

Gratiolon hat sonach die prozentische Zusammensetzung des Kampfers. Trägt man in die absolut-alkoholische Lösung des Körpers metallisches Natrium ein, so erfolgt alsbald Abscheidung farbloser Blättchen, und zwar bei genügendem Zusatz von Metall so reichlich, dass das Ganze zum Brei erstarrt.

Durch Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisieren aus letzterem liess sich das Produkt reinigen; es erwies sich als die Natriumverbindung des Gratiolons. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit etwas Schwefelsäure konnte daraus unverändertes Gratiolon wiedergewonnen werden.

- I. 0,2870 g gaben 0,0445 Na_2SO_4 entsprechend 0,0144 Na (5,01 %)
 II. 0,4622 „ „ 0,0661 „ „ 0,0214 „ (4,63 %).

Mit Benutzung dieser Natriumwerte ergibt sich unter der Voraussetzung, dass ein Atom Na aufgenommen wird, für Gratiolon die Formel $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{O}_3$ und für die Natriumverbindung $\text{C}_{80}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Na}$ (berechnet für Na 4,81 %, gefunden im Mittel 4,82 %).

Weiteren Einblick in die Konstitution des Gratiolons, das seinem Verhalten gegen Natrium nach wahrscheinlich ein Hydroxyl enthält, habe ich nicht gewinnen können; es dürfte nur noch darauf hingewiesen werden, dass möglicherweise zwischen Gratiogenin ($\text{C}_{81}\text{H}_{50}\text{O}_5$) und Gratiolon ($\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{O}_3$) nähere Beziehungen bestehen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
 Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

49. Ueber das Harz von *Pinus palustris* Müll.

Von A. Tschirch und Fr. Koritschoner.

(Eingegangen den 9. X. 1902.)

Das uns zur Untersuchung vorliegende Rohprodukt haben wir der Liebenswürdigkeit des (inzwischen verstorbenen) Prof. Trimble aus Georgia zu verdanken. *Pinus palustris*, die hauptsächlichste in Amerika zur Gewinnung von Terpentinerprodukten, besonders von amerikanischem Kolophonium benutzte Spezies, hat in den südlichen Teilen der Union einen sehr ausgedehnten Verbreitungsbezirk.

Das Rohharz (resin) der long leaf pine — die gebräuchlichste Bezeichnung für *Pin. palustr.* Müll. — ist farblos oder von strohgelber Färbung, hat die Konsistenz des Honigs und deutlichen Terpentingeruch und -geschmack. Die beste Sorte erhält man während des ersten Bearbeitungsjahres, nämlich das „virgin dip“ oder „soft white gum“. Das Produkt der folgenden Jahre „Yellow dip“ ist bedeutend dunkler, zäher und ärmer an ätherischem Oel.

Das Rohprodukt.

Dasselbe stellte ein unsauberes Gemenge von ziemlich weichem Harz, Rindenpartikeln und Steinchen dar. Das Harz löste sich leicht in Aether und hinterliess dabei die erwähnten Verunreinigungen, welche gegen 5% ausmachten. Vom Aether befreit, bildete der zurückbleibende Teil eine gleichmässige, schön gelbe Masse, die in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, in Petroläther dagegen unvollständig löslich war. Wasser nahm nur den Bitterstoff auf.

Titration.

Dieselbe wurde auf gleiche Weise wie beim russischen Pech (s. d.) ausgeführt.

Säurezahl a) direkt:

1 g Harz	verbrauchte	2,84 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 79,57
1 „	„	2,86	„ „	= 80,08
1 „	„	2,93	„ „	= 82,04
1 „	„	2,89	„ „	= 80,92.

b) indirekt:

1 g Harz	verbrauchte	3,15 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 88,20
1 „	„	2,90	„ „	= 81,20
1 „	„	3,22	„ „	= 90,16
1 „	„	3,18	„ „	= 89,04.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g Harz	verbrauchte	nach 24 Stunden	5,37 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 150,36
1 „	„	48 „	5,28	„ „	= 147,84
1 „	„	8 Tagen	3,32	„ „	= 148,96.

b) heiss:

1 g Harz	verbrauchte	nach 1 Stunde	6,01 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 168,28
1 „	„	2 Stunden	5,90	„ „	= 165,20
1 „	„	3 „	6,39	„ „	= 178,92.

Jodzahl:

1 g Harz	verbrauchte	68,94 ccm	$\frac{n}{10}$ J	= 87,56
1 „	„	69,22	„ „	= 87,90
1 „	„	69,48	„ „	= 88,23.

Trockene Destillation.

