

UNIVERSITÄT IN RIGA

WISSENSCHAFTLICHE
ABHANDLUNGEN

NEUE FOLGE DER ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

KLASSE DER CHEMISCHEN FAKULTÄT

UNIVERSITĀTE RĪGĀ

ZINĀTNISKIE
RAKSTI

LATVIJAS UNIVERSITĀTES RAKSTU TURPINĀJUMS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

BAND **1.** SĒJUMS

Nr. 3

J. MAIZĪTE

**Zur Kenntnis
der hochsiedenden Anteile des
Holzterpentinöls der Kiefer**

RIGA
LATVJU GRĀMATA
1943

UDK 665
Мат 286

PLW
144K

8

LU
BIBLIOTEKA
~~93-7749~~

Zur Kenntnis der hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls der Kiefer.

Aus dem Laboratorium für Untersuchung der Arzneimittel der Universität Riga.

J. Maizite.

Die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls sind im Handel unter besonderen Bezeichnungen zu finden, wie z. B. „Pine Oil“ in Amerika. Diese Produkte haben eine andere Zusammensetzung als die Harzterpentinöle und haben deshalb eine andere, recht verschiedenartige Anwendung in der Technik, Landwirtschaft und Heilkunde gefunden¹.

Auch in Lettland wird von der Fabrik „Mērsrags“ ein „schweres Öl“, wie das Produkt hier genannt wird, bereitet und in der Heilkunde angewandt, worüber eine wissenschaftliche Untersuchung von E. D ā r z i ņ š² vorliegt.

Während D ā r z i ņ š sich mehr mit der medizinischen Seite der Frage befaßt, habe ich einige Versuche zur Aufklärung der Zusammensetzung dieses Öles unternommen. Es stellte sich heraus, daß das Öl wohl gewisse Ähnlichkeit mit dem amerikanischen Pine Oil hat, aber auch bedeutende Unterschiede aufweist.

Die Zusammensetzung des amerikanischen Pine Oil ist von den Chemikern der Firma Schimmel & Co.³ eingehend untersucht worden, und die Resultate dieser Untersuchung haben trotz der Verschiedenheit beider Öle immerhin einige Hinweise gegeben, in welcher Richtung die Versuche zu unternehmen sind. Auch sind inzwischen einige Resultate bei der Untersuchung der höheren Fraktionen des russischen Holzterpentinöls⁴ erzielt worden, die Anregung zur einen Nachprüfung gegeben haben.

¹ Industr. and Engineer. Chem. 26 (1934), 708.

² Annales de l'Institut Pasteur 61 (1938), 172.

³ Ber. Schimmel & Co., 1910 April, 102.

⁴ Журн. прикл. хим. 3 (1930), 691; 6 (1933), 508.

Das fertige Handelsprodukt des hiesigen „schweren Öles“ ist eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: $d_{15}^{\circ}=0,922$, $\alpha_D^{20^{\circ}}=+20^{\circ} 45'$, $n_D^{20^{\circ}}=1,48422$.

Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:
bis 200° — 9,7%, 200° bis 220° — 58,6%, 220° bis 230° — 18,8%, 230° bis 250° — 8,6%, Rückstand — 4,3%. Der Hauptanteil siedete also bei 200° bis 230° — 77,4%.

Zum Vergleiche seien die Eigenschaften von zwei Mustern des amerikanischen Pine Oil angeführt⁵.

	Pine Oil A	Pine Oil B
$d_{15,5^{\circ}}$	0,934	0,957
$n_{D20^{\circ}}$	1,4831	1,4832
Nicht polymerisierter Rückstand . .	0,4	0,1
Feuchtigkeit	1,0%	0,7%
Destillat der ersten 5%	bis 194°	bis 212°
Destillat der letzten 95%	bis $214,5^{\circ}$	bis $241,3^{\circ}$

Es sind aber auch Muster anderer Zusammensetzung zu finden.

Es lagen mir mehrere Muster des „schweren Öles“ vor, die auf mein Ersuchen nicht rektifiziert worden waren. Näher untersucht wurde ein gelb gefärbtes Öl mit folgenden Eigenschaften: $d_{15}^{\circ}=0,932$, $\alpha_D=+22^{\circ}$, S. Z. = 2,9, E. Z. = 25,2, E. Z. nach der Azetylierung = 161,4.

Um das Öl besser in einzelne Anteile zerlegen zu können, wurde es zuerst verseift.

Zu 500 g des Öles wurden 40 g Kaliumhydroxyd, in 120 g Alkohol (96°) gelöst, zugesetzt und die Flüssigkeit 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert und mit Natriumsulfat getrocknet. Von 3,75 kg Rohöl wurden nach der Destillation 3260 g eines hellgelb gefärbten Öles gewonnen, welches folgende Eigenschaften besaß: $d_{15}^{\circ}=0,931$, $\alpha_D^{20^{\circ}}=+24^{\circ} 20'$, $n_D^{20^{\circ}}=1,4858$, E. Z. = 2,0.

Das Öl wurde nun auf zweifache Weise mit Ameisensäure bearbeitet.

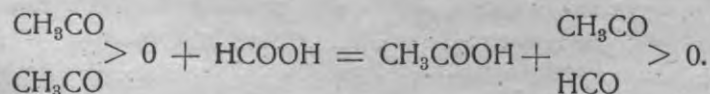
⁵ E. J. Parry and G. Ferguson. Chemist and Druggist 125 (1936), 341.

Zuerst wurde es nach Glichitch⁶ esterifiziert, wozu das von Béhal eingeführte Anhydridgemisch benutzt wurde. Dieses Gemisch wurde folgendermaßen bereitet: 1 Teil 100% Ameisensäure ($d_{20}^0=1,22$) wurde langsam in 2 Teile 100% chlorfreies Essigsäureanhydrid eingegossen, wobei die Temperatur unter $+15^\circ$ zu halten und die Flüssigkeit vor Feuchtigkeit zu schützen war. Sobald die Mischung fertig war, wurde sie ganz allmählich innerhalb 15 Minuten auf 50° erhitzt und dann sofort stark abgekühlt.

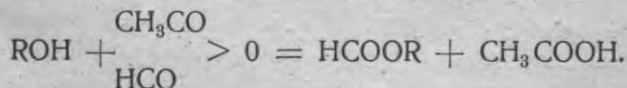
Von diesem Gemisch bringt man dann 15 cm^3 in eine gut verschließbare Flasche, gibt dazu 10 cm^3 des zu prüfenden Öles, schüttelt tüchtig um und stellt dann die gut verschlossene Flasche sofort in Eiswasser, welches nicht erneuert wird. Das Gemisch kühlt auf diese Weise ganz langsam ab und bleibt nun noch 3 bis 4 Tage bei Zimmertemperatur (20° bis 25°) stehen.

Der Inhalt der Flasche wird hierauf in 50 cm^3 kaltes Wasser gegossen, gut durchgeschüttelt und, ohne zu erwärmen, 2 Stunden der Ruhe überlassen. Schließlich wird das esterifizierte Öl nacheinander mit 50 cm^3 Wasser, 50 cm^3 5% Natriumbikarbonatlösung und noch zweimal mit je 50 cm^3 Wasser ausgewaschen, getrocknet und je 1,5 g des esterifizierten Öles mit einem Überschuß von 0,5 n alkalischer Kalilauge $1\frac{1}{2}$ Stunden verseift.

Das Béhalsche Anhydridgemisch enthält ungefähr 68% Essig-Ameisensäureanhydrid, wie aus folgendem zu ersehen ist.



Die Esterifizierung verläuft folgendermaßen:



Es wird also Formiat gebildet, wobei die tertiären Alkohole geschont werden, was bei der Azetylierung nicht immer der Fall ist.

⁶ Bull. Soc. Chim. IV 33 (1923), 1284.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\% \text{ Alkohol im ursprünglichen Öle} = \frac{a \cdot M}{20 (S - a \cdot 0,014)}$$

M = Molekulargewicht des Alkohols. Es wurde M=154 angenommen, was Terpeneol, Borneol und einigen anderen Alkoholen, die hier in Betracht kommen, entspricht.

a = verbrauchte cm^3 0,5 n Kalilauge.

S = angewandte Menge des formylierten Öles.

Mit der beschriebenen Formylierung konnte also die Gesamtmenge der Alkohole annähernd bestimmt werden.

