali einen rothbraunen und mit Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag. (Dieselben Reactionen gab auch das Tannol, das sich aus dem Harz der Föhre abscheiden liess.)

Die Bestimmung der Methylzahl in der bei  $115^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab den Werth  $56 \cdot 7$ .

Um zu untersuchen, ob nicht etwa dieser Körper in esterartiger Bindung sei, wurde er vier Tage lang mit  $10\%$  alkoholischer Kalilauge gekocht, hierauf der Alkohol abdestillirt und die mit Wasser verdünnte heisse Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, worauf sich eine braune, harzartige Masse ausschied, von der die heisse Flüssigkeit abgegossen wurde. Aus letzterer liess sich eine geringe Menge von Paracumarsäure gewinnen.

Das ausgefällte Harz wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und zur Lösung viel festes Kalihydrat gegeben; es schied sich sodann sehr reichlich ein braunes Kalisalz aus, das von Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen wurde.

Eine geringe Menge von Substanz blieb ungelöst und dürfte wohl Pinoresinolkalium gewesen sein.

Die alkoholische Lösung wurde nun in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, der so erhaltene getrocknete Niederschlag stellt ein chocoladebraunes Pulver dar, das bei der Verbrennung nachstehende Zahlen gab:

I.  $0 \cdot 3621$  g Substanz gaben  $0 \cdot 9310$  g Kohlensäure und  $0 \cdot 2113$  g Wasser.

II.  $0 \cdot 375$  g Substanz gaben  $0 \cdot 9665$  g Kohlensäure und  $0 \cdot 230$  g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{18}O_4$
C . . . . .	70·11	70·29	70·07
H . . . . .	6·48	6·80	6·56

Die Moleculargewichtsbestimmung dieses Körpers, den wir Pinoresinotannol nennen wollen, wurde nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt und der Werth 596 gefunden. Nachdem nun die obige berechnete Formel das Moleculargewicht 274 besitzt, muss diese verdoppelt werden und dem Pinoresinotannol dürfte die Zusammensetzung  $C_{32}H_{36}O_8$  zukommen.

Die Bestimmung der Methylzahl ergab folgenden Werth: 0·4185 g Substanz gaben 0·3670 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$
$CH_3$ . . . . .	56	54·74

Die Methylzahl des so lange mit Kalihydrat gekochten  $\beta$ -Harzes ist fast dieselbe, wie die des unveränderten  $\beta$ -Harzes. Wenn also Paracumarsäure in esterartiger Bindung mit Pinoresinotannol sein sollte, so wäre von diesem Ester nur eine sehr geringe Menge vorhanden und der grösste Theil des Tannols ist als frei im Überwallungsharz anzunehmen.

#### Benzoylpinoresinotannol.

Um etwas über die Rolle der Sauerstoffatome im Pinoresinotannol zu erfahren, wurde die Darstellung des Benzoylproductes nach der Methode von Baumann versucht.

Das Tannol wurde in 10% Natronlauge gelöst und zur Lösung Benzoylchlorid gesetzt, worauf sich sofort ein gelber, schmieriger Körper ausschied, der nach einiger Zeit erstarrte. Derselbe wurde wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet und zur weiteren Reinigung in Aceton gelöst, diese Lösung in salzsäurehaltiges

Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product abfiltrirt und getrocknet.

Das so erhaltene Benzoylproduct stellt ein hellbraunes Pulver dar, das in Alkohol sehr schwer, leicht in Aceton, unlöslich in kalter Kalilauge ist. Beim Erhitzen mit letzterer tritt Verseifung ein.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab nachstehende Resultate:

0·3713 g Substanz gaben 0·9851 g Kohlensäure und 0·1742 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{32}H_{33}O_5(OC_6H_5CO)_3$	$C_{32}H_{34}O_6(OC_6H_5CO)_2$
C . . . . .	72·35	73·95	73·01
H . . . . .	5·21	5·58	5·82