100 g Rohharz wurden in einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte auf dem Sandbade erhitzt. Bei einer Temperatur von $120\text{--}160^\circ$ ging neben Wasser ein gelbliches Oel von angenehm aromatischem Geruch und saurer Reaktion über. Die erhaltene Menge betrug gegen 10 g. Das bei $160\text{--}220^\circ$ übergehende Destillat war bedeutend dunkler gefärbt, reagierte stark sauer und besass einen unangenehmen stechenden Geruch. Die Ausbeute betrug ca. 25 g. Das bei einer Temperatur von $220\text{--}250^\circ$ übergehende Destillat war schwarzbraun gefärbt, zeigte einen ausgesprochenen Teergeruch, reagierte neutral und wies starke Fluorescenz auf. Das zuletzt über 250° übergehende Destillat war wieder etwas heller gefärbt, fluorescierte sehr stark und reagierte neutral. Diese Flüssigkeit erstarrte noch während der Destillation in der Vorlage zu einer breiartigen Masse mit ausgesprochenem Teergeruch. Die Ausbeute betrug gegen 15 g. Als Rückstand blieb Kohle. Essigsäure wurde in den Destillationsprodukten mit FeCl_3 , mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und durch die Kakodylreaktion nachgewiesen, Ameisensäure durch AgNO_3 und HgCl_2 . Im Verlaufe der trockenen Destillation konnte eine Sublimation von Bernsteinsäure an den Wandungen der Retorte nicht wahrgenommen werden, doch gelang es, dieselbe aus den Destillationsprodukten zu isolieren und zu identifizieren.

Ein Teil sämtlicher Fraktionen wurde in Aether gelöst und einigemal mit 1%iger Natriumkarbonatlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach der vollkommenen Abscheidung beider Flüssigkeiten wurde die wässrige Flüssigkeit abgezogen und der anhaftende Aether durch gelindes Erwärmen verjagt. Die mit H_2SO_4 angesäuerten wässrigen Flüssigkeiten wurden hierauf zur Trockene eingedampft, mit heissem absolutem Alkohol öfters extrahiert und vom ungelösten Natriumsulfat abfiltriert. Der Alkohol wurde nun abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit H_2O aufgenommen. In einem Teil dieser Lösung erhielten wir durch neutrales Eisenoxyd den zimmtbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, in anderen Teile durch Chlorcalcium und Alkohol den Niederschlag von Calciumsuccinat. Chlorbaryum erzeugte den weissen Niederschlag von Baryumsuccinat, und Bleiacetat einen solchen von Bleisuccinat. Wenn durch diese Reaktionen auch die Anwesenheit von Bernsteinsäure bewiesen war, so konnten wir trotzdem nicht konstatieren, ob dieselbe bereits in dem Rohprodukt vorhanden war, oder ob sie sich erst bei der trockenen Destillation bildete. Letzteres ist das wahrscheinlichere.

Nachweis von Reten im Teer von *Pinus palustris*.

An dem über 250° übergehenden Destillate, das uns schon in der Vorlage erstarrte, konnten wir nach einiger Zeit eine überraschende Wahrnehmung machen. Wir fanden nämlich, dass dieses Destillationsprodukt, das sich durch seine grosse Fluorescenz auszeichnete, von einer Menge glitzernder Blättchen durchsetzt war, die ziemlich gleichmässig in der talgartigen Grundmasse verteilt waren und in ihrem Aussehen an Naphthalin erinnerten.

Zur Isolierung der Krystalle pressten wir die ganze Masse in einem kühlen Raume aus, reinigten die zurückbleibende Krystallmasse mit Aether, lösten in heissem Alkohol und stellten diese Lösung zur Krystallisation. Beim Erkalten schossen perlmutterartig glänzende, blau fluorescierende Krystalle an, die abgepresst wurden. Nach mehrfacher Reinigung erhielten wir völlig geruch- und geschmacklose Krystalle mit dem Schmelzpunkte von 98° .

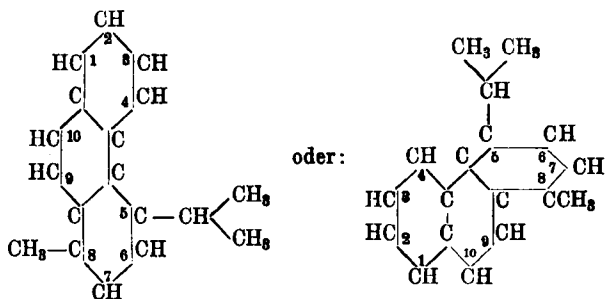
Die Elementaranalyse ergab folgendes:

0,1358 g Substanz verbrannte zu 0,4586 CO_2 und 0,093 H_2O .

In Prozenten ausgedrückt:

C	92,05	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ verlangt	{	C	92,30
H	7,51		{	H	7,69.

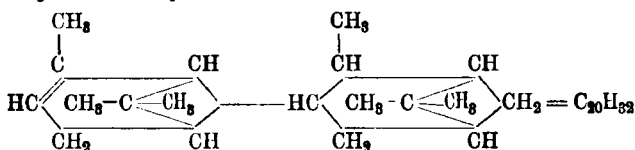
Dieser Körper war also Reten. Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ wird formuliert:



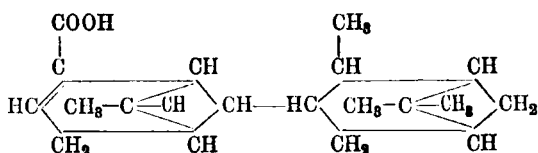
Wir stellten uns noch eine kleine Menge Retenpikrinsäure dar, um eine Stütze für die Verbrennung zu haben, indem wir die alkoholische Retenlösung mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung im Ueberschuss versetzten. Nach kurzer Zeit schossen orangegelbe Nadeln an, welche bei 124° schmolzen. Der Körper war also auch dadurch als Reten charakterisiert.