Zur Bestimmung der primären und sekundären Alkohole wurde das Öl mit der zweifachen Menge von 100% Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Den tertiären Alkoholen wird dabei Wasser abgespalten, die primären und sekundären aber werden esterifiziert. Der Überschuß von Ameisensäure wurde durch Waschen mit Wasser entfernt, das Öl getrocknet und 1,5 g davon mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge, wie oben beschrieben, verseift und der Alkoholgehalt bestimmt.

E. Z. des Öles nach Formylierung 239,4; E. Z. nach Bearbeitung mit Ameisensäure 32,9. Daraus läßt sich die Gesamtmenge der Alkohole 74,8% berechnen, davon 9,2% primäre und sekundäre und 65,6% tertiäre.

Nach O. A. Pickett und J. M. Schantz⁷ enthält das amerikanische Pine Oil:

<i>Sekundäre Alkohole</i>	
Borneol	5—10%
Fenchylalkohol	5—10%
<i>Tertiäre Alkohole</i>	
α -Terpineol	50—60%
Andere Terpeneole	15—25%
Terpinester	5—10%
Ketone und Phenole	1—2%
Terpenkohlenwasserstoffe	5—10%

Das verseifte Öl wurde nun weiter mehrfach mit dem Dephlegmator fraktioniert und in den erhaltenen Fraktionen die physikalischen Eigenschaften und der Alkoholgehalt bestimmt. Die erhaltenen Daten sind aus der Tabelle ersichtlich.

⁷ Industr. and Engineer. Chemistry 26 (1934), 708.

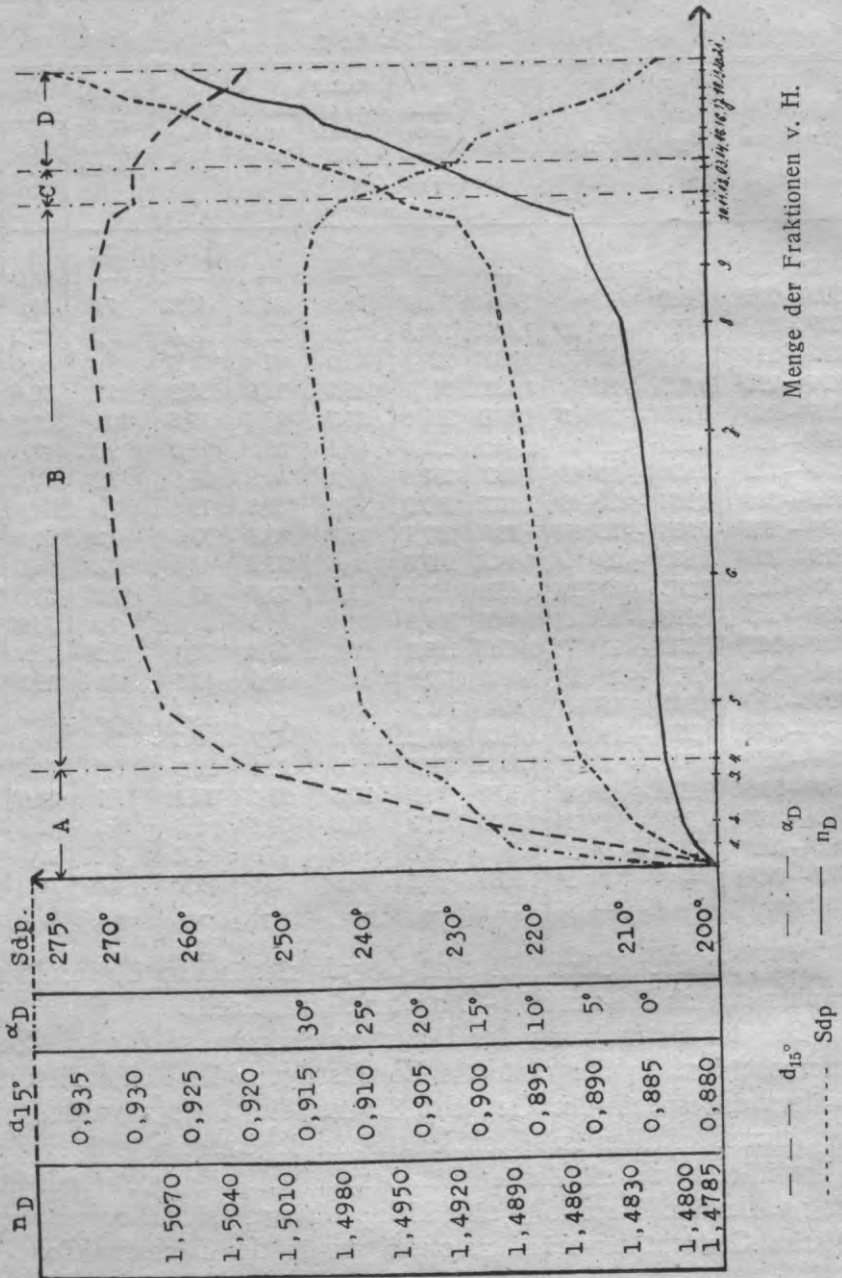
Tabelle Nr. 1.

Fraktionen	d_{15}^{20}	α_D	n_D	E. Z. nach Formy- lierung	E. Z. nach dem Erhitzen mit Ameisen- säure	Gesamt- Alko- hole %	Tertiäre Alko- le %	Primäre und se- kundäre Alkohole %	Menge	
									g	%
Bis 200 ⁰	0,889	+ 10 ⁰ 40'	—	—	—	—	—	—	24,0	0,8
200 ⁰ —205 ⁰	0,882	+ 13 ⁰	1,4795	160,7	26,9	48,1	40,6	7,5	51,0	1,7
205 ⁰ —210 ⁰	0,902	+ 16 ⁰ 10'	1,4803	199,5	33,8	60,9	51,4	9,5	86,0	2,9
210 ⁰ —214 ⁰	0,916	+ 19 ⁰ 55'	1,4811	229,8	35,0	71,4	61,6	9,8	60,0	2,0
214 ⁰ —216 ⁰	0,922	+ 22 ⁰	1,4812	248,4	45,6	78,0	65,2	12,8	53,0	1,7
216 ⁰ —218 ⁰	0,929	+ 26 ⁰ 5'	1,4813	269,0	35,7	85,5	75,5	10,0	330,0	11,0
218 ⁰ —220 ⁰	0,932	+ 28 ⁰ 15'	1,4815	270,0	33,1	85,2	76,0	9,2	447,0	14,9
220 ⁰ —222 ⁰	0,933	+ 29 ⁰ 45'	1,4822	273,0	25,2	86,9	79,8	7,1	520,0	17,3
222 ⁰ —224 ⁰	0,934	+ 30 ⁰ 40'	1,4831	269,9	26,6	85,5	78,1	7,4	354,0	11,8
224 ⁰ —226 ⁰	0,933	+ 30 ⁰ 10'	1,4846	257,1	25,8	81,3	76,1	7,2	207,0	6,9
226 ⁰ —230 ⁰	0,932	+ 29 ⁰ 5'	1,4856	247,5	36,8	77,7	67,4	10,3	153,0	6,1
230 ⁰ —234 ⁰	0,931	+ 27 ⁰ 20'	1,4878	230,3	37,1	71,6	61,2	10,4	58,0	1,7
234 ⁰ —238 ⁰	0,930	+ 24 ⁰ 10'	1,4897	209,9	32,8	64,5	53,6	10,9	34,0	1,1
238 ⁰ —242 ⁰	0,930	+ 21 ⁰ 37'	1,4910	195,1	18,6	59,4	54,2	5,2	65,0	2,2
242 ⁰ —246 ⁰	0,930	+ 17 ⁰ 32'	1,4932	172,2	17,2	51,9	47,1	4,8	59,0	1,9
246 ⁰ —250 ⁰	0,929	+ 15 ⁰ 17'	1,4943	158,8	20,0	47,3	41,7	5,6	44,0	1,5
250 ⁰ —254 ⁰	0,928	+ 14 ⁰ 50'	1,4962	147,2	18,6	43,7	38,6	5,1	41,0	1,4
254 ⁰ —258 ⁰	0,927	+ 8 ⁰ 2'	1,4981	100,8	18,8	29,1	23,9	5,2	51,0	1,7
258 ⁰ —262 ⁰	0,924	+ 5 ⁰ 8'	1,5003	74,9	20,5	21,4	15,7	5,7	38,0	1,3
262 ⁰ —267 ⁰	0,923	+ 2 ⁰ 1'	1,5025	51,7	18,0	14,6	9,6	5,0	43,0	1,4
267 ⁰ —272 ⁰	0,921	— 0 ⁰ 2'	1,5046	24,8	16,6	6,9	2,3	4,6	92,0	3,1
272 ⁰ —277 ⁰	—	— 1 ⁰ 2'	1,5061	23,5	15,6	6,5	2,2	4,3	16,0	0,5
Rückstand	—	—	—	—	—	—	—	—	67,0	2,2

Zur weiteren Übersicht sind die physikalischen Eigenschaften graphisch nach Darmon's - Dupon⁸ dargestellt.