Die Bestimmung der Methylzahl gab folgende Daten:

0·474 g Substanz gaben 0·7335 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{30}H_{37}O_8(OCH_3)_2(OC_6H_5CO)_3$	$C_{30}H_{28}O_4(OCH_3)_2(OC_6H_5CO)_2$
CH <sub>3</sub> . . . .	36	34·9	40

### Dimethylpinoresinotannol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Resinotannol in Holzgeist gelöst und mit Methyljodid und Ätzkali drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Nach beendeter Reaction wurde der Methylalkohol abdestillirt und das zurückbleibende Product mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Der in Wasser ungelöst gebliebene Theil der Reactionsmasse wurde nun in Alkohol gelöst und diese Lösung wieder mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt.

Man erhielt auf diese Weise den Methyläther als ein amorphes, hellbraunes Pulver, das in Kalilauge vollständig unlöslich ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse nachstehende Daten:

0·3627 g Substanz gaben 0·9305 g Kohlensäure und 0·2169 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{32}H_{33}O_5(OCH_3)_3$	$C_{32}H_{34}O_6(OCH_3)_2$
C . . . . .	70·00	71·19	70·83
H . . . . .	6·64	7·11	6·94

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·3915 g Substanz gaben 0·705 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{30}H_{27}O_3(CH_3)_3$	$C_{30}H_{28}O_3(CH_3)_4$
CH <sub>3</sub> . . . . .	115	127	104

Man darf nun wohl aus der Existenz des Benzoylproductes und des Methyläthers des Pinoresinotannols den Schluss ziehen, dass im letzteren freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, jedoch lässt sich die Anzahl derselben nach den vorliegenden Analysenresultaten nicht angeben und bedürfen diese Derivate noch ein näheres Studium.

Nachdem das  $\alpha$ -Harz zum grössten Theil aus dem Abietinsäurepinoresinolester besteht und im rohen Überwallungsharz der Fichte in einer Menge von circa 80% vorhanden ist, so ist genannter Ester wohl als der Hauptbestandtheil des Rohharzes anzusehen.

Erwähnenswerth ist noch, dass, um die Trennung des Pinoresinols und Resinotannols auszuführen, es nicht nöthig ist, das Rohharz in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Harz zu trennen, sondern man kann auch das von den freien Säuren und Aldehyden befreite Harz in Alkohol lösen und durch Zusatz von Ätzkali das Pinoresinol abscheiden.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol abdestillirt und zur wässerigen Lösung wenig Ätzkali gegeben; es fällt dann das Kalisalz der Abietinsäure aus und bei Zusatz von viel Kalihydrat erhält man die Kaliumverbindung des Pinoresinotannols. Es lässt sich so die Trennung der Abietinsäure von dem Tannol recht gut ausführen.

Das Überwallungsharz der Föhre besteht nun auch zum grössten Theil aus einem Ester, über den zu berichten wir uns seinerzeit erlauben werden.

### III. Das Überwallungsharz der Lärche.

Das Überwallungsharz der Lärche wird von Dr. Fridolin Krasser mit folgenden Worten charakterisirt.<sup>1</sup>

»Auch die Lärche bildet nach Verletzung der Rinde ein „Überwallungsharz“.<sup>2</sup> Dieses bietet morphologisch ein verschiedenartiges Bild dar. Wir finden bald halbkugelige, bald plattenförmige Stücke, die indess trotz mancher Ähnlichkeiten mit den Überwallungsharzen der Kiefer und der Fichte einige Besonderheiten darbieten, so dass eine Differentialdiagnose möglich ist. Wenn reichlicher Erguss von Überwallungsharz eintritt, so erhärtet es vermöge seiner Masse relativ langsamer, da es, sowie der Lärchenterpentin, reich an ätherischen Ölen ist. Man kann desshalb typisch sprödes und weniger sprödes Überwallungsharz unterscheiden. Frische Bruchflächen glänzen bernsteinartig und sind auch in der Regel hell bernsteingelb gefärbt. Die Rinde der Stücke ist fast ausnahmslos rothbraun und matt, kann indess auch stellenweise gelbe Partien aufweisen, ebenso wie umgekehrt die Bruchflächen der Stücke derart marmorirt erscheinen können, dass man auf hell bernsteingelbem Grunde dunkel bernsteingelbe und auch rothbraune Partien unterscheiden kann. Je spröder das Überwallungsharz ist, umso heller erscheint seine Bruchfläche, umso weisser das

