

Par sila priedes  
terpentīnēļas  
autoksidācijas produktiem

M i l d a D Ū M I Ņ A,

LVU Ķīmijas fakultātes asistente un  
ZA Ķīmijas institūta farmācijas ķī-  
mijas laboratorijas vecākā zinātniskā  
līdzstrādniece.

R i g ā, 1948. gadā.

## V i s p ā r ī g ā d a l a .

Jau senos laikos ir novērots, ka terpentīneļļa, ilgāku laiku stāvēdama gaismas un gaisa ietekmē, top arvien biezāka, pieņem īpatnēju smaku un tādā veidā ir spējīga radīt oksidācijas reakcijas. Šī īpašība novērota ne tikai terpentīneļļām vien, bet arī citām ēteriskām eļļām un vielām, kurās ir nepiesātinātas molekulas.

T i l e (Thiele)<sup>1)</sup> organisko nepiesātināto savienojumu pievienošanas spēju izskaidro ar t.s. parciālo valenču palīdzību. Viņš aizrāda, ka molekulā ar divkāršsaiti saistīto atomu ķīmiskā tieksme nav vēl pilnīgi izlietota, bet katram šādam atomam piemīt vēl viena papildu valence, kuru tad arī viņš uzskata par autoksidācijas cēloni.

Schēmatiski šīs parciālās valences tiek attēlotas šādi:



E n g l e r s (Engler)<sup>2)</sup> domā, ka vielas nepiesātinātā daba ir tās disociācijas stāvoklis un nepiesātinātā viela ir sistēma, kurā ir nepiesātinātas aktīvas daļas ar brīvām valencēm, kuru koncentrācija ir atkarīga no ārējiem apstākļiem, kā gaismas, temperatūras, gaisa

S a t u r a   r ā d ī t ā j s .

	Lapp.
I. V i s p ā r ī g ā   d a ļ a . . . . .	2
II. E k s p e r i m e n t ā l ā   d a ļ a . . . . .	24
1) A k t ī v ā   s k ā b e k ļ a   d a u d z u m i   u n   f i z i k ā l ā s   k o n s t a n - t e s . . . . .	24
2) S t a b i l ā s   s k ā b e k ļ a i n ā s   v i e l a s . . . . .	45
a) S k ā b e s   u n   ē s t e r i . . . . .	45
b) A l k o h o l i . . . . .	49
c) K e t o n i . . . . .	72
3) A u t o k s i d ē t a s   t e r p e n t ī n e ļ ļ a s   b i o l o ģ i s k ā   i e d a r - b ī b a . . . . .	75
4) K o p s a v i l k u m s . . . . .	86
L i t e r ā t ū r a . . . . .	90

spiediena u.c. Ņemot vērā ārējos enerģētiskos apstākļus, brīvo valenču koncentrācija var līdzināties nullei. Par disociāciju te saucam vielas molekulā saistīto valenču atbrīvošanos, tās aktīvēšanos vai labilā stāvokļa rašanos.

N e f s (Nef)<sup>3)</sup> aizrāda, ka tikai tādas vielas parastā temperātūrā ir spējīgas pievienot skābekli, kuru disociācijas punkts ir ļoti tuvs šai temperatūrai.

Tātad par vielas tiešo autoksidāciju var uzskatīt šīs vielas pāreju tādā stāvoklī, kad tā ir spējīga pievienot molekulāru skābekli, un šādu stāvokli rada un paātrina gaismas, siltuma, elektrības, kā arī katod- un radijstaru ietekme.

Terpentīneļļas autoksidācija, t.i. tās aktīvējošā iedarbība uz parasto skābekli kopš ilgiem laikiem jau ir saistījusi zinātnieku uzmanību.

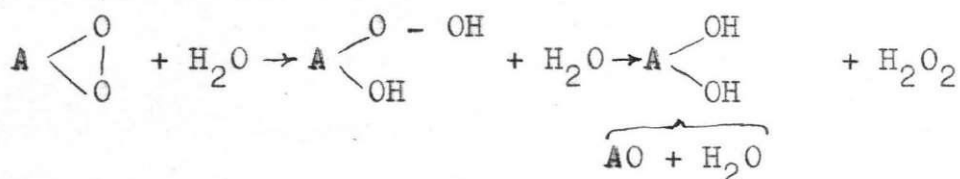
Š ö n b e i n s (Schönbein)<sup>4)</sup> domāja, ka terpentīneļļas oksidētājas īpašības rada tur izšķīdinātais ozons, kamēr B e r t e l ò (Berthelot)<sup>5)</sup> pieņem trīs veida skābekļus: vienkāršo, eļļā izšķīdināto skābekli, ozonizēto skābekli saistītā veidā un terpentīnsveķu skābekli.

R a d u n o v i č s (Radunowitsch)<sup>6)</sup> izskaidroja eļļas oksidētājas īpašības arī ar ozona klātieni un vēl terpentīneļļā izšķīdinātu ūdeņraža pārskābi.

K i n g c e t s (Kingzett)<sup>7)</sup> saka, ka oksidētājas īpašības piemīt ar skābekli bagātam peroksidveida savie-

nojumam, kas ūdens klātienē šķeļas, radīdams ūdeņraža pārskābi un citus savienojumus. L ö v s (Löw)<sup>8)</sup> aizrāda, ka aktīvētā terpentīneļļā ir izšķīdināts atomārs skābeklis, kas nekur ķīmiski nav piesaistīts.

E n g l e r s un V e i s b e r g s (Engler u. Weissberg)<sup>9)</sup> domā, ka aktīvais skābeklis autoksidētā terpentīneļļā nav ne ozōna, ne atomārā skābekļa, ne arī ūdeņraža pārskābes veidā, bet nepiesātinātā terpēna molekula, pievienodama divus skābekļa atomus, rada peroksidveida savienojumus, kurus E n g l e r s nosauc par „moloksidiem”. Šie moloksidi ūdens klātienē hidrolizējas, veidodami terpentīneļļas hidroperoksīdus, kas, tālāk šķeldamies, var radīt ūdeņraža pārskābi.



Minētie moloksīdi var iedarboties oksidējoši uz tās pašas vielas vēl neoksidēto molekulu, zaudējami savu aktīvo skābekli un radīdami stabilākus oksidācijas produktus.

Ka aktīvētā terpentīneļļā tiešām nav skābekļa ozōna vai atomārā skābekļa veidā, pierāda fakts, ka šāda terpentīneļļa nezaudē savas oksidētājās īpašības un neiedarbojas uz vēl neoksidēto terpēnu molekulām gadiem ilgi, ja to uzglabā tumsā. Tā nezaudē oksidētājās

īpašības arī tad, ja laiž tai cauri kādas indiferentas gāzes, piemēram ogļskābes vai ūdeņraža straumi. Arī destillējot vakuumā aktīvētu terpentīneļļu, atlikumam arvien vēl piemīt stipras oksidētājas īpašības, kuŗu nebūtu, ja terpentīneļļā būtu izšķīdināts ozons vai atomārais skābeklis.

Ka aktīvais skābeklis terpentīneļļā nav ūdeņraža pārskābes veidā, aizrāda jau Kingcets<sup>7)</sup>, kas izkratījis aktīvētu terpentīneļļu ar ūdeni, pie kam izrādījies, ka nav iespējams šādā veidā pilnīgi atņemt terpentīneļļai oksidētājas īpašības. No mākslīga terpentīneļļas un ūdeņraža pārskābes maisījuma turpretim viegli var ūdeņraža pārskābi ar ūdeni izskalot.

Löv<sup>8)</sup> aizrāda, ka aktīvēta terpentīneļļa, ja to saskalo ar kalija jōdīda šķīdinājumu, izdala jōdu bez paskābināšanas. Šī īpašība nepiemīt ūdeņraža pārskābei.

Ir zināms, ka lielākā daļa peroksīdu, arī ūdeņraža pārskābe, ar titāna skābes šķīdumu dod dzeltenu krāsojumu. Šo reakciju dod arī peroksīdi aktīvētā terpentīneļļā. Zilu, ēterī šķīstošu peroksichrōmskābi dod ūdeņraža pārskābe ar chrōmskābi, bet peroksīdi aktīvētā terpentīneļļā šo reakciju nedod.

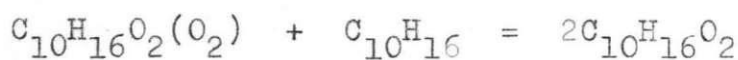
Šīs reakcijas rāda, ka peroksīdi aktīvētā terpentīneļļā nav pilnīgi identiski ar ūdeņraža pārskābi.