Bei der Betrachtung des Diagrammes kann man vier Zonen unterscheiden. In der ersten A Zone steigen alle Konstanten, besonders das spezifische Gewicht. Es ist die Übergangszone von Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen, die in der zweiten größten Zone B dominieren, wo alle Linien fast parallel mit einer gewissen Steigung verlaufen. Dann folgt eine kleine Übergangszone, wo das spezifische Gewicht unverändert steht, um in der nächsten Zone zu

⁸ Annal. de Chimie et de Physique 8,22 (1911), 247, 495.



fallen. Die Polarisation fällt in den beiden letzten Zonen und wird schließlich negativ. Das Brechungsvermögen und die Siedetemperatur steigen in diesen Zonen. Die Esterzahl fällt. Das alles weist auf den Gehalt von Kohlenwasserstoffen in diesen Zonen hin.

Um mehr Ausgangs- und Vergleichsmaterial zu haben, wurde noch ein „schweres Kiefernöl“ verseift und fraktioniert.

Das Öl war hell rotbraun gefärbt und hatte E. Z. 22,73, woraus sich der Estergehalt 7,96% berechnen läßt, falls man das Molekulargewicht 196 zu Grunde legt.

Das Öl wurde, wie oben beschrieben, verseift und hatte nach dem $d_{15}^0=0,922$, $\alpha_D=+22^\circ 15'$.

Nach der Destillation mit dem Dephlegmator ergaben sich folgende Fraktionen, für welche das spezifische Gewicht und Polarisation bestimmt wurde.

Tabelle Nr. 2.

Fraktionen	d_{15}^0	α_D	Menge g	Menge ‰
80°—185°	—	—	7,0	1,0
185°—200°	0,9069	+20° 14'	7,0	1,0
200°—205°	0,6086	+20° 12'	20,0	2,8
205°—210°	0,9175	+23° 4'	26,0	3,6
210°—214°	0,9283	+26° 54'	113,0	15,7
214°—216°	0,9324	+29° 50'	71,0	9,9
216°—218°	0,9330	+33° 10'	87,0	12,1
218°—220°	0,9346	+29° 46'	69,0	9,6
220°—222°	0,9342	+30° 10'	37,5	5,2
222°—224°	0,9353	+28° 36'	61,5	8,5
224°—226°	0,9363	+26° 16'	19,5	2,7
226°—230°	0,9330	+23° 22'	32,0	4,4
230°—234°	0,9319	+20° 14'	22,5	3,1
234°—238°	0,9319	+18° 30'	9,5	1,3
238°—242°	0,9313	+14° 20'	10,5	1,5
242°—246°	0,9307	+13° 32'	8,0	1,1
246°—250°	0,9315	+13° 20'	7,0	1,0
250°—254°	0,9274	+ 5° 20'	6,5	0,9
254°—258°	0,9272	+ 1° 6'	8,0	1,1
258°—262°	0,9270	—	2,5	0,3
262°—267°	0,9268	— 2° 50'	49,5	6,9
267°—272°	0,9276	— 3° 20'	24,5	3,4
272°—278°	0,9309	— 2° 20'	6,5	0,9
Rückstand	—	—	20,0	2,8

Außerdem wurden alle Fraktionen mit Brom geprüft und die Sylvestrenreaktion ausgeführt.

Die Sylvestrenreaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: 1 Tropfen des Öles wurde im Überschuß des Essigsäureanhydrids gelöst und mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Eine blaue oder violette Färbung wurde für positiv gehalten, eine braune oder grüne für negativ.

Alle Fraktionen von 185° bis 234° ergaben ein positives, die höheren ein negatives Resultat. Da man in der Fraktion über 200° schwer Sylvestren erwarten kann, so könnte man diese Reaktion für einen Hinweis auf andere Terpenverbindungen der Meta-Reihe halten.

Zur Ausführung der Bromreaktion wurde 1 cm³ der betreffenden Fraktion in etwas Chloroform gelöst und mit einigen Tropfen Bromlösung in Chloroform versetzt (1 g Brom in 1 cm³ Chloroform gelöst). Alle Fraktionen entfärbten Brom, also enthielten ungesättigte Verbindungen. Nur in der allerhöchsten Fraktion war die Entfärbung sehr schwach.

Es war nun interessant, die Bromentfärbung quantitativ zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde die Bromzahl einiger Fraktionen bestimmt.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt⁹:

In eine mit einem Glasstöpsel versehene Flasche wurden 50 cm³ Alkohol (96°), mit der Pipette genau 0,5 cm³ des zu untersuchenden Öles und 5 cm³ Salzsäure (25%) eingefüllt und die Flüssigkeit mit Kaliumbromatlösung¹⁰ bis zur schwach gelben Färbung, die während einer Minute nicht verschwindet, titriert.

Nach dem Multiplizieren der Zahl verbrauchten Kubikzentimeter der Kaliumbromatlösung mit 8 erhält man die Bromzahl.

⁹ Lieferungsbedingungen für Terpentinöl 1927, 9.

¹⁰ 13, 918 g KBrO₃ und 50 g KBr in einem Liter Flüssigkeit.

Es wurden folgende Zahlen für einige Fraktionen der Tabelle Nr. 1 erhalten.

Tabelle Nr. 3.

Fraktionen	Bromzahl	Fraktionen	Bromzahl
205—210°	100,8	234—238°	108,4
216—218°	80,0	242—246°	114,4
218—220°	79,2	250—254°	115,6
222—224°	87,6	258—262°	116,8
226—230°	95,2	267—272°	121,6

Die Bromzahl fällt also anfangs bis zur Fraktion 218—220°, dann steigt sie beständig und ist in der Fraktion 267—272° am größten. Die Bromzahl des Alkohols $C_{10}H_{16}OH$ mit einer Doppelbindung gleicht 105, desselben Alkohols mit zwei Doppelbindungen 210. Es müssen also in den Alkoholfraktionen meistens Alkohole mit einer Doppelbindung oder gesättigte Alkohole enthalten sein. Die höheren Sesquiterpenfraktionen können auch Stoffe mit zwei Doppelbindungen enthalten.

Zum Vergleich wurde in dem Ausgangsprodukte, also in dem „schweren Öle“ die Bromzahl 91,84 und in dem französischen Terpentingöl 224,8 bestimmt.

Es wurde weiter ein Versuch auf Phenole unternommen und dann das Öl auf einzelne Bestandteile untersucht.

Versuche auf Phenole.

5 cm³ der unverseiften hochsiedenden Anteile wurden in ein Cassiakölbchen gegossen und mit 100 cm³ 2 n Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Die Ölschicht war nicht kleiner geworden, woraus man den Schluß ziehen kann, daß in dem Öle keine Phenole enthalten sind.

Terpineol.

Terpineol siedet bei 218°. Es wurde die Fraktion 218° bis 220° nach Tiemann und Schmidt bearbeitet. Dazu wurden 1,5 g des Öles mit 150 g 5% Schwefelsäure vermischt und 4 Tage geschüttelt. Das Terpineol verwandelt sich dabei in Terpinhydrat,

welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Da die Kristalle beim Stehen sich nicht ausschieden, wurde die Flüssigkeit mit Sodalösung neutralisiert, der Kolbenrückstand filtriert und bis zur Kristallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden mit Spiritus bearbeitet, von dem Natriumsulfatrückstande abfiltriert und zur Kristallisation gestellt. Es schieden sich farblose Kristalle mit Schmp. 113—114° aus, die nach dem Erstarren bei 102° schmolzen. Beim Begießen einiger Kristalle mit heißer verdünnter Schwefelsäure schied sich Terpeneol aus, was leicht am Geruche zu erkennen war.