<sup>1</sup> Briefliche Mittheilung.

<sup>2</sup> »Überwallungsharz« im Sinne von Wiesner, welcher Autor diesen Begriff in »Rohstoffe des Pflanzenreiches« S. 100, speciell für die Schwarzföhre aufgestellt hat.

Strichpulver oder die feinen Splitterchen, die man beim Anschneiden oder Anritzen erhält. Das durch Zerreiben im Porcellanmörser hergestellte Pulver ist fleischfarben und besitzt einen sauren Duft, dessen Aroma vorwiegend terpentinartig ist, jedoch zugleich auch an den der „zimmtsäureführenden“ Harze anklingt.

Das mikroskopische Bild weist vorwiegend eine homogene Grundmasse mit reichlichen blasenförmigen Einschlüssen (ätherischer Öle) auf. Nur spärlich treten kleine „wetzsteinförmige“ Krystalle auf. Lässt man Schwefelsäure auf einige feine Splitter einwirken, so kann man makroskopisch die Bildung blauer und violetter Streifen beobachten.

Die mikroskopische Beobachtung der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Harzsplitter ergibt, dass sich die Masse des Harzes aus Körpern zusammensetzt, welche durch die Schwefelsäure theils mit blauer, theils mit rosenrother, theils mit gelber Farbe gelöst werden. Am auffallendsten sind die unter der Einwirkung der Schwefelsäure sich blau färbenden Partien. Die sich bildenden grünen und violetten streifigen Massen kann man mikroskopisch unschwer nach ihrer Entstehung als Gemische der oben hervorgehobenen Substanzen der Harzmasse erkennen.

Es empfiehlt sich, erst während der Beobachtung der Harzsplitter die Schwefelsäure zutreten zu lassen und immer auf die Contactzone einzustellen. Man kann entweder gröbere Harzsplitter, durch Anschneiden der Stücke gewonnen, oder das durch Zerreiben des Harzes erzielte feine Pulver verwenden. Man kann schliesslich auch so vorgehen, dass man Harzpulver in Wasser unter Deckglas beobachtet und vom Rande des letzteren Schwefelsäure zutreten lässt.

Den Harzstücken haftet in der Regel noch Rinde an, welche als Lärchenrinde histologisch durch die im secundären Bast vorhandenen Bastfasern charakterisirt ist. «

---

Eine grössere Menge dieses nicht leicht zu beschaffenden Harzes verdanken wir der Güte der Herren k. k. Forstverwalter

Stummer zu Eben in Salzburg und k. k. Forstassistenten F. Pelzer in Wildalpe. Beiden Herren sprechen wir den wärmsten Dank für die Besorgung dieses Rohmaterials aus.

Das Überwallungsharz der Lärche hat die Methylzahl 45. Um nun nachzuweisen, ob in diesem Harze auch dieselben Säuren enthalten sind wie in dem der Föhre, wurde es in Alkohol gelöst und in ähnlicher Weise aufgearbeitet, wie dies bereits in einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> beschrieben wurde, und es liess sich so eine Säure isoliren, welche alle Eigenschaften der Kaffeesäure zeigte und, bei 100° getrocknet, bei der Elementaranalyse nachstehende Resultate gab:

0·3661 g Substanz gaben 0·8056 g Kohlensäure und 0·1477 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C . . . . .	60·01	60·00
H . . . . .	4·47	4·42

Auch Vanillin und eine Säure, welche grosse Ähnlichkeit mit Ferulasäure zeigte, liess sich aus dem Lärchenharz isoliren, allein wegen Mangel an Substanz konnte vorderhand noch nicht an eine genauere Untersuchung der Säure gedacht werden, welche übrigens eine Methylzahl von 74 zeigt, während für Ferulasäure der Werth 77·4 verlangt wird.