Attiecoties uz skābekļa pievienošanos terpentīneļļas molekulām Englers un Veisbergs<sup>9)</sup>

konstatējuši, ka šai procesā nav nepieciešama mitruma klātienē un ka skābekli absorbē arī pilnīgi sausa terpentīneļļa. Tālāk autori pierāda, ka aktīvētās terpentīneļļas oksidētājas īpašības nepieaug proporcionāli absorbētajam skābekļa daudzumam, bet daļa uzņemtā skābekļa tiek patērēta terpentīneļļas molekulu iekšējai oksidācijai. Skābekļa pievienošanās, kā arī tā tālākais patēriņš iekšējai molekulu oksidācijai pieaug līdz ar temperatūras paaugstināšanu. Autori pierāda, ka, paaugstinot temperatūru līdz  $100^{\circ}$ , aktīvā skābekļa daudzumi terpentīneļļā pieaug, bet pāri  $100^{\circ}$  temperatūrai iekšējai molekulu oksidācijai patērētais skābekļa daudzums pārsniedz pievienotā skābekļa daudzumus, un aktīvā skābekļa saturs terpentīneļļā samazinās.  $160^{\circ}$  temperatūrā pievienotā skābekļa daudzumi tiek momentāni izlietoti iekšējai molekulu oksidācijai, un šai temperatūrā aktīvētā terpentīneļļa zaudē oksidētājas īpašības.

Bez tam ir konstatēts, ka oksidētās terpentīneļļas aktīvais skābeklis viegli iedarbojas oksidējoši arī uz citu vielu molekulām, nākdams ar tām saskarē. Piemēram, ātri tiek nooksidētas dažas organiskas krāsvielas, alvas oksidula sāļi, arsēna paskābe, kā arī daži metalli, it sevišķi svins un dzīvsudrabs. Oksidējot svinu ar aktīvētu terpentīneļļu, daļa metalla pāriet šķīdumā, dodama šķīstošas ziepes ar radušos sveķu skābi.

E n g l e r s saka, ka, skābeklim uz terpentīneļļu iedarbojoties, rodas oksidācijas produkts - peroksīds  $C_{10}H_{16}O_4$ . Te E n g l e r s apstiprina B e r t e l ò (Berthelot)<sup>10</sup> aizrādījumus, ka viena molekula terpentīneļļas absorbē 4 atomus skābekļa. Puse šā skābekļa viegli atšķēļas, oksidēdama ar terpentīneļļu saskarē esošās citas molekulas:



Šos savienojumus tīrā veidā vēl izolēt tomēr nav izdevies.

Daļa pētījumu par terpentīneļļas autoksidāciju ir izdarīti ar kopīgiem nesadalītiem terpentīneļļas paraugiem, t.i., neņemot vērā, ka terpentīneļļa ir vairāku terpēnu maisījums.

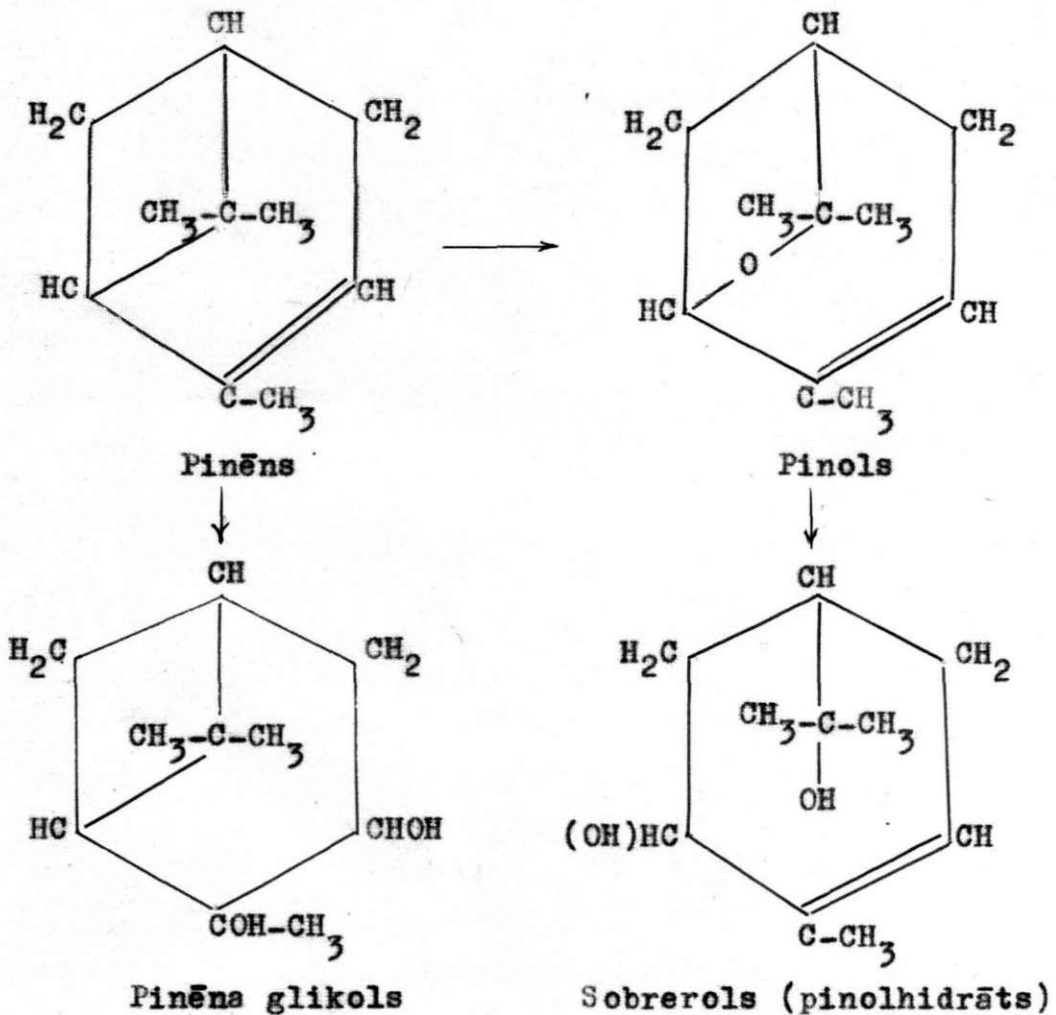
Jaunākajā laikā, sakarā ar terpentīneļļas sastāva tuvāku noskaidrošanu, arī tās autoksidācijas procesu pētīšana notiek citā virzienā. Tiek apskatīta atsevišķi terpentīneļļas sastāvdaļu - pinēna,  $\beta$ -pinēna un karēnu izturēšanās oksidācijas un autoksidācijas procesos.

Z e m l e r s (Semmler)<sup>11)</sup>, pētīdams pinēna pārveidošanos, iedarbojoties uz to ar skābekli, konstatē, ka skābeklis var iedarboties uz pinēna molekulu, neoksidēdams to divkāršās saites vietā, bet sašķeldams molekulas četrstūru gredzenu. Kā reakcijas produkts rodas pinols, tālāk pinola hidrāts, t.s. sobrerols, ko

aktīvētā terpentīnēļļā kā pirmais ir konstatējis 1851.g. S o b r e r o<sup>12)</sup>. Sobrerols ir kristalliska viela ar kušanas punktu 150° (aktīvā modifikācija) un 131° (in-aktīvā modifikācija).

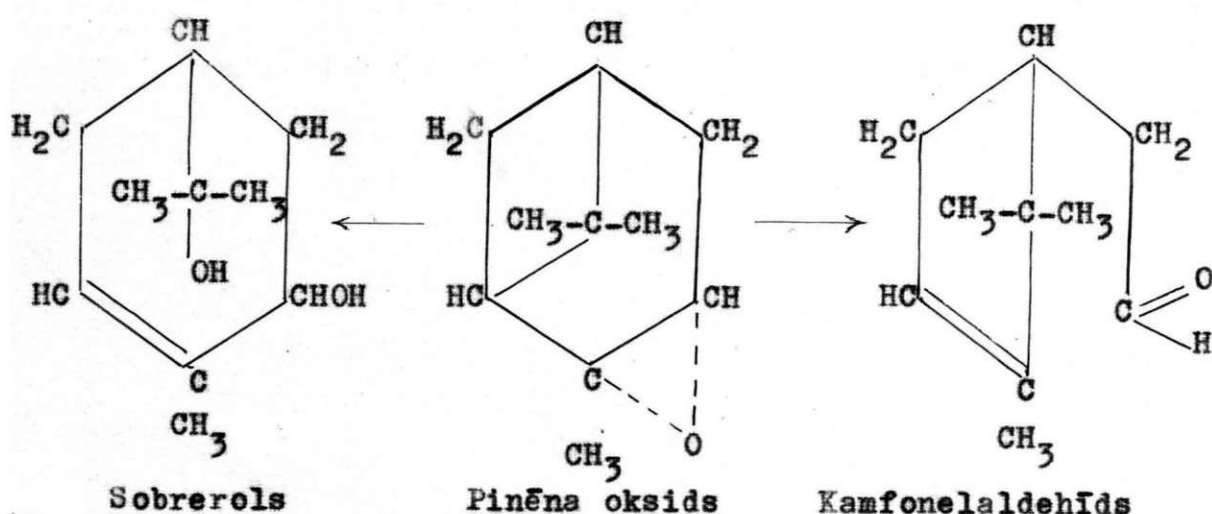
Z e m l e r s saka, ka minētajā virzienā pinēna oksidācija noris arī, notiekot terpentīnaļļas autoksidācijai.