Nach den Angaben der Litteratur schmilzt Reten bei $98,5^{\circ}$, Retenpikrinsäure bei 124° . Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der trockenen Destillation des Kolophoniums bis 300° die sogen. Harzessenz, über 300° jedoch das Harzöl übergeht. Harzessenz

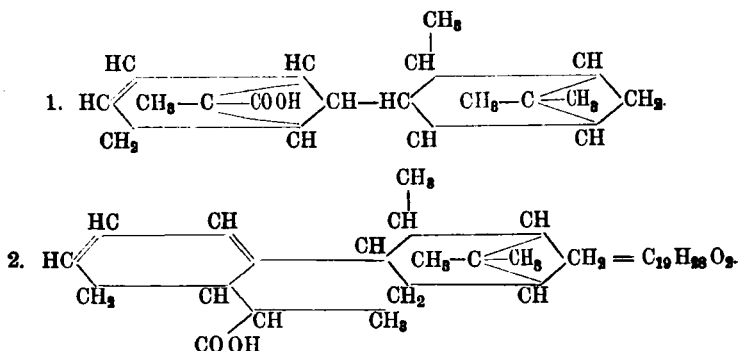
und Harzöl erscheinen daher als Zersetzungsprodukte der Harzsäuren, speziell der Abietinsäure und ihrer Begleiter. Nach Bruhn's¹⁾ Ansicht enthält das Harzöl neben geringen Mengen Kolophen einen Körper, in welchen das Abietinsäuremolekül theoretisch leicht übergehen kann. Bruhn geht bei seiner Hypothese der Abietinsäureformel von der Wagner-Baeyer'schen Pinenformel aus und fasst das Kolophen als Dipinen auf:



Um nun von diesem Körper zur Sylvinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ zu kommen, müsste nach Ansicht Bruhns eine Methylgruppe oxydiert werden. Er nimmt daher für dieselbe folgende Konstitution an:



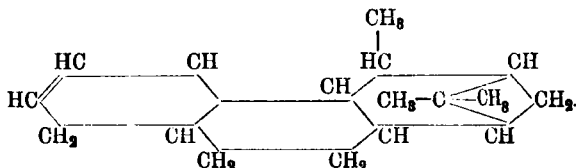
Da nun Maly²⁾ fand, dass die aus dem Kolophonium durch Alkohol ausgezogenen krystallisierenden Säuren an der Luft an Gewicht zunehmen, entwickelt Bruhn auf Grund dieser Beobachtungen seine Hypothese. Er nimmt an, dass in der Sylvinsäure ein zweites Methyl desselben Ringes, wie bei der ersten Oxydation, oxydiert und Kohlensäure abgespalten werde und kommt zu 2 Konstitutionsformeln der Abietinsäure, von welchen er jedoch die zweite für wahrscheinlicher hält.



¹⁾ Chem.-Ztg. 1900, S. 1105.

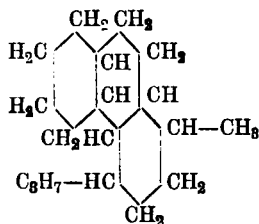
²⁾ Liebig's Annalen 1872, 161, S. 115.

Wenn nun aus dieser Abietinsäure CO_2 austritt, so entsteht ein Körper, der nur 2 Wasserstoffatome abzuspalten braucht, was vielleicht bei dieser hohen Temperatur geschehen könnte, um in



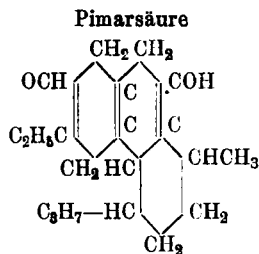
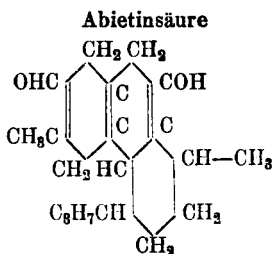
überzugehen. Wenn wir nun dem Harzöl, das wir als Zersetzungsprodukt der Harzsäure, speziell der Abietinsäure und ihrer Begleiter auffassen müssen, diese Formel zuteilen, müssen wir es als ein Derivat des Phenantrens auffassen. Nachdem nun von uns das 8 Methyl-5 Metoäthylphenantren (Reten) in diesem Harzöl gefunden wurde, so ist es leicht, die Abietinsäure resp. die Harzsäuren des Harzes von *Pinus palustris* mit dem Phenantrenkern in Verbindung zu bringen.