Ähnlich wurden Fraktionen 214° bis 216°, 216° bis 218°, 220° bis 222° und 222° bis 224° behandelt und Rohterpinhydrate mit Schmelzpunkten 113° bis 116° erhalten, die nach dem Erstarren noch zum zweiten Male bestimmt wurden, da der beim Schmelzen entstandene Terpin einen anderen, charakteristischen Schmelzpunkt 102° hat. Zur weiteren Kontrolle diente noch die Bearbeitung mit heißer verdünnter Schwefelsäure.

Es ist also Terpeneol in dem untersuchten Öle enthalten, aber in bedeutend kleinerer Menge als in dem amerikanischen Pine Oil.

Es wurde außerdem ein Versuch der Hydratation der Terpeneolfraktion des Holzterpentinöls aus der Fabrik „Jugla“ unternommen.

50 g der Fraktion 100 bis 105° (30 mm) wurden 4 Tage mit 5% Schwefelsäure geschüttelt. Es wurden Kristalle mit Schmp. 115° bis 116° erhalten, nach dem Erkalten bestimmt 102°. Da der Schmelzpunkt des Terpinhydrats mit 117° angegeben wird, so wurden die Kristalle fraktionierend aus 96° Alkohol umkristallisiert, doch wiesen alle Fraktionen denselben Schmp. 115° bis 116° auf, also waren keine andere Terpene beigemischt.

Das mit Wasserdampf abdestillierte Öl (24 g) wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure bearbeitet, doch konnte mehr kein Terpinhydrat erhalten werden. Das Öl hatte:

a) vor der Bearbeitung mit Schwefelsäure: $d_{15}^0=0,934$, $\alpha_D=+23^\circ$, E. Z. 13,7;

b) nach der Bearbeitung mit Schwefelsäure: $d_{15}^0=0,941$, $n_D=1,4840$, $\alpha_D=+13^\circ 48'$, E. Z. 37,33.

Die Bromreaktion war in dem bearbeiteten Öle immer noch positiv, es sind also außer Terpeneol noch andere ungesättigte Verbindungen in dem Öle vorhanden.

Fenchylalkohol.

Fenchylalkohol aus Yellow Pine Oil hat Sdp. 202° bis 205° , Schmp. 33° bis 35° . Zu seiner Feststellung wurde von der Fraktion 200° bis 205° 30 g mit 30 g Phtalsäureanhydrid 3 Stunden im Ölbade bei 160° bis 170° erhitzt. Die kalt gewordene Masse wurde mit Sodalösung versetzt und das ausgeschiedene Öl im Scheidetrichter abgetrennt. In die wässerige Flüssigkeit muß dabei das Natriumsalz des Fenchylesters der Phtalsäure übergehen. Bei der Neutralisation dieser Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schieden sich weiße Niederschläge aus, die am zweiten Tage abfiltriert und in Alkohol gelöst wurden. Aus der alkoholischen Lösung fielen farblose Kristalle aus, die bei 141° bis 142° schmolzen. Schimmel & Co. haben seinerzeit aus dem Pine Oil die Phtalester-säure mit Schmp. 142° bis 143° gefunden.

Es wurden nun diese Kristalle mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Auf dem Destillate schwammen einzelne Tropfen eines Stoffes mit modrigem Geruche, doch konnte die Substanz wegen der kleinen Quantität nicht kristallinisch erhalten werden.

Borneol.

Borneol siedet bei 212° . Es wurden also die Anteile, die bei der Temperatur 210° bis 216° siedeten, zur Bearbeitung genommen. 50 g dieser Fraktion wurden mit der doppelten Quantität der 100% Ameisensäure 1 Stunde gekocht, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurden unter 80—100 mm Druck folgende Fraktionen erhalten: 88° bis 100° , 100° bis 150° , 150° bis 205° , 205° bis 220° , 220° bis 250° . Für die beiden letzten Fraktionen wurde die Esterzahl bestimmt. Die Fraktion 205° bis 220° hatte eine höhere Esterzahl. Dieselbe Fraktion wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Bei der Destillation konnte man an den kalten Wänden des Kühlers festes Borneol beobachten. Es war aber schwer durch die

Kühlung aus dem Destillate festes Borneol in genügender Menge auszuscheiden. Deshalb wurde das Destillat einer Oxydation unterworfen.

3 g des Öles wurden in dreifachem Volumen Eisessig gelöst und der Flüssigkeit 1,6 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, zugesetzt. Die Mischung wurde mit Eis gekühlt. Nach einer Stunde wurde die grün gefärbte Flüssigkeit mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Wasserdämpfen destilliert. 2 g des destillierten Öles wurden mit 3 g Semikarbazidhydrochlorid, 3 g Kaliumazetat und 9 g Wasser versetzt und das Gemisch einige Tage geschüttelt. Darauf wurden einige Tropfen Methylalkohol zugesetzt, wobei Niederschläge herausfielen, welche nach der Umkristallisation aus Methylalkohol bei 233° bis 234° schmolzen, welcher Schmelzpunkt demjenigen des Camphersemikarbazons 235° sehr nahe liegt. Natürlich wurde die betreffende Fraktion vor der Bearbeitung mit Ameisensäure mit Semikarbazidhydrochlorid auf die Abwesenheit der Ketone geprüft.

Die Ketone konnten übrigens auch nicht in der Fraktion 205° bis 214° mit Semikarbazidhydrochlorid und Hydroxylaminhydrochlorid festgestellt werden. Also ist Campher in dem verseiften Öle nicht vorhanden.

Dehydrationsversuche mit Ameisensäure.

Die Bearbeitung der Fraktion 210° bis 216° mit Ameisensäure wurde wiederholt. Es wurden bei der Destillation unter 72 mm Druck folgende Fraktionen erhalten: 80° bis 100° — 23,5 g, 100° bis 140° — 5 g, 140° bis 165° — 1,5 g, Rückstand 10 g.

Diesmal wurde den ersten Fraktionen Aufmerksamkeit geschenkt, um einen Einblick in die entstandenen Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Alle drei Fraktionen gaben eine sehr ausgeprägte blaue Sylvestrenreaktion. Die erste Fraktion hatte $MR=44,73$. Theoretisch MR für $C_{10}H_{16} / ^{-2} = 45,24$, was ja ziemlich nahe liegt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke konnte die erste Fraktion in folgende Anteile zerlegt werden: 170° bis 180°, 180° bis 186° und 186° bis 190°.

3 g der Fraktion 170° bis 180° wurden mit gleichem Volumen Äther verdünnt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dem Ab-

destillieren des Äthers blieben 6 g einer braunen Flüssigkeit nach, aus der sich jedoch keine Kristalle ausscheiden ließen. Die Dehydratation mit Ameisensäure wurde noch mit den Fraktionen 216° bis 218° und 226° bis 230° wiederholt.

Fraktion 216° bis 218°. Aus 100 g dieser Fraktion wurden nach der Bearbeitung mit Ameisensäure 78 g erhalten. Bei der Destillation derselben unter vermindertem Drucke wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 4.

Fraktionen	Druck mm	Menge g	E. Z.	Sylvestren- reaktion
78—85°	70	17,0	—	—
86—100°	70	3,0	—	+
100—121°	76	9,0	—	+
121—180°	76	5,5	162,5	+
180—195°	76	11,0	—	—
Rückstand	—	29,0	40,5	—

Der Rückstand wurde verseift, doch konnten daraus keine kristallinen Produkte erhalten werden.

Die Fraktion 78° bis 85° wurde über Natrium destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 5.

Fraktionen	d_{15}°	α_D	n_D	MR $C_{10}H_{16}$	MR $C_{10}H_{18}$	Bromzahl	Sylvestren- reaktion
170—174°	0,859	—	1,4694	44,10	44,75	111,2	—
174—175°	0,856	—	1,4679	44,20	44,85	112,4	—
175—180°	0,871	+ 1° 40'	1,4710	44,34	44,29	107,2	—

MR für $C_{10}H_{16}/^{\circ} = 43,53$; $C_{10}H_{16}/^{\circ 2} = 45,24$; $C_{10}H_{18}/^{\circ} = 45,63$. Die Bromzahl weist hauptsächlich auf Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung hin.