Lietojot par oksidētāju ūdeņraža pārskābi in statu nascendi, pinēna molekula tiek oksidēta divkārs-saites vietā, un kā oksidācijas produkts rodas pinēna glikols.



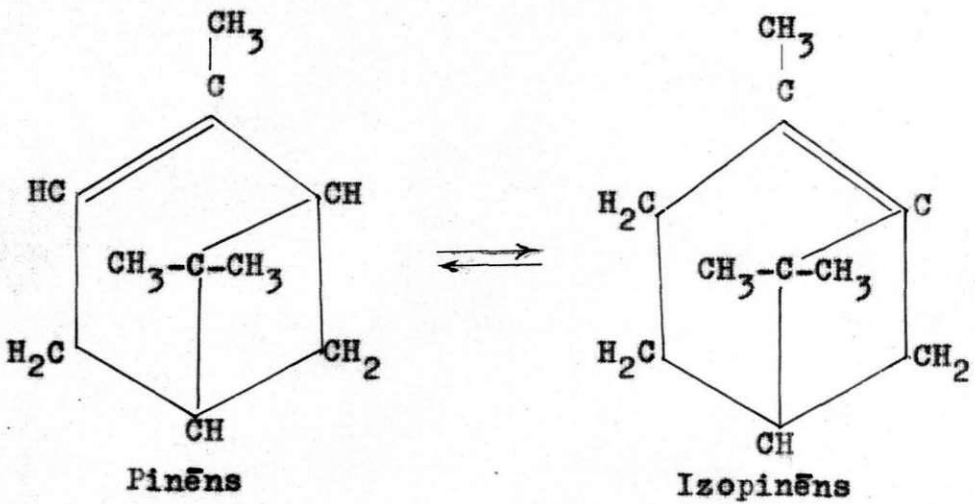
Priležajevs un Versčuks<sup>13)</sup>, pētīdami pinēna oksidēšanu ar benzoilhidroperoksīdu, atraduši, ka, pinēnam oksidējoties, rodas pinēna oksīds, kas ļoti viegli hidratējas skābā vidē, radīdams pinēna glikolu. Pēdējais ir nepastāvīgs un ātri pārveidojas sobrerolā.

Minētie autori, hidratējot  $\alpha$ -pinēna oksīdu, blakus sobrerolam ir ieguvuši arī kamfolena aldehīdu.

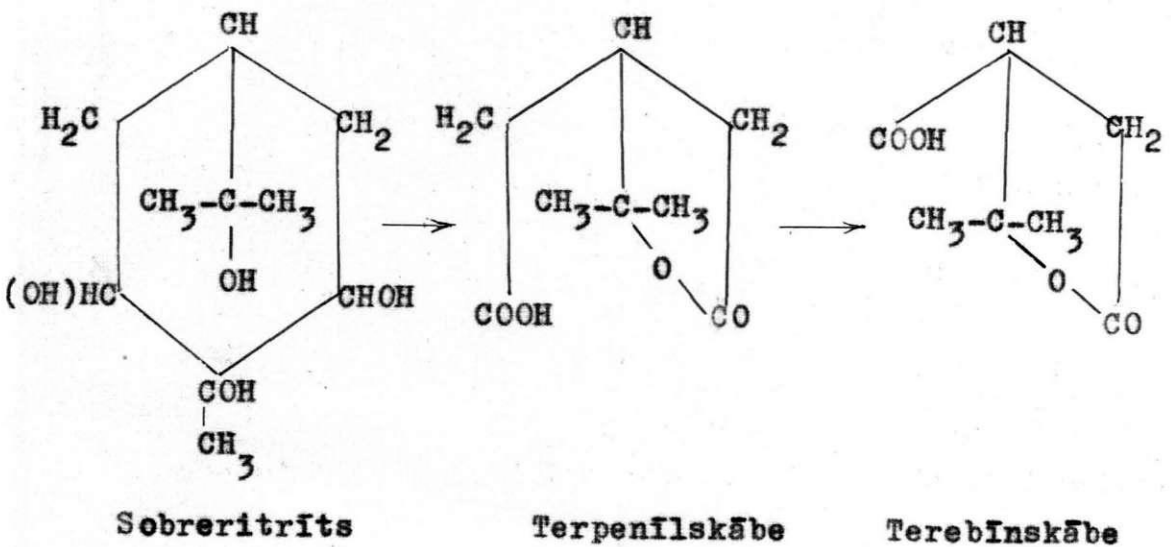


Šādu divu dažādu vielu rašanās tīra pinēna oksidācijas procesā pēc autoru domām liecinot par divu  $\alpha$ -pinēna izomeru iespēju. Par šādu iespēju jau agrāk un arī vēlākajā laikā ir izteikušies vairāki zinātnieki.

Sobrerolu oksidējot tālāk ar kalija permanganātu, rodas sobreritrīts - higroskopiski kristalli ar kušanas punktu  $155-156^{\circ}$ . Tālāk šī viela oksidēdamās dod ter-



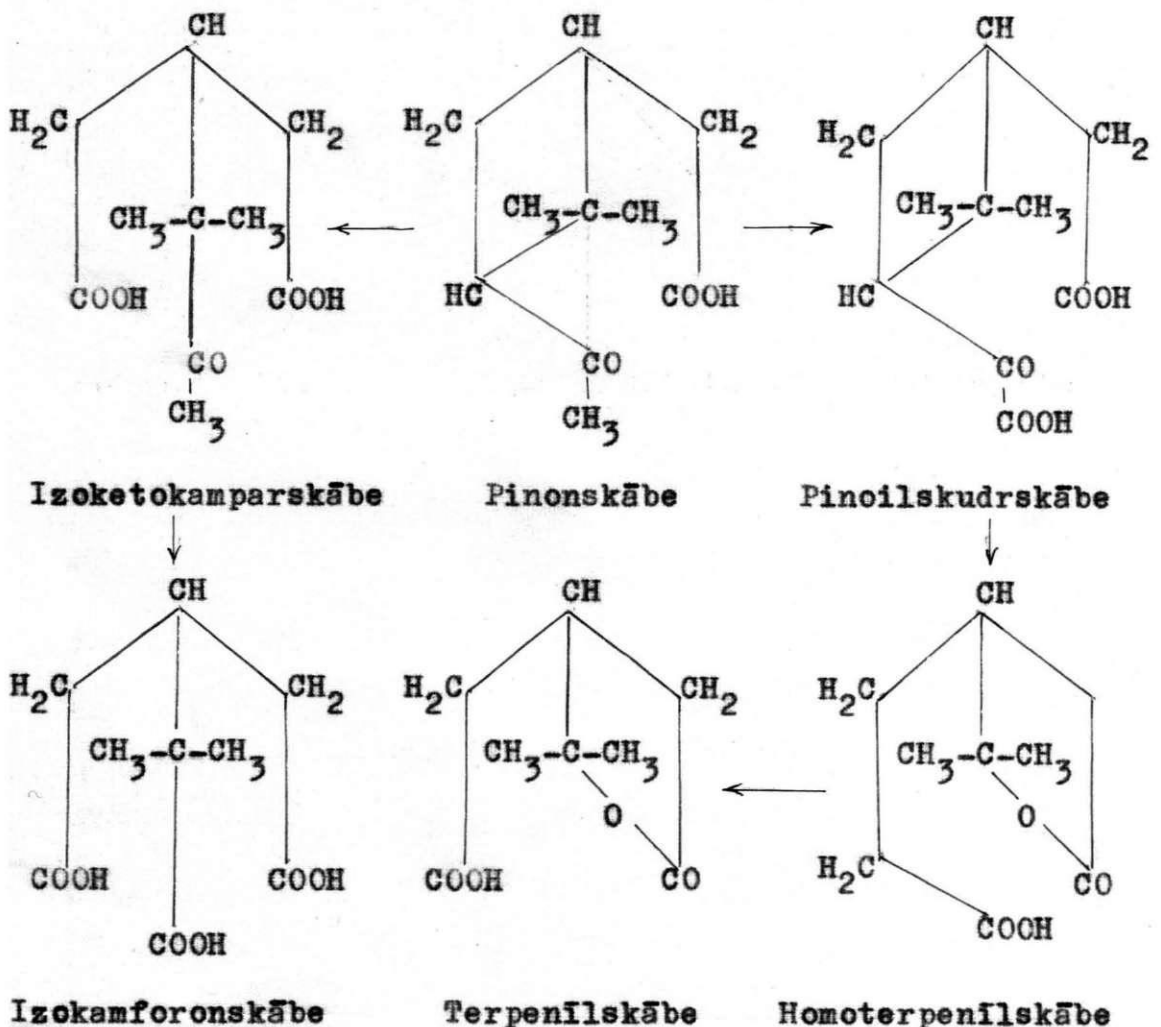
penīl un terebīnskābes.