Tschirch¹⁾ hat bereits früher darauf hingewiesen, dass die Abietin- und Pimarsäure in engem Zusammenhange mit einem Dreiering stehen dürften und auch die diesbezüglichen hypothetischen Formeln aufgestellt. Er schloss aus dem Umstande, dass beim Erhitzen von Pimarsäure mit HJ und P Terpene entstehen und sich bei der trockenen Destillation der Abietinsäure mit Zinkstaub Naphthalin bildet, dass in den Harzsäuren der Koniferen sowohl der Naphthalinkern, als auch der Terpenkern vorhanden sein müsse. Dem Fichtelit, einem Kohlenwasserstoff, der auf den fossilen Stämmen von *Pinus uliginosa* gefunden wurde, und welcher sowohl den Terpen- als auch den Naphthalinkern enthält, wurde folgende Konstitutionsformel gegeben:

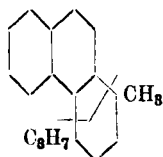


Tschirch formuliert nun unter der vorläufigen Annahme, dass OH-Gruppen und nicht COOH -Gruppen vorhanden sind, für:

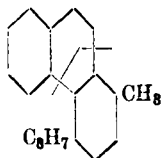
¹⁾ Pharm. Post 1900, No. 43 und Nouvelles recherches sur les résines des Conifères (Congr. intern. de pharmacie, Paris 1900), Journ. pharm. chim. 1900, Nov.



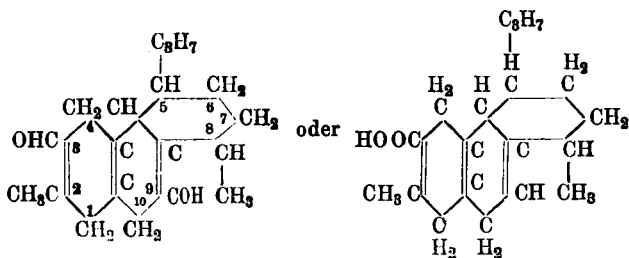
Bei der Abspaltung von Naphthalin und dessen Homologen würde die Spaltung an der durch den Strich bezeichneten Stelle im Terpenkern erfolgen.



Bei der Abspaltung von Terpenen an der durch den Strich bezeichneten Stelle im Naphthalinkern.

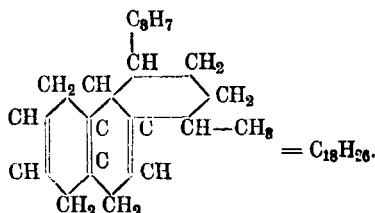


Diese Hypothese erhält durch die Auffindung des Retens unter den Produkten der trockenen Destillation eine neue Stütze. Denn wir brauchen nur die beiden Gruppen CH_3 und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ im Terpenkern umzustellen, so gelangen wir zu folgender Abietinsäureformel:



(Stellung der Hydroxyle bez. des Karboxyls und der einen CH_3 -Gruppe unbestimmt).

Diese Formel lässt sich aber von einem hydrierten Retenkern ableiten.



Tschirch hat ferner die Hypothese aufgestellt, dass nur die Resene der Koniferen-Harzsäuren sich direkt von dem Terpen ableiten, die Harzsäuren nicht. Kombiniert man die Hypothese von Tschirch mit der von Bruhn, so lassen sich unter Annahme einer Ringschliessung auch die Harzsäuren zu den Terpenen wenigstens in Beziehung bringen.

Bitterstoff.

Wir erhielten denselben durch mehrmalige Extraktion mit heissem Wasser und Abdampfen der Flüssigkeiten. Es gelang uns nicht denselben in krystallinischem Zustand zu erhalten und wir mussten uns daher mit einigen Reaktionen begnügen, die wir mit der bitter schmeckenden Flüssigkeit vornahmen. Der mit Eisenchlorid, Bleiacetat und Gerbsäure versetzte Auszug gab dieselben charakteristischen Reaktionen wie der Bitterstoff des russischen Pechs. (s. d.)

Methode der Untersuchung.

Zur Untersuchung bedienten wir uns desselben Verfahrens, das schon oft beschrieben wurde. Das Harz wurde in Aether gelöst und fraktioniert mit 1% Ammoniumkarbonat, Natriumkarbonat und Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Aus den hierbei erhaltenen Harzseifen wurden die betreffenden Harzsäuren durch Eintragen in mit HCl angesäuertes Wasser isoliert, hierauf gewaschen, getrocknet und in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln gelöst zur Krystallisation gestellt. In der ätherischen Lösung blieb nach dem Ausschütteln ein gegen KOH resistenter Körper und ätherisches Oel zurück. Durch fortgesetzte Behandlung mit Wasserdämpfen wurde das ätherische Oel entfernt, und es blieb nun ein Rückstand, der sich durch seine Eigenschaften als Resen charakterisierte.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit 1% Ammonkarbonatlösung.

Palabieninsäure.