In ähnlicher Weise, wie dies schon beim Überwallungsharze der Föhre und Fichte beschrieben wurde, lässt sich auch aus dem Lärchenharz ein Resinol abscheiden. Durch Fällen einer wässerigen Lösung der erhaltenen Kaliverbindung mit einer Säure kann man das freie Resinol gewinnen, das aus verdünntem Alkohol sehr oft umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so sehr schöne, weisse Krystalle, die leicht löslich in Alkohol und Äther sind und bei 164° schmelzen und wir wollen diesen Körper Lariciresinol nennen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XII, 441.

Die zur Elementaranalyse verwendeten Producte stammen von verschiedenen Darstellungen und gaben, bei 115° getrocknet, nachstehende Resultate:

- I. 0·3468 g Substanz gaben 0·2049 g Kohlensäure und 0·8371 g Wasser.  
 II. 0·3382 g Substanz gaben 0·8179 g Kohlensäure und 0·1967 g Wasser.  
 III. 0·3056 g Substanz gaben 0·7363 g Kohlensäure und 0·1752 g Wasser.  
 IV. 0·3070 g Substanz gaben 0·7416 g Kohlensäure und 0·1791 g Wasser.  
 V. 0·3320 g Substanz gaben 0·8035 g Kohlensäure und 0·1940 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C . . . . .	66·02	65·95	65·70	65·88	66·03
H . . . . .	6·58	6·48	6·38	6·49	6·50

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich ungezwungen die Formel  $C_{16}H_{19}O_5$  berechnen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{16}H_{19}O_5$
C . . . . .	65·91	65·98
H . . . . .	6·48	6·53

Das Moleculargewicht des Lariciresinols wurde nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{16}H_{19}O_5$
1.	18·4788	0·3833	2·074	0·537°	293	291
2.	18·7987	0·6123	3·257	0·802°	308	

Das so ermittelte Moleculargewicht stimmt gut mit dem der angenommenen Formel  $C_{16}H_{19}O_5$ , allein wir können uns noch nicht ganz sicher für diese Formel entscheiden, da vor Allem der Werth für die Methylzahl nicht gut in Einklang mit obiger Zusammensetzung gebracht werden kann.

Die Bestimmung der Methylzahl im Lariciresinol lieferte stets viel zu niedrige Resultate.

Nachdem bei der Behandlung des Resinols mit Jodwasserstoffsäure immer ein Harzkuchen sich ausscheidet, der die Einwirkung der Säure hindern könnte, haben wir bei Bestimmung Nr. IV der Jodwasserstoffsäure circa 8% Essigsäureanhydrid zugesetzt, da nach der Angabe von Herzig<sup>1</sup> sich dieser Zusatz sehr empfehlen soll, was auch von Pomeranz<sup>2</sup> bei der Untersuchung des Bergaptens bestätigt wurde. Leider erzielten wir auch bei Analyse IV kein besseres Resultat.