T i m a n i s (Tiemann) un Z e m l e r s<sup>14)</sup>, lietojami reakcijas sākumā par oksidētāju kalija permanganātu, pinēna oksidācijas produktos ir konstatējuši vienbazisku ketoskābi - pinona skābi, kas pēc autoru domām ir vairāku pinonskābju maisījums. Vēlāk autori izolējuši l-pinonskābes semikarbazonu ar kušanas punktu 231° un d-pinonskābes semikarbazonu ar kušanas punktu 207°.

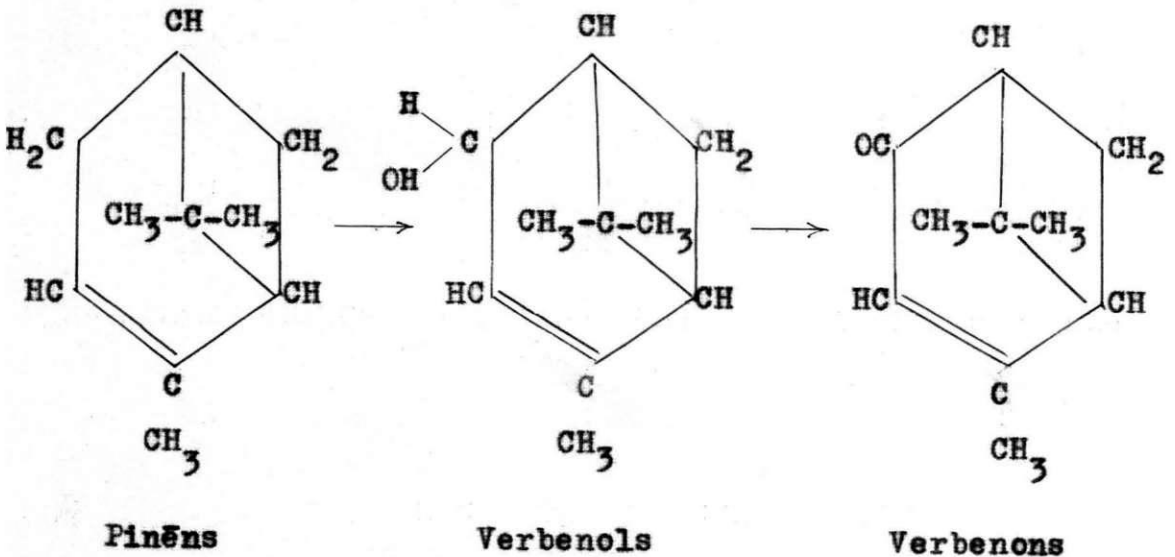
B a i j e r s (Bayer)<sup>15)</sup> izolējis cietu pinonskābi ar kušanas punktu 103-105<sup>0</sup>, ko nosaucis par  $\alpha$ -pinonskābi.

Pēc minēto autoru pētījumiem, pinonskābei tālāk oksidējoties, rodas divbaziskas ketoskābes - pinoilskudrskābe un izoketokamparskābe. Izoketokamparskābe, oksidēdamās tālāk, dod trikarbonskābes izokamforonskābi un dimetiltrikarballīlskābi, bet pinoilskudrskābe pārgrupēdamās rada vienbaziskas laktonskābes, kuras oksidējot ar slāpekļskābi, var iegūt jau minētās terpenīl- un terebīnskābes.



B l ū m a n i s un C e i t š e l s (A. Blumann u. A. Zeitschel)<sup>16)</sup>, pētīdami terpēnu, it sevišķi pinēna un limonēna ķīmisko pārveidošanos terpentīneļļas autoksidācijas procesā, ir izolējuši nepiesātinātu ketonu, kas izrādījies identisks ar K i r š b a u m a (Kirschbaum)<sup>17)</sup> no Spānijas verbēna eļļas izolēto verbenonu. Šis savienojums, kā noskaidrojās, ir tas pats, ko izolējis jau Š i f s (Schiff)<sup>18)</sup> no vecas terpentīneļļas un aprakstījis kā kamparskābes aldehīdu. Verbenons vēlāk ir konstatēts arī franču terpentīneļļā savas kreisās modifikācijas veidā.

Ir konstatēts arī šim ketonam attiecīgs spirts - verbenols.



Verbenona rašanās, pinēnam oksidējoties, saista ievērību ar to, ka arī te pinēna molekula, kā to varētu sagaidīt, neoksidējas divkāršsaites vietā, bet tiek

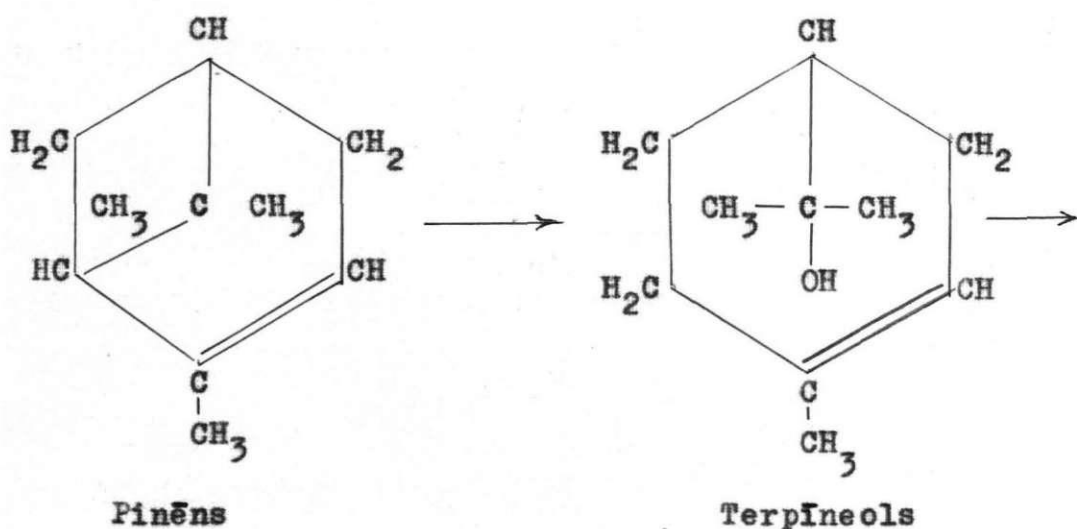
oksidēta blakus esošajā metilēngrupa.

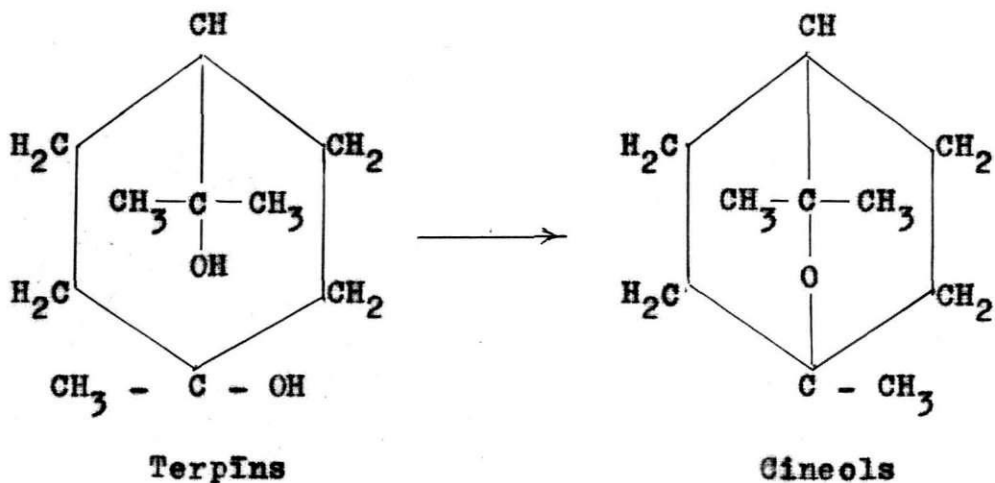
Daži autori minēto oksidācijas gaitu izskaidro ar to, ka oksidācijas procesā pinēna molekulai divkārs-saites vietā vispirms pievienojas ūdens un rodas pinēna hidrāts, kas, tālāk oksidēdamies, atkal atšķēļ pievie-  
noto ūdeni.