580 g Harz wurden in derselben Menge Aether gelöst und mit 1% Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Bis zur Erschöpfung

waren 138 Ausschüttelungen nötig, die eine Ausbeute von 26 g Säure ergaben. Die wiederholt gereinigte und getrocknete Säure stellte ein weisses, lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack dar. Die Säure schmolz gegen 110° , obwohl schon bei 95° Bräunung und Sinterung wahrzunehmen war. Sie löste sich in den öfters schon erwähnten Lösungsmitteln vollständig, in Petroläther nur teilweise. Die Krystallisationsversuche mit Gemischen von Aethyl- und Methylalkohol, mit Aether und anderen Krystallisationsmitteln verliefen resultatlos, während Versuche mit Petroläther ein eigentümliches Resultat ergaben. Die Harzsäure löste sich nicht vollständig in Petroläther, sondern hinterliess einen geringen Rückstand, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat zur Krystallisation gestellt, zeigte nach einiger Zeit eine kleine Menge von mit einer braunen schmierigen Masse umgebenen Kryställchen. Infolge des geringen Materials war es uns nicht möglich, an die Reinigung dieses Körpers zu gehen, jedoch konnten wir konstatieren, dass der aus der Ammonkarbonat-Ausschüttelung gewonnene Körper nicht einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemisch mehrerer — wahrscheinlich zweier — Säuren repräsentierte.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen kirschrot, bräunlich-rot, gelblichgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure dunkelrot; Tropfenfärbung des Chloroforms nicht wahrnehmbar.

3. Mach'sche Reaktion: Färbungen violett, rot, schmutzig grün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit anfangs rötlich, später dunkelrot, mit eosinartiger Fluoreszenz. Nach längerem Stehen trübt sich die Flüssigkeit, die Fluoreszenz bleibt bestehen.

Hirschsohn'sche Reaktion: Rückstand grün, schmutzig rot.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1.	0,1352 g Substanz verbrannte zu	0,3735 CO_2 und	0,1146 H_2O
2.	0,1477 " " " "	0,4082 " " "	0,1248 "
3.	0,1691 " " " "	0,4659 " " "	0,1408 "

	In Prozenten gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$:
C	75,44	75,36	75,10	75,30	75,00
H	9,42	9,37	9,25	9,34	9,62.

Säurezahl a) direkt:

1 g verbrauchte 6,71 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 187,99.

b) indirekt:

1 g verbrauchte 6,85 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 191,80.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g verbrauchte nach 24 Stunden 8,49 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 237,72.

b) heiss:

1 g verbrauchte nach 1 Stunde 9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 257,60

1 " " " 2 Stunden 8,14 " " " = 227,00

1 " " " 3 " 7,94 " " " = 222,00.

1 g Säure neutralisierte nach 1stündiger heisser Verseifung 9,20 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1794 K = 17,94 % K.

Die aufgestellte Formel $C_{18}H_{30}O_2$ verlangt für ihr Monokaliumsalz 18,75 % K.

Durch die 2- und 3-stündige heisse Verseifung scheint eine Zersetzung einzutreten, da dabei weniger Kalium gebunden wird, wie bei der einstündigen heissen Verseifung.

Jodzahl.

1 g verbrauchte 52,10 ccm $\frac{n}{10}$ J-Lösung = 0,0661 J

100 " verbrauchen 66,16 "

Die Monojodverbindung der Säure $C_{18}H_{30}O_2$ würde verlangen 61,05 % J.

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung.

Nachdem die ätherische Harzlösung durch das fraktionierte Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erschöpft war, gingen wir an die Ausschüttelungen mit 1 % Natriumkarbonatlösung. Es waren 49 Ausschüttelungen nötig, bevor die gesamte Harzsäure aus der Harzlösung entfernt war. Nach wiederholter Reinigung der Rohsäure erhielten wir ein Produkt, das ein weisses lockeres und amorphes Pulver darstellte, welches bei 105—112° schmolz, dagegen aber unter 100° zu sintern begann. Die Lösungsverhältnisse waren dieselben wie bei der in der ersten Arbeit besprochenen Säure. Die alkoholische Lösung reagierte sauer und war optisch inaktiv.

Säurezahl a) direkt:

1 g verbrauchte 6,24 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 174,72

1 " " 6,26 " " " = 175,28

1 " " 6,24 " " " = 174,72.

b) indirekt:

1 g verbrauchte 6,26 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 175,28

1 " " 6,26 " " " = 175,28

1 " " 6,29 " " " = 176,12.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g verbrauchte nach 24 Stunden 7,30 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 204,00

1 " " " 48 " 7,50 " " " = 210,00

1 " " " 8 Tagen 7,88 " " " = 221,00.

b) heiss:

1 g	verbrauchte nach 1 Stunde	7,22 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 202,00
1 "	" " " 2 Stunden	8,00 " " "	= 224,00
1 "	" " " 3 " "	8,42 " " "	= 235,00.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rötlich, karminrot, violett, schmutzig blau.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure schwach rötlich; Tropfenfärbung des Chloroforms nicht wahrnehmbar.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rot, schmutzig grün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich mit eosinartiger Fluoreszenz.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen grün, schmutzig braun.

Palabietinsäure.