Die Fraktion 174° bis 175° wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei wurde eine dicke dunkelbraune Masse erhalten, aus der in der Kälte jedoch keine Kristalle sich ausschieden.

Auch 50 g der *Fraktion 226° bis 230°* wurden mit Ameisensäure bearbeitet. Bei der Destillation im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 6.

Fraktionen	Druck mm	Menge g	E. Z.	Sylvestren- reaktion
75—90°	84	8,0	—	—
90—110°	82	6,0	—	+
110—140°	90	2,0	—	+
140—165°	90	4,0	—	—
165—200°	90	5,0	—	—
Rückstand	90	7,0	42,19	—

Bei der Destillation der niedrigsten 75° bis 90° Fraktion über Natrium wurden folgende Daten erhalten:

Tabelle Nr. 7

Fraktionen	d_{15}°	α_D	n_D	Bromzahl	Sylvestren- reaktion
173—175°	0,8618	+ 2°	1,4707	114,4	—
175—180°	0,8547	+ 2° 20'	1,4742	118,4	—

Dehydratation mit Oxalsäure.

Dieselbe wurde nach Bayer folgendermaßen ausgeführt: 100 cm³ 50% Oxalsäurelösung wurden in einen Kolben gegossen, welcher mit einem Dampfwickler und Kühler verbunden war. Weiter wurden allmählich 10 g der Fraktion 218° bis 220° zuge-
setzt und in derselben Zeit Wasserdampf eingeleitet. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff wurde mit Natriumsulfat getrocknet und über Natrium destilliert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten.

Tabelle Nr. 8.

Fraktionen	d_{15}°	α_D	n_D	MR C ₁₀ H ₁₆	MR C ₁₀ H ₁₈	Sylvestren- reaktion.
180—190°	0,835	+ 2° 42'	1,4773	46,02	46,69	+
190—200°	0,854	+ 5° 28'	1,4827	45,50	46,17	+

MR für C₁₀H₁₆/=² = 45,24.

MR für C₁₀H₁₈/=² = 45,63.

Es wurde der Versuch gemacht, aus der Fraktion 190° bis 200° ein Nitrosochlorid zu erhalten, doch ohne Erfolg.

Boratmethode.

Zur Trennung der primären und sekundären Alkohole von den tertiären wurde außer der Behandlung mit Ameisensäure auch die Benzoylierung angewandt. Da aber dadurch keine befriedigenden Resultate erhalten wurden, so wurde die Boratmethode versucht.

Nach A. Deppe Söhne und O. Zeitschel¹¹ können die in einem Öle befindlichen Alkohole bei der Bearbeitung mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder Boressigsäureanhydrid in schwer flüchtige Borsäureester verwandelt werden, worauf die flüchtigen Anteile durch Destillation entfernt werden können. Schließlich können die Ester verseift werden.

Nach O. Zeitschel und H. Schmidt¹² werden die primären Alkohole leichter als die sekundären und diese wieder leichter als die tertiären esterifiziert. Die Autoren haben nach diesem Verfahren aus der Terpentinölfraction 205° bis 220° Dihydro- α -Terpineol isolieren können.

Schorigin und Makarnikow-Zemljanski¹³ haben mit dieser Methode Borneol vom Campher getrennt. Wir haben weiter im allgemeinen nach der Methode dieser Forscher gearbeitet und also folgendermaßen verfahren:

33 g der Fraction 210° bis 214° wurden mit 3,5 g Borsäure und 250 g Benzol im Ölbad erhitzt. Die Borsäure muß trocken und fein verrieben, das Benzol über Natrium getrocknet sein. Der Kolben wurde mit dem Dephlegmator und Kühler verbunden. Die Temperatur muß so reguliert werden, daß in 1 Sekunde 2 Tropfen des Benzols und des Wassers, welches sich bei der Reaktion bildet, überdestilliert werden. Die Temperatur des Ölbad war 120°, die Benzol-Wassermischung destillierte sich bei 76—77°. Die Reste des Benzols und das indifferente Öl wurde bei 60 mm im Vakuum bis 125° abdestilliert. Nach dem Erkalten blieb eine dunkle gelbe Masse mit der Konsistenz des Honigs nach, die mit Natriumkarbonatlösung erhitzt und mit Wasserdampf destilliert wurde. So

¹¹ Chem.-Zeit. 52 (1928), 898.

¹² Ber. der deutsch. Chem. Ges. 60 (1927), 1372.

¹³ Chem. Zentralblatt 1931 I, 3005.

wurde ein gelbes Öl gewonnen, welches mit Natriumsulfat getrocknet wurde.

Das Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{20}^0=0,9428$, $\alpha_D^{20} = +32^\circ 30'$, $n_D^{20}=1,48082$. MR für $C_{10}H_{17}OH$ —46,51, für $C_{10}H_{19}OH$ —47,12. Theoretisch für $C_{10}H_{17}OH$ —45,45, mit einer Doppelbindung 47,16, für $C_{10}H_{19}OH$ —47,55.

Die Molekularrefraktion weist auf die Anwesenheit von Alkoholen $C_{10}H_{17}OH$ mit einer Doppelbindung und $C_{10}H_{19}OH$ hin.

2 g des Öles wurden mit Chromsäure oxydiert, doch konnten aus den Oxydationsprodukten keine kristallinen Semikarbazone hergestellt werden.

Aus den erhaltenen Alkoholen wurde Phenylurethan nach Houben-Weil¹⁴ bereitet. 3 g des Öles wurden mit 2,4 g Phenylisocyanat gemischt und die Mischung auf kurze Zeit in heißes Wasserbad gesetzt. Es schieden sich sofort weiße Niederschläge aus, die nach der Reinigung und Umkristallisation aus Alkohol bei 234° bis 237° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt entspricht nicht demjenigen des Phenylurethans der bekannten Terpenalkohole.

Chlorwasserstoffverbindungen.

Die Fraktionen 210° bis 226° wurden mit Chlorwasserstoff bearbeitet. Da die Alkohole teilweise ungesättigt waren, so konnte man die Addition von wenigstens zwei Molekülen Chlorwasserstoff erwarten: einer an der Doppelbindung, der anderen als Ersatz für die Hydrohylgruppe unter Ausscheidung vom Wasser.

Das Öl wurde im gleichen Teile Äther gelöst und unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoffe gesättigt. Die Flüssigkeit wurde dabei dunkelbraun, aber es schieden sich auch in der Kälte keine Kristalle aus. Der Äther wurde abdestilliert, die untere wässrige Schicht mit der Pipette abgetrennt und das Öl mit Natriumsulfat getrocknet. Da aus der filtrierten Flüssigkeit ebenfalls keine Kristalle abzuscheiden waren, so wurde dieselbe im Vakuum fraktioniert. Jetzt konnten aus fast allen Fraktionen in der Eissalzmischung Kristalle abgeschieden werden. Für dieselben wurde der Schmelzpunkt, meistens auch nach Umkristallisation, bestimmt.

¹⁴ Die Methoden der organ. Chemie III (1923), 10.

Fraktion 210° bis 214°. Zur Sättigung wurden 52,5 g des Öles genommen. Gewichtszuwachs nach der Bearbeitung mit Chlorwasserstoff 21,5 g, was 29,1% gleicht. Nimmt man an, daß das Öl aus Terpenalkoholen mit der Formel $C_{10}H_{17}OH$ besteht und daraus ein Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}2HCl$ entstanden ist, so müßte der Gewichtszuwachs 32,1% gleichen.

Bei der Destillation unter 31 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 9.

Fraktionen	α_D	
	vor der Abscheidung der Kristalle	nach der Abscheidung der Kristalle
Bis 110°	+ 5° 25'	+ 4° 35'
110—114°	+ 6° 43'	+ 4° 54'
114—119°	+ 7° 7'	+ 5° 4'
119—125°	+ 7° 10'	+ 5° 4'
125—160°	+ 5°	+ 4° 4'
Rückstand	—	—

Die Kristalle der Fraktion bis 110° schmolzen bei 70°, diejenigen der Fraktion 110° bis 114° bei 69°. Nach der Umkristallisation konnten nadelförmige Kristalle mit Schmp. 72° erhalten werden.

Die Kristalle der Fraktion 114° bis 119° hatten Schmp. 44° bis 53°. Nach zweimaliger Kristallisation konnten Kristalle mit Schmp. 72°, 35° bis 53° und 32° erhalten werden.