Pētījot pinēna autoksidāciju, svarīgi ir apska-  
tīt ne tikai minētā terpēna pārveidošanos skābekļa ie-  
tekmē, bet arī autoksidācijas procesā radušos vielu,  
it sevišķi skābju, ietekmi uz vēl nepārveidoto terpēnu  
molekulām.

Z e m l e r s noskaidrojis, ka, iedarbojoties  
ar atšķaidītām skābēm uz pinēnu, tā molekulā šķeļas  
četrstūra gredzens, pievienojas ūdens un rodas limonēn-  
tipa savienojumi, kā terpīneols, terpīns un terpīn-  
hidrāts.

Skābēm tālāk uz terpīneolu iedarbojoties, var  
rasties limonēna tipa terpēni un cineols.





Pinēna pārveidošanās kamfāna tipa savienojumos (borneolā, izoborneolā) autoksidācijas procesā liekas mazāk iespējama, jo, kā zināms, šī pārgrupēšanās notiek jau stiprāku skābju ietekmē.

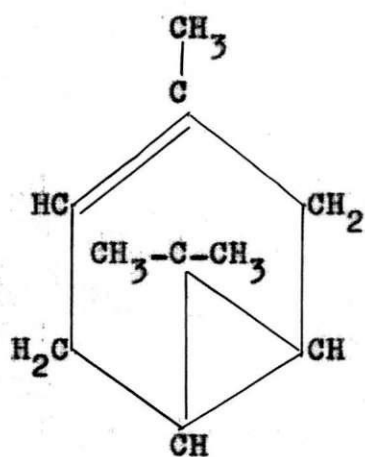
D ü p o n s un G r u z è (G. Dupont, J. Grouzet)<sup>19)</sup> izdarījuši mēģinājumus ar terpentīneļļas pinēna un  $\beta$ -pinēna frakcijām, oksidējami tās ar tīru skābekli.

Autori izmēģinājuši pozitīvu un arī negatīvu katalizatoru ietekmi uz šo terpēnu autoksidāciju. Rezultātā konstatēts, ka  $\alpha$ -pinēns oksidējas ātrāk par  $\beta$ -pinēnu.

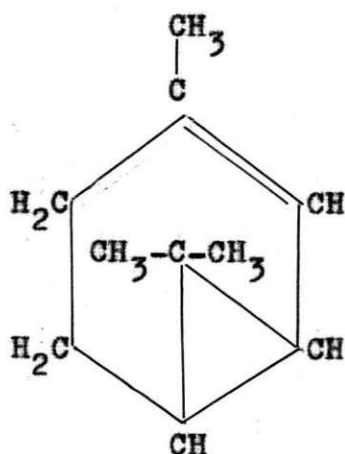
Lietojot negatīvus katalizātorus (difenilamīnu u.c.), ir iespējams aizkavēt terpentīneļļas autoksidāciju.

Otra sila priedes terpentīneļļas sastāvdaļa ir  $\Delta^3$  un  $\Delta^4$ -karēni. Tos atklājis S i m o n s e n s<sup>20)</sup> 1920.-1922.gadā.

Tā kā šo terpēnu struktūra ir noskaidrota daudz vēlākā laikā, tad arī par to ķīmisko pārveidošanos



$\Delta^3$ -karēns

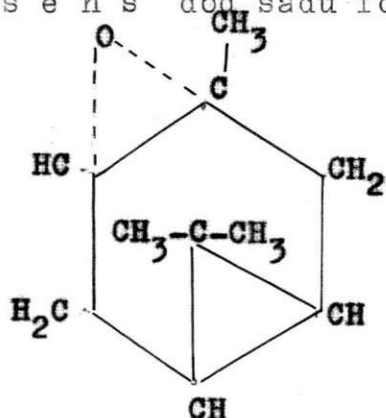


$\Delta^4$ -karēns

oksidācijas un autoksidācijas procesos literatūrā ir daudz mazāk datu.

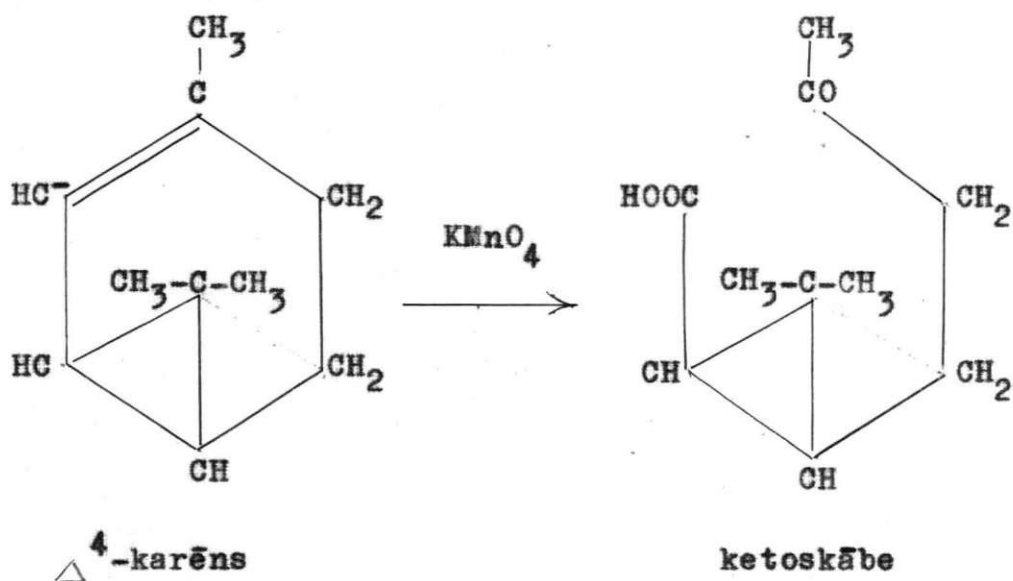
S i m o n s e n s, oksidējams  $\Delta^3$ -karēnu ar kalija permanganātu sārmainā vidē, ir ieguvis optiski aktīvu karēna glikolu ar kušanas punktu  $69-70^{\circ}$ , bet, izdarīdams oksidāciju etiķskābes vidē ar ūdeņraža peroksīdu, - optiski inaktīvu glikolu ar kušanas punktu  $90-91^{\circ}$ . Autors šādu dažādu glikolu rašanos izskaidro ar karēna cis- un transizomeriju.

Iedarbodamies ar atšķaidītu sērskābi uz optiski inaktīvo karēna glikolu, tas, zaudējams vienu molekulu ūdens, dod p-cimolu un optiski aktīvu karēna oksīdu, kam S i m o n s e n s dod šādu formulu:



Autors konstatē, ka šis karēna oksīds ir samērā pastāvīga viela, kamēr pinēna oksīdi ir ļoti nepastāvīgi.

Oksidēdams  $\Delta^4$ -karēnu ar kalija permanganātu bezūdens acetona šķīdumā, S i m o n s e n s ir ieguvis 1-dimetil-2  $\gamma$ -ketobutīl-ciklopropān-3-karbonskābi, kas dod kristallisku semikarbozonu ar kušanas punktu 182-183°.