I.	0·4585 g	Substanz	gaben	0·5835 g	Jodsilber.
II.	0·4010	»	»	0·5120	»
III.	0·4122	»	»	0·5202	»
IV.	0·4490	»	»	0·5185	»

In 1000 Theilen:

		Gefunden			
		I	II	III	IV
CH <sub>3</sub> . . . . .		81·22	81·4	80·50	73·54
	Gefunden im Mittel	Berechnet für			
CH <sub>3</sub> . . . . .	79·16	$C_{15}H_{16}O_4(OCH_3)$		$C_{14}H_{13}O_3(OCH_3)_2$	
		51·5		103	

#### Lariciresinolkalium.

Man erhält die Kaliumverbindung des Lariciresinols durch Auflösen desselben in verdünnter Kalilauge und Zusatz von festem Kalihydrat. Man erhitzt nun so lange, bis sich das ausgeschiedene Salz wieder gelöst hat und setzt dann Alkohol

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XI, 544.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XII, 382.

hinzu, worauf sich beim Abkühlen der Lösung das Lariciresinolkalium sehr schön krystallinisch abscheidet. Das Salz wird so mehrere Male umkrystallisirt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes ergab nachfolgende Resultate:

- I. 0·3929 g Substanz gaben 0·1538 g Kaliumsulfat.  
 II. 0·4148 » » 0·1688 »  
 III. 0·3784 » » 0·1482 »  
 IV. 0·4616 » verloren bei 115° 0·0389 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{17}O_5K_2 + 2H_2O$
	I	II	III	IV	
K.....	17·70	18·10	17·55	—	19·35
H <sub>2</sub> O.....	—	—	—	8·42	8·93

#### Acetyl Lariciresinol.

Um zu ermitteln, ob im Lariciresinol freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, wurde noch versucht, ein Acetylproduct desselben herzustellen.

Reines Lariciresinol vom Schmelzpunkt 164° wurde durch fünf Stunden mit Acetylchlorid gekocht und dann das Reactionproduct in Wasser gegossen, worauf sich das Acetylproduct sofort krystallinisch ausschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und dann einige Male mit absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in sehr schönen, langen Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von 159° zeigten. Das Acetylproduct ist in kalter Kalilauge unlöslich; beim Erhitzen mit derselben lässt es sich leicht verseifen.

Die Verbrennung der bei 115° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·3989 g Substanz gaben 0·9167 g Kohlensäure und 0·2099 g Wasser.  
 II. 0·3922 g Substanz gaben 0·8914 g Kohlensäure und 0·1979 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{16}H_{17}O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$
C . . . . .	62·67	61·98	64·00	63·31
H . . . . .	5·84	5·60	6·13	5·99

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·2105 g Substanz gaben 0·1815 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{14}H_{11}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$	$C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
$CH_3 \dots$	55	80	72

Aus diesen Analysen ist nicht zu ersehen, wie viele Acetyle in das Lariciresinol eingetreten sind und es musste daher zur Aufhellung dieser Frage eine Acetylbestimmung gemacht werden.

Wir haben zunächst untersucht, wie sich das Lariciresinol bei der Einwirkung von Kalilauge und nachheriger Neutralisation mit Phosphorsäure verhält und haben folgendes Resultat gefunden:

0·2993 g Lariciresinol gaben nach halbstündigem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, das bei der Titration 1·1  $cm^3$  Natronlauge (1  $cm^3$  = 0·0046367 g NaOH) verbrauchte.

Dies entspricht als Essigsäure berechnet:

In 100 Theilen:

	Gefunden
Acetyl . . . . .	1·82

Es wurde nun das Acetylproduct mit 10procentiger Kalilauge verseift, dann mit Phosphorsäure übersättigt, die Essigsäure abdestillirt und selbe im Destillat durch Titration bestimmt.

0·2754 g Substanz gaben ein saures Destillat, das 20·3  $cm^3$  obiger Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	2 Acetyl	3 Acetyl
Acetyl . . . . 36·77	22·93	30·93

Diesen Zahlen entspräche ein Triacetylliciresinol.

Nachdem die Verbrennungsergebnisse nicht auf ein solches Triacetylproduct stimmen, wäre es nicht ausgeschlossen, dass bei der Darstellung des Acetylproductes mit Acetylchlorid eine partielle Verseifung der Methylgruppen eingetreten ist, nachdem eine sehr reichliche Salzsäureentwicklung zu bemerken war. Herzig und Schiff<sup>1</sup> machen auf ähnliche Verhältnisse beim Pyroguajacin aufmerksam.