Aus der Fraktion 119° bis 125° wurden Kristalle mit Schmp. 29° bis 44° erhalten, die weiter nicht umkristallisiert wurden.

Die Kristalle der Fraktion 125° bis 160° schmolzen bei 30° bis 34°. Nach der Umkristallisation wurden Anteile erhalten, die bei 50°, 32° bis 40° und 29° schmolzen.

Fraktion 214° bis 216°. Gewicht des Öles 41 g. Chlorwasserstoffaddition 17 g, was 29,3% gleicht.

Bei der Destillation unter 35 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 10.

Fraktionen	α_D	
	vor der Abscheidung der Kristalle	nach der Abscheidung der Kristalle
Bis 110°	+ 5° 14'	+ 4° 12'
110—115°	+ 6° 11'	+ 3° 48'
115—120°	+ 6° 44'	+ 4° 44'
120—130°	+ 6° 19'	—
130—165°	—	—
Rückstand	—	—

Aus der Fraktion bis 110° schieden sich Kristalle mit Schmp. 65° bis 68° aus, aus der Fraktion 110° bis 115° Kristalle mit Schmp. 71°. Nach der Umkristallisation konnten Kristalle mit Schmp. 72° und 69° erhalten werden.

Aus der Fraktion 115° bis 120° wurden Kristalle mit Schmp. 40° bis 57°, aus der Fraktion 120° bis 130° mit Schmp. 28° bis 52° erhalten.

Aus der Fraktion 130° bis 165° wurden Kristalle mit Schmp. 48,5°, nach der Umkristallisation Kristalle mit Schmp. 50° erhalten.

Der dunkelbraune Rückstand wurde in der Eissalzmischung nicht fest. Löst man aber denselben in Äther und läßt denselben verflüchtigen, so scheiden sich kleine weiße Kristalle aus, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zwischen Tonplatten getrocknet wurden. Schmp. 117°.

Fraktion 216° bis 218°. Es wurden 70 g des Öles gesättigt. Gewichtszuwachs nach der Sättigung 30,5 g oder 29,3%.

Bei der Destillation unter 36 mm Drucke wurden folgende Fraktionen erhalten.

Tabelle Nr. 11.

Fraktionen	α_D	
	vor der Abscheidung der Kristalle	nach der Abscheidung der Kristalle
Bis 110°	+ 5° 30'	+ 5° 4'
110—115°	+ 6° 18'	+ 4° 52'
115—120°	+ 7° 7'	+ 4° 20'
120—125°	+ 7° 34'	+ 3° 52'
125—130°	+ 7° 26'	+ 4° 16'
130—158°	+ 5° 2'	+ 3° 44'
Rückstand	—	—

Bei der Abkühlung der Fraktion bis 110° schieden sich zuerst durchsichtige Kristallblättchen aus, welche bei 200° schmolzen. Diese Menge war zu gering, um dieselbe weiter untersuchen zu können. Bei der weiteren Abkühlung wurden Kristalle mit Schmp. 72° erhalten.

Aus der Fraktion 110° bis 115° schieden sich auch kleine Quantitäten der farblosen Blättchen aus, bei weiterer Abkühlung aber Kristalle mit Schmp. 64° bis 66° .

Aus der Fraktion 115° bis 120° konnten Kristalle mit demselben Schmelzpunkte 64° bis 65° erhalten werden.

Die Fraktion 120° bis 125° erstarrte teilweise schon bei Zimmertemperatur. Die abfiltrierten Kristalle hatten Schmp. 72° . Bei der Abkühlung wurden Kristalle mit Schmp. 30° bis 41° erhalten, die nach der Umkristallisation Fraktionen mit folgenden Schmelzpunkten ergaben: I — 72° , II — 34° , III — 30° bis 39° , IV — 33° , V — 32° , VI — IX — 33° , X — 34° , XI — 35° .

Die Fraktion 125° bis 130° erstarrte zum Teil auch bei Zimmertemperatur. Schmp. der Kristalle 71° . Bei der Abkühlung wurden Kristalle mit Schmp. 35° erhalten.

Die Fraktion 130° bis 158° gab Kristalle mit Schmp. 34° ; aus dem Rückstande konnten Kristalle mit Schmp. 118° erhalten werden.

Fraktion 218° bis 220° . Es wurden 70 g des Öles mit Chlorwasserstoff gesättigt. Gewichtszuwachs 29 g, was 29,3% gleicht.

Bei der Destillation unter 46 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 12.

Fraktionen	α_D		Schmp. der ausgeschiedenen Kristalle
	vor der Abscheidung der Kristalle	nach der Abscheidung der Kristalle	
Bis 115°	+ $5^{\circ} 16'$	+ 5°	60° — 115°
115 — 120°	+ $5^{\circ} 33'$	+ $5^{\circ} 8'$	60° — 63°
120 — 125°	+ $6^{\circ} 6'$	+ $4^{\circ} 48'$	62° — 66°
125 — 130°	+ $6^{\circ} 24'$	+ $4^{\circ} 28'$	36° — 46°
130 — 133°	+ $6^{\circ} 26'$	—	31° — 35°
133 — 165°	+ $4^{\circ} 46'$	—	34° — 36°
Rückstand	—	—	—

Fraktion 220° bis 222°. Es wurden 70 g des Öles mit Chlorwasserstoff gesättigt. Gewichtszuwachs nach der Sättigung 29 g, was 29,3% gleicht.

Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

bis 110° (42 mm Druck), 110° bis 128° (55 mm), 128° bis 140° (75 mm), 140° bis 150° (90 mm), 150° bis 185° (98 mm), Rückstand.

Bei der Abkühlung der Fraktionen bis 110°, 110° bis 128°, 128° bis 140° wurden die schon erwähnten durchsichtigen Kristallblättchen erhalten, welche nach dem Trocknen bei 201° schmolzen. Nach der Umkristallisation aus Ligroin schmolzen diese Kristalle bei 206°. Dieselben hatten Borneolgeruch und gaben keine Beilsteinreaktion auf Chlor.

Aus der Fraktion 140° bis 150° konnten Kristalle mit Schmp. 72° isoliert werden.

Die Kristalle der Fraktion 150° bis 170° schmolzen bei 31° bis 38°. Nach der Umkristallisation konnten Anteile mit Schmp. 72°, 45°, 29°, 35°, 44° erhalten werden.

Fraktion 222° bis 224°. Es wurden 70 g des Öles mit Chlorwasserstoff gesättigt. Der Gewichtszuwachs war 24,5 g, was 26,0% gleicht. Bei der Destillation unter 50 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 13.

Fraktionen	α_D	
	vor der Abscheidung der Kristalle	nach der Abscheidung der Kristalle
Bis 125°	+ 5° 30'	+ 5° 25'
125—134°	+ 6° 38'	+ 4° 32'
134—140°	+ 6° 40'	+ 4° 18'
140—150°	+ 5° 43'	—
150—170°	—	—
170—183°	—	—
Rückstand	—	—

Bei der Abkühlung der Fraktion bis 125° wurden Kristalle mit Schmp. 201°, nach der Umkristallisation aus Ligroin 206° gewonnen.

Aus der Fraktion 125° bis 134° wurden Kristalle mit Schmp. 67° bis 69° erhalten. Schmelzpunkt nach der Umkristallisation 72°.

Aus der Fraktion 134° bis 140° wurden Kristalle mit Schmp. 25° bis 42° erhalten. Nach der Umkristallisation konnten folgende Fraktionen erhalten werden: I — 45° , II und III — 33° , IV — 32° , V — 32° bis 54° , VI und VII — 32° .

Aus der Fraktion 140° bis 150° wurden Kristalle mit Schmp. 31° bis 33° erhalten. Nach der Umkristallisation konnten zwei Anteile erhalten werden, die beide bei 32° schmolzen.

Aus der Fraktion 150° bis 170° wurden Kristalle mit Schmp. 40° bis 46° erhalten, die, mehrmals umkristallisiert, bei 50° schmolzen.

Die Fraktion 170° bis 183° war dunkelbraun und erstarrte bei der Abkühlung nicht.

Der Rückstand wurde nicht untersucht.