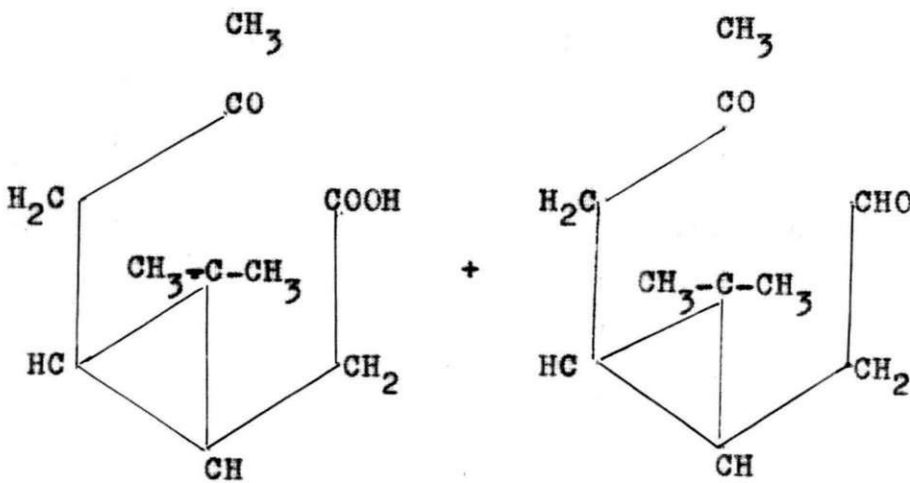
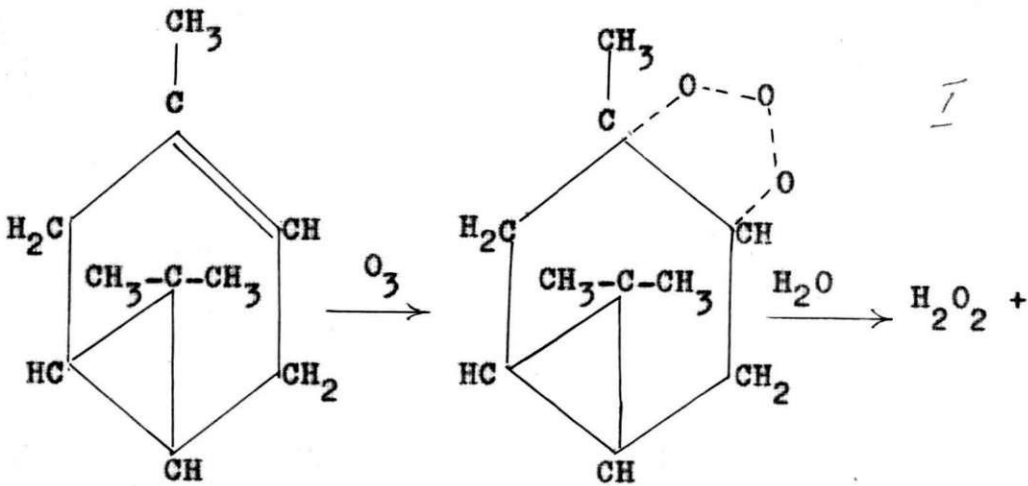


A r b u z o v s un M i c h a i l o v s<sup>21)</sup> oksidējuši  $\Delta^3$ -karēnu ar benzoila hidroperoksīdu līdzīgi, kā to darījuši ar pinēnu P r i ģ e ž a j e v s un viņa līdzstrādnieki.<sup>13)</sup> Autori ieguvuši  $\Delta^3$ -karēna oksīdu ar raksturīgu priežu smaku, kas tomēr samērā viegli padevies hidratācijai. Iegūts glikols ar kušanas punktu 89-90°.

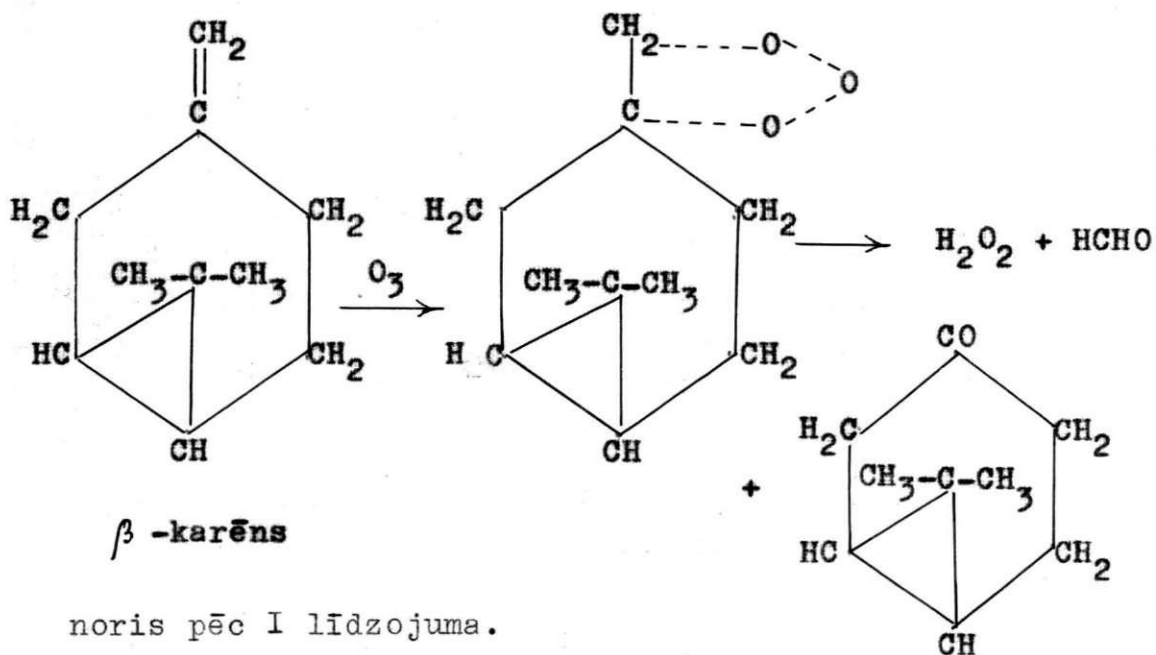
Z e m l e r s un Š i l l e r s<sup>22)</sup>, ozonizēdami Pinus longifolia karēna frakcijas, pierāda tanīs

$\alpha$ - un  $\beta$ -karēnu klātieni.

Autori konstatē, ka  $\alpha$ -karēna ozonīds ūdens klātienē dod ūdeņraža pārskābi, ketoaldehīdu un ketoskābi.



Autori pierāda, ka formaldehīds un ciklisks ketons kā terpēnu ozonīdu šķelšanās produkti rodas tad, ja  $=CH_2$  grupa atrodas terpēna molekulas blakusķēdē, bet ja šī grupa novietota molekulas ciklā, reakcija



noris pēc I līdzojuma.

D ö v r s (M. Doeuve)<sup>23)</sup> un B r ü (M. Brus)<sup>24)</sup> ir mēģinājuši kolorimetriskā veidā kvantitatīvi noteikt terpēnu ozonizācijas procesā radušos formaldehidu un, iziedami no tā, aprēķināt attiecīgā ar = CH<sub>2</sub> grupu blakusēdē terpēna kvantitatīvo saturu.

Margarita Ž o f r è (Joffrè)<sup>25)</sup>, lietodama iepriekš minēto autoru izstrādāto metodi, ir kvantitatīvi konstatējusi Pinus longifolia karēna frakcijā  $\alpha$  - un  $\beta$  -karēna daudzumus.

Apstrādādama karēna frakcijas ar semikarbozīda šķīdumu, autore izolējusi arī cikliskā ketona semikarbazonu ar kušanas punktu 210-211°.

D ü p o n s (Dupont) un Ž o f r è (Joffré)<sup>26)</sup>  $\alpha$  -karēnu blakus  $\beta$  -karēnam pierāda arī ar optisko R a m a n a spektra metodi.

P i g u ļ e n s k i s un R i s k a ļ ģ u k s<sup>27)</sup> ar minētās metodes palīdzību  $\alpha$  - un  $\beta$  -karēnus konstatējuši Padomju Savienībā iegūtos Pinus silvestris

terpentīneļļas paraugos.

Interesantus mēģinājumus par terpentīneļļas oksidēšanos veikuši K r e s t i n s k i s un J e š - č e ņ k o<sup>28)</sup> 1934.gadā.

Autori apstrādājuši rūpīgi izfrakcionētas terpentīneļļas pinēna un karēna frakcijas, oksidējami tās ar gaisu un tīru skābekli. Mēģinājumi izdarīti ar pinēna un karēna frakcijām, kuŗas izolētas no terpentīneļļas paraugiem, kas iegūti dažādos Krievijas apgabalos, kā arī no ārzemēs iegūtiem terpentīneļļas paraugiem. Izmērījot absorbētā skābekļa tilpumus, izrādījies, ka karēnu frakcijas oksidējas daudz ātrāk par pinēna frakcijām, pie kam no dažādiem terpentīneļļu paraugiem, kā pinēna, tā karēna frakcijas absorbējušas ļoti dažādus skābekļa daudzumus.

No šiem rezultātiem autori secina, ka izmēģinātajos terpentīneļļas paraugos ir vairāki pinēnu un karēnu izomeri.

Par pinēna izomeriem un arī par kamfēna klātieni pinēna frakcijās savos darbos jau agrāk ir minējuši A r b u z o v s<sup>29)</sup> un K r e s t i n s k i s ar B a š e ņ o v u - K o z l o v s k u<sup>30)</sup>.

F.T. S o l o d k i s un P l a t u n o v s ,<sup>31)</sup> pārdestillējami autoksidējušos terpentīneļļu 135-150<sup>o</sup> temperatūrā, konstatējuši strauju produkta šķelšanos. Šķelšanās produktos autori pierādījuši ūdeņradi, metānu, oglekļa monoksīdu un skudrskābi.