Aus den Auflösungen der Rohsäure in Methyl- und Aethylalkohol erhielten wir nach mehrwöchentlichem Stehen im kalten Raume ein krystallisierendes Produkt. Die gereinigte Säure zeigte in ihren Krystallformen völlige Identität mit der Beljabetinsäure (siehe den folgenden Aufsatz). Herr Dr. Hugi, Assistent am geologisch-mineralogischen Institut der Universität Bern, hatte die Liebesswürdigkeit, die von uns isolierte Säure der krystallographisch optischen Untersuchung zu unterwerfen und teilte folgendes darüber mit: „Die mir vorliegende Substanz bildet Blättchen von beiläufig 4 mm Querschnitt und unregelmässigen Umrissen. Im durchfallenden Licht erscheinen dieselben farblos, im auffallenden dagegen zeigen sie einen äusserst schwach gelblichen Farbenton. Die Krystalle sind stark lichtbrechend. Auch ihre Doppelbrechung ist hoch, sodass die keilförmig zugespitzten Ränder Interferenzfarben von der ersten bis zur sechsten Farbenordnung aufweisen. Sie erscheinen in ihrer Hauptausdehnung im polarisierten Licht mit dem Weiss höherer Ordnung. Die Substanz ist optisch zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung und grossem Achsenwinkel. Die parallelen Begrenzungsflächen der Blättchen sind gegen die positive Bisectrix stark geneigt.“

Der Schmelzpunkt dieser Säure lag zwischen 153° — 154° sobald langsam erhitzt wurde, dagegen bei 160° , wenn rasch erhitzt wurde.

Es ist bemerkenswert, dass nach Angaben der Litteratur die Schmelzpunkte der Abietinsäure zwischen 135° (Flückiger) und 165° (Maly) liegen, und beinahe ebenso viele verschiedene Schmelzpunktangaben gemacht wurden, als Autoren sich mit diesem Thema

beschäftigen. Mach, dessen Arbeit zu der Annahme einer neuen Abietinsäureformel zwang, erhielt je nach der Darstellung der Abietinsäure verschiedene Schmelzpunkte. Während er beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholische Kolophoniumlösung eine Säure mit dem Schmp. $153\text{--}154^{\circ}$ erhielt, zeigte die durch 68% Alkohol gewonnene Säure einen Schmelzpunkt von $139\text{--}140^{\circ}$. Mach führte diese Differenzen auf die verschiedenen Reinheitsgrade der Säuren zurück. Wir wollten uns nun die Ueberzeugung verschaffen, ob diese Schmelzpunktsdifferenzen nur immer mit dem Reinheitsgrad der Säuren in Verbindung zu bringen sind, oder ob nicht die Gewinnungsmethoden einen Einfluss auf diese Schwankungen ausüben. Wir stellten uns einerseits aus dem Kolophonium, andererseits aus dem Harze von *Pin. palustris* nach den früheren Methoden die krystallisierenden Säuren dar und fanden, dass die durch 68% Alkohol erhaltene Säure den Schmp. $143\text{--}144^{\circ}$ zeigte, während die durch Chlorwasserstoffsäure gewonnene Säure erst gegen $153\text{--}154^{\circ}$ schmolz. Während wir bei der nach der ersten Methode gewonnenen Säure nur Krystallkrusten bemerkten, konnten wir durch die Chlorwasserstoffmethode schön ausgebildete dreieckige Krystalle gewinnen. Es lagen uns nun 3 nach verschiedenen Methoden gewonnene Säuren vor, von welchen 2 sich im Schmelzpunkte glichen, während die dritte in dieser Beziehung abwich. Wir mussten nun nach einem Unterscheidungsmittel für diese Körper suchen, was uns auch mit Hilfe der Polarisation gelang. Es zeigte sich nämlich, dass, während die nach dem Tschirch'schen Verfahren hergestellte Säure optisch inaktiv war, die beiden anderen Säuren ein Drehungsvermögen besaßen. Die durch 68% Alkohol gewonnene Säure zeigte ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -68,42^{\circ}$, die durch Chlorwasserstoffsäure gewonnene $[\alpha]_D = -85,14^{\circ}$. Aus diesen Ergebnissen kann vielleicht geschlossen werden, dass die nach dem Tschirch'schen Verfahren gewonnene Säure erst durch die chemische Behandlung mit Alkalien optisch inaktiv wurde, und die beiden anderen Körper nicht als identisch, sondern als isomer anzusprechen sind. Es wäre daher angezeigt, bei der Schmelzpunktsangabe stets die Methode der Gewinnung anzuführen.

Die Säure war in den bekannten Lösungsmitteln löslich. Die alkoholische Lösung rötete Lackmus.

Der Nachweis der Methoxylgruppen fiel negativ aus, ebenso gelang es uns nicht, ein Acetylprodukt zu erhalten. Bei der Acetylierung erhielten wir die ursprüngliche Säure, die von einer harzartigen Masse umschlossen war. Diese scheint ein Zersetzungsprodukt der Palabietinsäure zu sein, welche der Acetylierungstemperatur nicht Stand halten konnte.

Die völlig gereinigte Säure färbte sich, trotzdem sie vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt wurde, sehr bald schwach gelb.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1.	0,1358 g verbrannte zu 0,3939 CO ₂ und 0,1209 H ₂ O	
2.	0,1688 " " " 0,4904 " " 0,1502 "	
3.	0,1468 " " " 0,4260 " " 0,1311 "	
4.	0,1541 " " " 0,4468 " " 0,1372 "	
In Prozenten ausgedrückt:		
	1. 2. 3. 4. Im Mittel	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₂ : C ₁₉ H ₂₈ O ₂ :
C	79,09 79,20 79,08 79,03 79,10	79,47 79,16
H	9,89 9,87 9,91 9,90 9,89	9,94 9,72.