Fraktion 224° bis 226° . Diese Fraktion wurde zweimal mit Chlorwasserstoff gesättigt. Aus dem ersten Sättigungsprodukte wurden mehrere Fraktionen gewonnen, von denen die zwischen 142° bis 180° (80 mm, die höchstsiedende) in Eissalzmischung erstarrte. Die abgesaugten Kristalle schmolzen bei 60° bis 65° , nach der Umkristallisation aus warmem Alkohole bei 71° bis 72° . Um diese Kristalle mehr zu gewinnen, wurden 100 g von derselben Fraktion mit Chlorwasserstoff gesättigt.

Bei der Destillation unter vermindertem Drucke wurden folgende Fraktionen erhalten: bis 120° (60 mm), 120° bis 131° (70 mm), 131° bis 145° , 145° bis 157° , 157° bis 180° , 180° bis 195° (bei 80 mm), Rückstand.

Aus allen Fraktionen, mit Ausnahme der bis 120° siedenden Anteile, wurden Kristalle erhalten, darunter waren aber solche mit dem Schmp. 70° bis 71° nicht zu finden. Das Öl wurde unter gleichen Bedingungen, wie im ersten Falle, gesättigt, nur dauerte die Sättigungszeit diesmal circa 3 Stunden, während im ersten Falle dieselbe circa 1,5 Stunden dauerte. Es wurden erhalten:

1) Aus der Fraktion 120° bis 131° Kristalle mit Schmp. 202° bis 205° .

2) Die Kristalle aus den Fraktionen 131° bis 145° und 145° bis 157° hatten Schmp. 30° bis 40° .

3) Aus der Fraktion 157° bis 180° wurden Kristalle mit Schmp. 50° gewonnen.

4) Aus der Fraktion 180° bis 195° schieden sich Kristalle mit Schmp. 120° aus.

5) Der Rückstand erstarrte ohne Abkühlung, und daraus konnten Kristalle mit Schmp. 120° gewonnen werden.

Alle diese Kristalle gaben Chlorreaktion nach Beilstein mit Ausnahme der Kristalle mit Schmp. 202° bis 205°.

Borneol.

Die durchsichtigen Kristallblättchen erwiesen sich für Borneol. Der aus Ligroin umkristallisierte Stoff hatte allerdings einen etwas zu hohen Schmelzpunkt 206°, während Borneol bei 203° bis 204° schmilzt, doch sind auch Isoborneol enthaltende Borneolpräparate beobachtet worden, die bei der Temperatur 206° bis 208° schmelzen.

Das isolierte Borneol ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +17,97^\circ$ in einer alkoholischen Lösung von 0,55 g in 10 cm³.

Das isolierte Borneol wurde mit Chromsäure zu Campher oxydiert und daraus Camphersemikarbazon bereitet, dessen Schmp. 235° bis 237° gefunden wurde.

Sylvestrendichlorhydrat.

Aus mehreren Fraktionen, die alle Sylvestrenreaktion zeigten, wurden Kristalle mit Schmp. 72° isoliert. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nach dem Vermischen mit den Sylvestrendichlorhydratkristallen aus den Fraktionen des Holzterpentinöls um 170° nicht.

$[\alpha]_D$ des isolierten Dichlorhydrates $= +25,12^\circ$ in einer alkoholischen Lösung von 0,9954 g in 25 cm³.

Chlorgehalt: gefunden — 33,8%.

Theoretisch für C₁₀H₁₆2HCl — 33,9%.

Cadinendichlorhydrat.

Aus mehreren Fraktionen schieden sich chlorenthaltende Produkte mit Schmp. 117° bis 119° aus, woraus nach mehrmaliger Umkristallisation aus heißem Alkohole kleine weiße, nadelförmige

Kristalle mit Schmp. 119° bis 120° erhalten wurden. Diese Kristalle lösen sich leicht in Äther und Essigester.

Chlorgehalt: gefunden — 24,75%.

Theoretisch für $C_{15}H_{24}2HCl$ — 25,63%.

Cadinen siedet bei 271° bis 273° . $d_{15}^0=0,9215$, $[\alpha]_D=-105^{\circ} 30'$.

Es wurde die Fraktion 267° bis 272° genommen und zuerst die Farbenreaktion ausgeführt. 1 Tropfen des Öles wurde mit Essigsäuresäurehydrid gemischt und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Die anfangs grüne Farbe wurde blau und beim Erwärmen bläulich rot. Beim Auflösen des Öles in Chloroform wurde die Flüssigkeit sofort nach dem Zusetzen der Schwefelsäure rot.

Weiter wurden 20 g der Fraktion 267° bis 272° in 20 g Äther gelöst und unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 2 Tagen wurde der Äther abdestilliert. Das Öl wog jetzt 26 g, es hatte also 30% Chlorwasserstoff gebunden, was circa dem Cadinendichlorhydrate entspricht. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit dicker und es schieden sich viele Kristalle aus. In der Eissalzmischung erstarrte die Masse vollständig. Die abgesaugten Kristalle wurden mit Äthylalkohol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Die Kristalle hatten dann den Schmp. 118° , $[\alpha]_D=-37,03^{\circ}$ in 5% Chloroformlösung.

Eine zweite Bearbeitung mit Chlorwasserstoff ergab dieselben Resultate.

Dipentendichlorhydrat.

Für die Kristalle mit Schmp. 50° bis 52° wurde der Chlorgehalt bestimmt:

Gefunden — 33,40%.

Für $C_{10}H_{16}2HCl$ berechnet — 33,98%.

Diese Verbindung könnte Dipentendichlorhydrat, aber ebenso gut auch Terpinendichlorhydrat sein, da die Schmelzpunkte dieser Stoffe sehr nahe liegen: diejenigen der Transmodifikationen bei 50° und 52° , diejenigen der Cismodifikationen aber bedeutend niedriger.

Um einen Einblick in die niedrigschmelzenden Produkte zu erhalten, wurde eine Chlorhydratmischung aus der Fraktion des Öles 222° bis 224° mit Schmp. 31° bis 33° etwas näher untersucht.

Diese Kristalle hatten $[\alpha]_D = +10,40^\circ$ in einer alkoholischen Lösung von 0,4968 g des Stoffes in 10 cm³.

Chlorgehalt: gefunden — 33,5%.

Für C₁₀H₁₆2HCl berechnet — 33,9%.

Es wurden 2,2 g dieses Chlorhydrates mit 140 g warmer 2% Kaliumhydroxydlösung circa 5 Stunden geschüttelt. Der unangegriffene Teil des Öles wurde abdestilliert und der alkalische Rückstand mit Kohlensäure gesättigt, darauf fast bis zum Trocknen eingedampft und mit Chloroform extrahiert.

Nach der Entfernung des Chloroforms durch Destillation blieb ein flüssiger Rückstand mit angenehmem Geruche nach, in welchem einzelne farblose Kristalle zu sehen waren. Nach dem Zusatz von Äther wurde die ganze Flüssigkeit kristallinisch, worauf die Kristalle aus Essigester umkristallisiert wurden. Schmp. 153°, was dem Schmelzpunkte des Transterpins (156°), welches aus Dipentendichlorhydrat entstanden sein könnte, sehr nahe liegt.

Der Schmelzpunkt des Sylveterpins ist 135° bis 136° und derjenige des Terpinenterpins — 136° bis 138°.

Da in dem Destillate noch Chlor enthalten war, so wurde die Bearbeitung mit Kaliumhydroxydlösung wiederholt, doch konnten diesmal keine Kristalle erhalten werden.

Verbenon.

In der Fraktion 226° bis 230° wurde mehrfach Verbenon mit Semikarbazidhydrochlorid gesucht, doch ohne Erfolg.

Weiter wurden 13 g dieser Fraktion 2 Tage mit 31,5 g Natriumsulfit und 11,25 g Natriumbikarbonat, in 90 g Wasser gelöst, geschüttelt. Das unreaktierte Öl wurde dann im Scheidetrichter abgetrennt, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumkarbonat gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat hatte den angenehmen Geruch des Verbenons, doch konnte aus demselben kein Semikarbazon erhalten werden.

Azeton.

Nach der Verseifung des Öles wurden die Destillationswässer konzentriert und in denselben mit Nitroprussidnatriumlösung die Anwesenheit des Azetons festgestellt.

Essigsäure.