Kaut gan literatūra par terpentīneļļas un tās sastāvdaļu oksidāciju un autoksidāciju ir visai plaša, tomēr vēl joprojām paliek nenoskaidroti daudzi šajos procesos radušies starpprodukti un gala produkti.

Kā zināms, šīs terpēnu autoksidācijas procesā radušās vielas tiek plaši lietotas kā rūpniecībā, tā dziedniecībā.

Aktīvetai terpentīneļļai kā skābekļa pārnēsējai ir svarīga nozīme krāsu rūpniecībā un glezniecībā. Tā var aizstāt sikātīva vietu, palīdzējama eļļas krāsām ātri izžūt. Farmacijā līdz šim tika lietota „ozonizēta” terpentīneļļa saindēšanās gadījumos ar fosforu, kaut gan beidzamajā laikā par fosfora pretindi tiek lietots cits līdzeklis.

Somijā aktīvētu terpentīneļļu lieto pret tārpiem.

Terpentīneļļas autoksidācijas gala produkti ir stabilās skābekļainās vielas. Šīs vielas tirgū pazīstamas ar nosaukumu „terpentīneļļas augstākās frakcijas” un „smagā eļļa”.

Latvijā sila priedes koka terpentīneļļas augstāko frakciju ķīmisko sastāvu ir izmeklējis profesors J. M a i z i t e<sup>31a)</sup>. No alkoholiem ir pierādīta borneola, fenchilalkohola,  $\alpha$ -terpīneola un silveterpineola klātiene. Bez tam ir konstatēts ogļūdeņradis kadinēns un nedaudz verbenona un acetona. - Padomju Savienībā plašus pētījumus par šo jautājumu ir izdarījuši K r e s t i n s k i s un Š o l o d k i s<sup>\*</sup>). - Smagā eļļa plaši tiek lietota rūpniecībā gumijas šķīdināšanai, kā arī visās tekstilrūpniecības nozarēs. Tās saturā esošie terpēnalkoholi gan maz šķīst ūdenī, bet stipri pamazina ūdens virsas

\*) Skat. eksperimentālajā daļā.

spriegumu, tā palielinādami ūdens saslapināšanas un šķīdināšanas spējas. Tādēļ šo eļļu lieto audumu saslapināšanai un arī par sastāvdaļu daudzās ziepju šķirnēs un tīrīšanas līdzekļos.

Bez tam terpentīneļļas augstākās frakcijas lieto mākslīgā zīda atelļošanai un krāsošanai, ādu rūpniecībā - ādu attaukošanai un krāsošanai, lauksaimniecībā - augu kaitēkļu iznīcināšanai, metallrūpniecībā - metalla tīrīšanai, tāpat par sastāvdaļu politūrās, kā arī krāsu un politūru noņemšanai.

Ķīmiskajā rūpniecībā to lieto terpīneola, terpīneola acetāta un terpīnhidrāta ražošanai.

Dziedniecībā terpentīneļļas augstākās frakcijas un arī tās zemākās frakcijas lieto par baktēricīdu, antiseptisku un kairinātāju līdzekli ziedēs, linimentos un inhalācijās.

Latvijā iegūto terpentīneļļas augstāko frakciju baktēricīdās īpašības ir pētījis E. D ā r z i ņ š<sup>32)</sup>.

Konstatēts, ka smagā eļļa, ja to uzliek uz cietu barotņu virsas, aizkavē stafilokoku, bacillus coli, bacillus subtilis un tuberkulozes baciļu attīstību; izturīgi paliek tikai daži koki. Pie tam izrādījies, ka baktēricīdās īpašības piemīt tikai smagās eļļas zemākajām frakcijām.

Zem 10 mm spiediena sadalot eļļu šādās frakcijās:  
1) 95°-114°, 2) 114°-116°, 3) 122°-140°, 4) 148°,  
5) virs 148° un izmēģinot katru frakciju atsevišķi, da-

būti 1.tabulā sakārtotie rezultāti.

1. tabula.

Frakcijas.	Stafilokoki.	B. coli.	B.subtilis.
1	- - - -	- - - -	- - - -
2	- - - -	- - - -	- - - -
3	+ +	+ +	+ +
4	+ + + +	+ + + +	+ + + +
5	+ + + +	+ + + +	+ + + +

E. D ā r z i ņ š zemāko frakciju baktēricīdo iedarbību piedēvēja terpīneolam, kaut gan ar tīru terpīneolu izdarītie mēģinājumi bija devuši sliktākus rezultātus.

Padomju Savienībā terpēnu baktēricīdās īpašības, it sevišķi iōnona bioloģisko iedarbību, pētī C.D. B a l a c h o v s k i s,<sup>33,34)</sup>

Pašreiz ar šo jautājumu intensīvi nodarbojas arī mūsu Zinātņu Akadēmijas mikrobioloģijas institūts.

No visa teiktā redzams, ka tiklab Padomju Savienības, kā arī ārzemju literātūrā publicētie darbi par terpentineļļas oksidāciju un autoksidāciju skar šīs eļļas sastāvdaļu oksidēšanu vai nu ar ķīmiskiem oksidētājiem, vai arī ar ozonu vai tīru skābekli. Oksidācijas inten-

sitāte tiek noteikta, mērījot absorbētā skābekļa tilpumu.

Mana darba mērķis ir izsekot atsevišķu terpentīneļļas sastāvdaļu, kā arī sīki sadalītu, vēl neizpētītu frakciju normālai autoksidācijas gaitai gaisā, turot izmēģinājamus produktus atklātos traukos gaismas un gaisa ietekmē istabas temperatūrā. Noteiktos laika sprīžos - pēc 1 mēneša, 6 mēnešiem, 1 gada, 2 gadiem un 2½ gadiem 1<sup>o</sup> robežās sadestillētām terpentīneļļas frakcijām noteiktas fizikālo konstanšu pārmaiņas un aktīvā skābekļa kvantitatīvais saturs, kas dod norādījumus par vēl neizpētīto terpentīneļļas frakciju piederību pie jau zināmām sastāvdaļām vai arī par līdzību ar tām.

Vispārīgos vilcienos mēģināju konstatēt arī autoksidācijas procesā radušos stabilo skābekļaino vielu, kā skābju, spirtu ēsteru un ketonu saturu.

Iegūtos rezultātus salīdzināju ar rezultātiem, kas bija iegūti, pārbaudot sila priedes koka terpentīneļļas augstākās frakcijas, tādējādi mēģinot pierādīt terpentīneļļas augstāko frakciju veidošanos no tās zemākajām frakcijām autoksidācijas procesā.

## E K S P E R I M E N T Ā L Ā   D A Ļ Ā .

A k t i v ā   s k ā b e k ļ a   d a u d z u m i   u n  
f i z i k ā l ā s   k o n s t a n t e s .

Darbam tika ņemta sila priedes sveķu terpentīn-  
eļļa no fabrikas „Jugla”, kas bija iegūta 1943.gadā.  
Paraugs gaiši dzeltens ar šādām fizikālām īpašībām:

$$d_{15^{\circ}} = 0,869; \quad n_D^{20^{\circ}} = 1,47365; \quad \alpha_D^{20^{\circ}} = +8^{\circ}15'.$$

Daļa parauga (2000 g) tika atstāta nesafrakcionēta  
vaļējā, ar nelielu vates gabaliņu pārklātā, pudelē aut-  
oksidācijai izklaidētā gaismā, istabas temperatūrā, ap-  
mēram 1 metra attālumā no loga.

Parauga otra daļa tika nolikta pilnā at stikla  
aizbāzni noslēgtā pudelē tumsā.

Parauga trešā daļa (2500 g) tika safrakcionēta ar  
parasto spiedienu. Vairākkārt destillējot (3-4 reizes)  
ar 4-bumbu deflegmātoru, paraugs tika sadalīts vispirms  
5 gradu, vēlāk 1 grada robežās, sākot no 155° līdz 180°.

Katrai 1° robežās sadalītai frakcijai tika noteik-  
tas fizikālās konstantes, kā ipatnējais svars, polārizē-  
tās gaismas griešanas leņķis un refrakcijas koeficients  
(2.tabula).

Frakcijas tika atstātas ar nelielu vates gabaliņu

2. t a b u l a.