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe ergab nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode mit Aceton als Lösungsmittel folgende Werte:

1.	2.	3.	4.	5.	Im Mittel:	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₂ :
306	294	282	302	286	294	302.

Säurezahl:

1 g Säure verbrauchte 6,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 182,00.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g Säure verbrauchte nach 24 Stunden 10,54 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 295,28.

b) heiss:

1 g Säure verbrauchte nach 1 Stunde 11,46 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 320,88.

1 g Säure verbrauchte 6,50 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1266 K = 12,66 % K

Das Monokaliumsalz der Säure C₂₀H₃₀O₂ verlangt 12,91 " "

Jodzahl:

0,20 g Säure verbrauchten 25,96 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,3296 J

100 " " " " = 164,80 "

Die Tetrajodverbindung der Formel C₂₀H₃₀O₂ verlangt 168,21 % "

Salze der Palabietinsäure.

Saures Kaliumsalz. Das nach der in der früheren Arbeit beschriebenen Methode gewonnene Salz ergab folgendes Resultat:

0,4215 g Kaliumsalz gaben 0,0299 K₂SO₄ = 0,0134 K = 3,17 % K.

Das saure Salz der Zusammensetzung C₂₀H₂₉KO₂ · 3 C₂₀H₃₀O₂ verlangt 3,12 % K.

Silbersalz. 0,3214 g Silbersalz ergab einen Rückstand von 0,0848 g metallischem Silber = 26,35 % Ag.

Das Silbersalz der Formel C₂₀H₂₉AgO₂ verlangt 26,41 % Ag.

Bleisalz. 0,4854 g Substanz ergaben 0,1236 Pb als 0,1812 PbSO₄ bestimmt = 25,46 % Pb.

Das Bleisalz der Formel (C₂₀H₂₉O₂)₂Pb verlangt 25,31 % Pb.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rot, violett, schmutzigbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure braungelb mit Fluoreszenz; Tropfenfärbung des Chloroforms nicht wahrnehmbar.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand violett, rot, olivengrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot mit eosinartiger Fluoreszenz.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen hellgrün, schmutzig braun.

α - und β -Palabietinolsäure.

Aus den Mutterlängen der krystallisierenden Säure konnten wir durch Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung 2 amorphe Säuren erhalten. Die durch Pb fällbare Säure wurde α -Palabietinolsäure, die durch Pb nicht fällbare Säure β -Palabietinolsäure genannt.

Beide Säuren stellten in reinem Zustand ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver dar. Krystallisationsversuche verliefen resultatlos. Beide Säuren zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die krystallisierende Säure. Beide Säuren begannen gegen 90° zu sintern und schmolzen erst gegen 95° vollständig.

Phytosterinreaktionen.

Dieselben traten bei beiden Säuren in gleicher Weise ein.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rot, bläulich, violett, schmutzig braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure braunrot mit Fluoreszenz; Tropfenfärbung des Chloroforms nicht wahrnehmbar.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, violett, schmutzig grün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Färbung rosarot mit eosinartiger Fluoreszenz.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Rückstand grünlich, schmutzig rot.

Die Elementaranalyse ergab:

α -Palabietinolsäure.

- | | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|------------|----|--------|-----------------|-----|--------|------------------|
| 1. | 0,1582 g | Substanz | verbrannte | zu | 0,4486 | CO ₂ | und | 0,1352 | H ₂ O |
| 2. | 0,1835 | " | " | " | 0,5219 | " | " | 0,1600 | " |

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	Im Mittel:
C	77,30	77,54	77,42
H	9,49	9,69	9,59.

 β -Palabietinolsäure.

1. 0,1258 g Substanz verbrannte zu 0,3560 CO_2 und 0,1086 H_2O
 2. 0,1866 " " " " 0,5287 " " 0,1595 "

In Prozenten gefunden:

	1.	2.	Im Mittel:
C	77,17	77,27	77,22
H	9,58	9,49	9,53.

Mithin:

α -Palabietinolsäure.	β -Palabietinolsäure.	Berechnet für
Im Mittel:	Im Mittel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$:
C 77,42	77,22	77,41
H 9,59	9,53	9,67.

 α -Palabietinolsäure.

Säurezahl:

1 g verbrauchte 6,92 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 193,76.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g verbrauchte nach 24 Stunden 8,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 246,40.

b) heiss:

1 g verbrauchte nach 1 Stunde 11,14 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 311,92. β -Palabietinolsäure.

Säurezahl:

1 g verbrauchte 6,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 190,40.

Verseifungszahl a) kalt:

1 g verbrauchte nach 24 Stunden 8,40 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 235,20.

b) heiss:

1 g verbrauchte nach 1 Stunde 10,68 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 299,04.1 g α -Palabietinolsäure neutralisierte 6,92 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1345 K
= 13,45 % K.1 g β -Palabietinolsäure neutralisierte 6,80 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1325 K
= 13,25 % K.Das Monokaliumsalz $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{KO}_2$ verlangt 13,63 % K.