Nach dem Abdestillieren des verseiften Öles mit Wasserdämpfen wurde die alkalische Flüssigkeit filtriert, um sie von den harzigen Massen abzutrennen, das Filtrat eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren abdestilliert. In denselben wurde mit Ferrichloridlösung und durch die Überführung in Äthylazetat Essigsäure nachgewiesen.

Wenn wir auf die ausgeführten Untersuchungen zurückschauen, so sehen wir, daß die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls der Kiefer 74,8% Gesamtalkohole enthalten, davon 9,2% primäre und sekundäre und 65,6% tertiäre.

Von den sekundären Alkoholen wurde *Rechts-Borneol* und *Fenchylalkohol* nachgewiesen. Von den tertiären Alkoholen enthält das Öl α -*Terpineol*, doch ist dieser Stoff in den hochsiedenden Anteilen des Holzterpentinöls der Kiefer bedeutend weniger enthalten als in dem amerikanischen „Pine Oil“. Der größte Teil der tertiären Alkohole des untersuchten Öles besteht aus *Sylveterpineolen*, denen auch tertiäre Alkohole des Carentypus beigemischt sein könnten. Es ist auch der Gehalt an Terpinenole nicht ausgeschlossen. Die Herkunft des Borneols, des Fenchylalkohols und des Terpineols ist leicht durch die Hydratations- und Oxydationsreaktionen des Pinens beim Liegen des Kienholzes in feuchter Luft zu erklären. Der Ausgangsstoff des Sylveterpineols dürfte Δ^3 -Caren sein.

Die erwähnten Alkohole befinden sich im Öle meistens im freien Zustande, teilweise sind sie an *Essigsäure* gebunden.

Verbenon wurde nur in kleinen Quantitäten gefunden; es dürfte wahrscheinlich während der Aufbewahrung des Öles entstanden sein.

Von den Kohlenwasserstoffen wurde *Cadinen* nachgewiesen.

Außer den erwähnten Alkoholen müssen noch andere in dem Öle vorhanden sein, die gewisse Beziehungen zu den Alkoholen des Kiefernadelöls haben. In dieser Richtung werden weitere Versuche ausgeführt.

Par sila priedes koka terpentīnellas augstākām frakcijām.

Kopsavilkums.

Koka terpentīnellās ir sastāvdaļas ar augstu viršanas temperatūru, kuras plaši tiek lietotas teknikā un dziedniecībā. Arī Latvijā fabrikas „Mērsrags“ ražotā „smagā eļļa“ pieder pie šāda veida vielām. Šo eļļu gatavo no sila priedes sveķainajiem celiem, kombinējot pārtvaicēšanu ar ekstrahēšanu.

Izmeklētajai eļļai bija šādas īpašības: $d_{15}^0=0,922$; $\alpha_D 20^0=20^{\circ} 45'$; $n_D 20^0=1,48422$. 77,4% eļļas pārtvaicējas 200° līdz 230° temperatūrā. Līdz 200° pārtvaicējas 9,7%; pāri par 250° paliek 4,3% atlikuma. Eļļai ēstera skaitlis pēc formilēšanas ir 239,4, kas atbilst 74,8% kopējo alkoholu. Ēstera skaitlis pēc karsēšanas ar koncentrēto skudrskābi ir 32,9, kas līdzinās 9,2% primāro un sekundāro alkoholu.

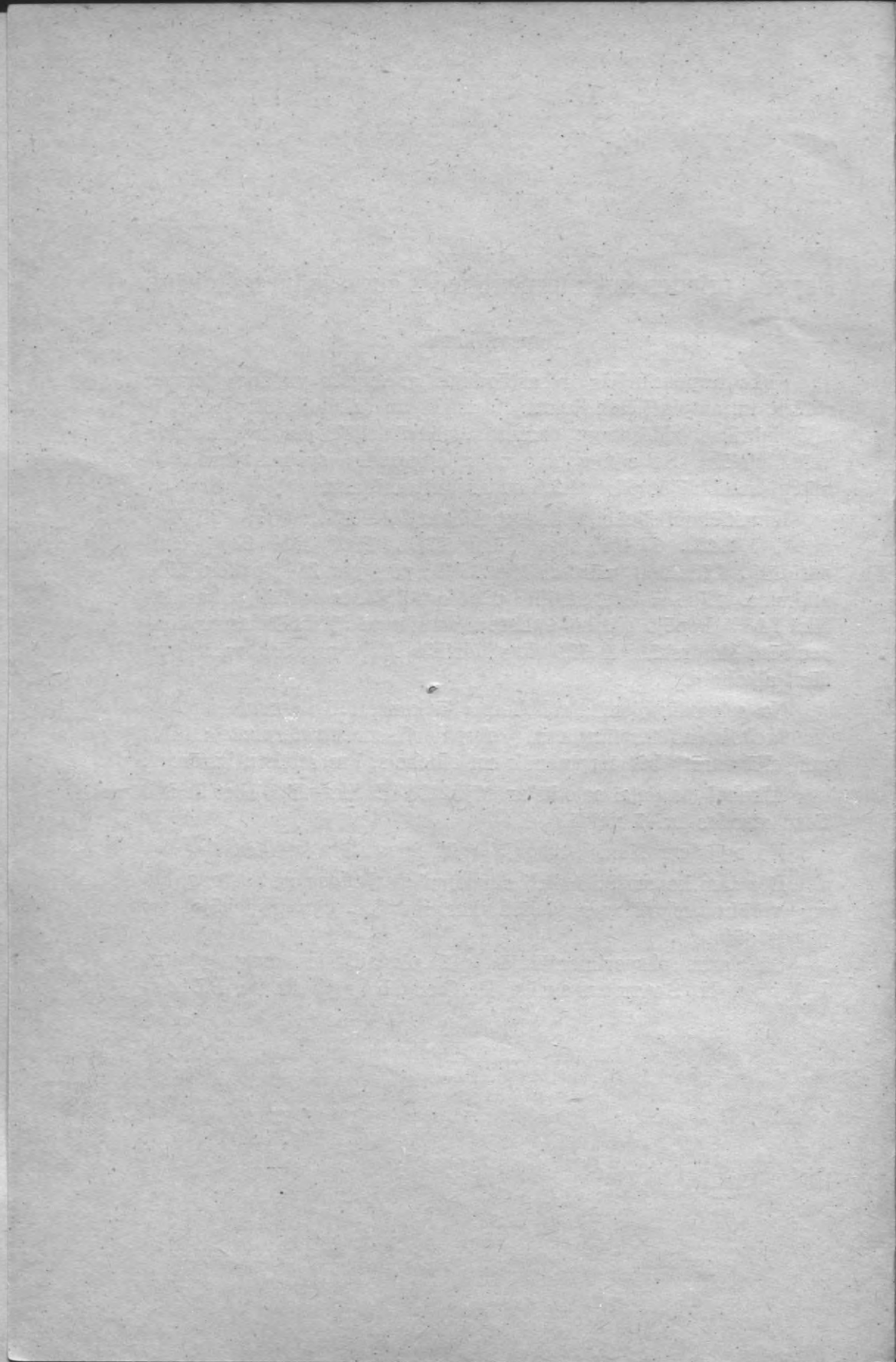
No sekundārajiem alkoholiem eļļā konstatēti *borneols* un *fenchilalkohols*, no terciārajiem α -*terpineols* un *silveterpineols*. Bez tam eļļā varētu būt terpinenols un alkohols, kas atbilstu karēnam.

Alkoholi pa daļai saistīti ar *etiķskābi* (E. Sk.=25,2), bet lielāko tiesu atrodas brīvā veidā.

No ogļūdeņražiem „smagajā eļļā“ konstatēts *kadinēns*.

Bez tam konstatēti nelieli daudzumi *verbenona* un *acetona*, kuras varētu uzskatīt par vielām, kas radušās, eļļu uzglabājot vai pārstrādājot.

Šā darba eksperimentālajā daļā piedalījušies mag. pharm. I. Kere, H. Švarcmanis, R. Goldbergs un A. Pētersons.



14,-

LU bibliotēka



930007749

57210

P $\frac{LU}{144K}$

AFV Nr. II/00723. Eksemplāru skaits 1100. Papīrs iesple-
žamais H1c 45 kg, 67 × 95 cm, no Jaunciema papīra
fabrikas. Iespiests un brošēts Latvijas vērtspapīru
spiestuvē 1943. g. Nr. 24603. V1133.