Beim Kochen von Lariciresinolkalium mit einem grösseren Überschuss von Essigsäureanhydrid lässt sich auch ein Acetylproduct gewinnen, das aber wesentlich andere Eigenschaften hat, als die früher besprochene Substanz. Aus absolutem Alkohol erhält man dieses Derivat in sehr schönen, langen Nadeln, die bei 85° schmelzen.

Die Analyse der zuerst im Vacuum, dann bei 60° getrockneten Substanz gab nachstehende Zahlen:

0·3621 g Substanz gaben 0·8424 g Kohlensäure und 0·1941 g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
	$C_{16}H_{16}O_5 (C_2H_3O)_3$
C . . . . . 63·43	63·31
H . . . . . 5·95	5·99

Die Bestimmung der Methylzahl ergab:

0·3635 g Substanz gaben 0·3435 g Jodsilber.

In 1000 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_{14}H_{11}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$	$C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
$CH_3$ . . . . 60·3	80	72

<sup>1</sup> Berl. Ber. 30, 380.

Ferners wurde noch die Bestimmung des Acetyls vorgenommen.

0.3107 g bei 60° getrocknete Substanz gaben ein saures Destillat, welches 20.2  $cm^3$  obiger Natronlauge verbraucht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{16}H_{17}O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$
Acetyl . . . .	32.2	22.9	30.9

Diese Analysenresultate würden gut auf ein Triacetylariresinol stimmen; übrigens wollen wir diese Verhältnisse bei den Acetylproducten als noch nicht völlig geklärt hinstellen und werden das Studium dieser Derivate fortsetzen.

Diese Arbeit hat nachfolgende Resultate ergeben:

Aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre lässt sich ein phenolalkoholartiger Körper, das Pinoresinol, isoliren, das die Formel  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$  besitzt und von dem das Diacetylproduct  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ , der Dimethyläther  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_4$  und der Diäthyläther  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2$  hergestellt wurden.

Concentrirte Salpetersäure liefert ein Nitroproduct, das Dinitrogujacol,  $C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2$ , während Brom auf das Resinol in der Weise einwirkt, dass sich ein Dibrompinoresinoldibromid,  $C_{19}H_{18}O_6Br_4$ , bildet.

Das aus dem Überwallungsharze der Fichte dargestellte Resinol ist identisch mit dem Pinoresinol.

Durch Äther lässt sich das Rohharz der Fichte in zwei verschiedene Harze zerlegen, von denen das eine, das wir mit  $\alpha$  bezeichnen, in Äther löslich, das andere,  $\beta$ , darin unlöslich ist.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Harz beträgt circa 80%, in an  $\beta$ -Harz 20%.

Nachdem sich das  $\alpha$ -Harz durch Verseifen mit Kalilauge in Abietinsäure, Paracumarsäure und einen Harzalkohol (Pinoresinol) zerlegen lässt, ist es als ein Gemenge von Abietinsäurepinoresinolester und Paracumarsäurepinoresinolester anzusehen, und zwar ist der erstere Ester in überwiegender Menge vorhanden.

Aus dem  $\beta$ -Harz, das alle Eigenschaften eines Tannols hat, liess sich das Pinoresinotannol  $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$  isoliren. Von Derivaten dieses Körpers wurden der Methyläther und das Benzoylproduct dargestellt.

Aus dem Überwallungsharz der Lärche lässt sich ebenfalls ein Resinol, das Lariciresinol, abscheiden, das die Formel  $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2(OH)_3$  besitzt.

Durch Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid lässt sich ein Acetylproduct gewinnen, das bei  $159^\circ$  — und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium erhält man ein Triacetylderivat,  $C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_3$ , das bei  $85^\circ$  schmilzt.

Zum Schlusse sei es uns noch gestattet, den Herren Dr. F. Krasser, sowie Prof. A. Heimerl für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.