Jodzahl.

 α -Palabietinolsäure.0,20 g Säure verbrauchte 10,24 $\frac{n}{10}$ J = 0,1300
100 " " verbrauchten 65 J. β -Palabietinolsäure.0,20 g Säure verbrauchte 10,15 $\frac{n}{10}$ J = 0,1289 J
100 " " verbrauchten 64,45 "Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ erfordert für die Monojodverbindung 66,14 % "

Paloresen.

Nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch fraktionierte Ausschüttelung vollständig erschöpft war, wurde der Aether mehrmals mit Wasser gewaschen und dann auf dem Dampfbade abgezogen. Es hinterblieb im Kolben ein dunkelgelber Rückstand von aromatischem Geruch, welcher durch Destillation mit Wasserdampf vom ätherischen Oel befreit wurde. Nach dieser Destillation verblieb ein schmieriger gelber Körper, der gegen KOH sowohl in der Kälte als auch in der Wärme völlig resistent blieb. Trotz aller Versuche war es uns nicht möglich, denselben in fester Form zu erhalten. Durch seine Eigenschaften charakterisierte sich dieser Körper als Resen. Es war von hellbrauner Farbe mit schwacher Fluorescenz, durchsichtig, ohne wahrnehmbaren Geruch und zähflüssiger Konsistenz. Infolge der dunklen Färbung dieses Resens konnten wir mit Ausnahme der Hirschsohn'schen Phytosterinreaktion keine andere vornehmen.

Aetherisches Oel.

Die Hauptmenge des ätherischen Oels ging bei der früher erwähnten Destillation am ersten Tage über, während der Rest erst nach 14 tägiger Destillation abzuschneiden war. Das über CaCl_2 getrocknete und destillierte Oel bildete eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Terpentingelbgeruch und einem spezifischen Gewicht von 0,864. Der Siedepunkt lag zwischen 155 bis 172°. Das Oel war in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast in jedem Verhältnis löslich, in Alkohol dagegen nur bei Gegenwart von überschüssigem Lösungsmittel. Das Oel drehte die Polarisations-ebene nach rechts, während das Rohharz und die Palabietinsäure eine Linksdrehung aufwiesen. Im frischen Zustand reagierte es neutral, bei längerem Stehen verharzte es und rötete Lackmuspapier schwach. Die Ausbeute betrug gegen 20%.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die Untersuchung des Harzes von *Pin. palustris* ergab folgendes: Es besteht aus:

I. Freien Harzsäuren.

1. Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die Palabietinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$.
2. Durch Ausschütteln mit Natriumkarbonat erhält man:
 - a) Palabietinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (Krystalle).
 - b) α - und β -Palabietinolsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$.

Beide sind amorph und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihres Bleisalzes trennen.

II. Resen. Dasselbe war nicht in analysenreinem Zustand erhalten.

III. Aetherischem Oel.

IV. Bitterstoff, verunreinigende Substanzen und Wasser.

In 100 Teilen des Harzes sind enthalten:

Sodalöslicher Teil.	{	An Ammonkarbonat gehend	$C_{18}H_{20}O_2$	.	5 %
		" Natriumkarbonat "	$C_{20}H_{30}O_2$	.	6 — 7 "
		α - und β -Palabietinolsäure	$C_{16}H_{24}O_2$	.	53—57 "
Soda- unlöslicher Teil.	{	Aetherisches Oel		.	20—22 "
		Resen		.	10 "
Bitterstoff, verunreinigende Substanzen und Wasser . .					2 — 3 "

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

50. Ueber das russische weisse Pech (Belji var).

Von A. Tschirch und F. Koritschoner.

(Eingegangen den 9. X. 1902.)

Durch gütige Vermittelung des Herrn Apotheker Ferrein in Moskau erhielten wir ein Koniferenharz aus den Gouvernemenen Kostroma und Wolodga, welches daselbst unter der Bezeichnung „belji var“ (weisses Pech) und „sosnowaja smola“ (Fichtenharz) bekannt ist. Trotz der eifrigsten Nachforschungen war es uns leider nicht möglich, sowohl über die Harzgewinnung als auch über die Produktion in den früher erwähnten Bezirken Näheres zu erfahren. Die Analyse des Harzes deutet nicht darauf, dass eine Pinusart die Stammpflanze ist. In Betracht kommen in erster Linie die sibirische Edeltanne *Abies Pichta* (Fisch.) Forb. (*Abies sibirica* Ledeb.), die im Gouvernement Wolodga vorkommt, in zweiter Linie die sibirische Fichte *Picea obovata* Ledeb.

Das Rohprodukt.

Das von uns untersuchte Harz zeichnete sich vor allem durch die Art seiner Verpackung aus, indem es nämlich nicht, analog den meisten Harzen, ohne Hülle in den Handel gebracht wird, sondern in zu Düten geformte Rindenstücke einer *Picea*art gegossen und erst in dieser Form in den Verkehr gebracht wird. Es stellte nach der