Frakcijas	Dau- dzums gramos	Dau- dzums % %	$n_D^{20}$			$d_{15}$			$\alpha_D^{20}$			
			Svaigi destil. frake.	Pēc 1 gada autoksidā- cijas	Pēc 3 gadu autoksidā- cijas	Svaigi dest. frake.	Pēc 1 mē- neša aut- oksidāc.	Pēc 1 ga- da autok- sidācijas	Pēc 3 ga- du autok- sidācijas	Svaigi dest. frake.	Pēc 1 gada autoks.	Pēc 3 ga- du autok- sidācijas
-155°	7,7	0,3				0,8620			0,998	+15°30'		
155-156°	3,0	0,12	1,46822	1,48712	1,49856	0,8625	0,867	0,882	0,998	+15°30'		+3°50'
156-157°	4,1	0,16	1,46821	1,48809	1,49837	0,8630	0,866	0,881	1,001	+15°40'	+10°40'	
157-158°	11,9	0,5	1,46853	1,49001	1,49847	0,8628	0,867	0,879	0,998	+14°35'	+9°20'	+3°57'
158-159°	23,0	0,9	1,46845	1,48905	1,49951	0,8626	0,867	0,886	1,000	+14°35'	+9°0'	
159-160°	96,1	3,8	1,47025	1,49097	1,49904	0,8614	0,866	0,889	1,001	+14°35'	+13°30'	+3°30'
160-161°	132,0	5,2	1,46931	1,49088	1,49923	0,8614	0,867	0,887	1,002	+13°40'	+12°55'	
161-162°	106,0	4,2	1,47131	1,49192	1,49960	0,8624	0,867	0,888	1,006	+13°30'	+12°30'	+3°0'
162-163°	109,0	4,3	1,47252	1,49192	1,50045	0,8629	0,867	0,885	1,008	+12°35'	+12°0'	+3°45'
163-164°	154,0	6,1	1,47443	1,49288	1,50269	0,8634	0,868	0,887	1,009	+12°05'	+12°0'	
164-165°	162,0	6,4	1,47526	1,49288	1,49734	0,8644	0,868	0,886	1,010	+11°10'	+11°25'	+3°12'
165-166°	131,0	5,2	1,47515	1,49383	1,49790	0,8644	0,868	0,889	1,020	+10°10'	+10°30'	
166-167°	146,0	5,8	1,47524	1,49478	1,50139	0,8649	0,869	0,887		+9°15'	+9°20'	+3°39'
167-168°	140,0	5,6	1,47631	1,49516	1,50101	0,8649	0,869	0,889		+8°30'	+9°20'	+3°49'
168-169°	120,0	4,8	1,47641	1,49469	1,50233	0,8654	0,870	0,888	1,020	+7°30'	+8°50'	
169-170°	108,0	4,3	1,47652	1,49374	1,50269	0,8654	0,870	0,889		+6°30'	+7°10'	
170-171°	75,0	3,0	1,47714	1,49450	1,50698	0,8654	0,870	0,889	1,020	+5°45'	+5°50'	+3°40'
171-172°	62,0	2,4	1,47725	1,49459	1,50680	0,8654	0,870	0,892	1,020	+5°0'	+5°0'	
172-173°	61,5	2,4	1,47813	1,49451	1,50763	0,8666	0,878	0,893	1,019	+4°15'	+4°20'	+3°59'
173-174°	40,3	1,6	1,47855	1,49516	1,50873	0,8666	0,878	0,891	1,019	+3°30'	+3°10'	
174-175°	32,7	1,3	1,47834	1,49573	1,50882	0,8674	0,879	0,894	1,020	+3°05'	+3°0'	+3°45'
175-176°	17,0	0,6	1,47869	1,49497	1,50946	0,8674	0,879	0,896	1,022	+2°55'	+2°50'	
176-177°	14,7	0,6	1,47951	1,49497	1,50974	0,8676	0,880	0,899		+2°0'	+2°55'	
177-178°	8,2	0,3	1,47962	1,49573	1,50910	0,8678	0,881	0,902		+1°30'		
178-179°	2,9	0,1	1,47952	1,49649	1,51066	0,8682	0,881			+1°30'		
179-180°	3,0	0,1	1,47971	1,49668	1,51057	0,8685	0,883			+0°40'		
Atlikums	722,0	28,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nesafrake. terp.eļļa					1,50327	0,8690				+8°15'		

Darba gaita ir šāda: pudelē ar pieslīpētu aizbāzni precīzi ielej 1 ml autoksidētās terpentīneļļas un izšķīdina 15 ml alkohola. Šķīdinājumam no mikrobiretes pielej 2 ml 0,1 n natrija arsenīta šķīdinājuma un tur tumsā 2 stundas. Tad pielej 25 ml tetrachlōroglekļa, 80 ml tīra destillēta ūdens (bez alkalijsatura), pieber 0,5 g natrija hidroģenkarbonāta, 1 ml cietes šķīdinājuma, sakrata, ļauj šķīdinājuma slāņiem nostāties un ūdeņaino slāni titrē ar 0,1 n jōda šķīdinājumu līdz zilai krāsai.

Jāpiebilst, ka šī titrēšanas metode prasa lielu uzmanību un iestrādāšanos, jo gadījumā, ja ūdeņainajam šķīdinājumam, kuŗa saturā ir neoksidētā natrija arsenīta pārpalikums, vēl tiek piemaisīta izreaģējusi terpentīneļļa emulsijas veidā, rezultāti iznāk ļoti neprecīzi, jo, kā zināms, terpēnu molekulās ir divkāršsaites, kas arī var pievienot titrēšanai lietoto jōdu.

Noteicot ar šo metodi aktīvā skābekļa saturu minētajos apstākļos 1 mēnesi autoksidētās terpentīneļļas frakcijās, izrādījās, ka visās frakcijās jau ir krietni daudzumi aktīvā skābekļa, pie kam frakcijās ar viršanas temperātūru no 155° līdz 164° konstatēts mazliet vairāk skābekļa nekā pārējās frakcijās, kaut gan starpība nav liela. Rezultāti redzami 3. tabulā.

3. t a b u l a.

1 mēnesi aut- oksidētas frakcijas.	Attitrēts ml		Oksidēti ml 0,1n		mg aktīvā skā- bekļa 1 ml vielas	
	0,1 n jōda šķ.		natr.arsenīta šķ.			
	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.
155-156°	1,13	1,07	0,87	0,93	0,696	0,744
156-157°	1,11	1,07	0,89	0,93	0,712	0,744
157-158°	1,14	1,13	0,86	0,87	0,688	0,696
158-159°	1,13	1,09	0,87	0,91	0,696	0,728
159-160°	1,14	1,08	0,86	0,92	0,688	0,736
160-161°	1,15	1,09	0,85	0,91	0,680	0,728
161-162°	1,14	1,08	0,86	0,92	0,688	0,736
162-163°	1,15	1,11	0,85	0,89	0,680	0,712
163-164°	1,14	1,09	0,86	0,91	0,688	0,728
164-165°	1,15	1,14	0,85	0,86	0,680	0,688
165-166°	1,19	1,13	0,81	0,87	0,648	0,696
166-167°	1,17	1,15	0,83	0,85	0,664	0,680
167-168°	1,20	1,16	0,80	0,84	0,640	0,672
168-169°	1,19	1,17	0,81	0,83	0,648	0,664
169-170°	1,21	1,15	0,79	0,85	0,632	0,680
170-171°	1,20	1,18	0,80	0,82	0,640	0,656
171-172°	1,19	1,17	0,81	0,83	0,648	0,664
172-173°	1,23	1,18	0,77	0,82	0,616	0,656
173-174°	1,22	1,20	0,78	0,80	0,624	0,640
174-180°	1,24	1,21	0,76	0,79	0,608	0,632

Pēc 6 mēnešu autoksidācijas aktīvā skābekļa saturs visās frakcijās ir palielinājies. Līdzīgi kā iepriekšējā tabulā, frakcijās no 155 līdz 164° ir mazliet vairāk skābekļa nekā frakcijās no 165 līdz 174° (4.tabula).

4. t a b u l a.

6 mēneši autoksidē- tas frakci- jas.	Attitrēts ml 0,1n Oksidēti ml		mg aktīva skā- bekļa l ml vie-			
	jōda šķīdinājuma		0,1 n natrija		arsenīta šķīd. las.	
	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.
155-156°	1,03	0,98	0,97	1,02	0,776	0,816
156-157°	1,02	0,98	0,98	1,02	0,784	0,816
157-158°	1,05	1,00	0,95	1,00	0,760	0,800
158-159°	1,04	1,01	0,96	0,99	0,768	0,792
159-160°	1,03	1,02	0,97	0,98	0,776	0,784
160-161°	1,02	1,01	0,98	0,99	0,784	0,792
161-162°	1,05	1,00	0,95	1,00	0,760	0,800
162-163°	1,04	1,02	0,96	0,98	0,768	0,784
163-164°	1,06	1,03	0,94	0,97	0,752	0,776
164-165°	1,06	1,03	0,94	0,97	0,752	0,776
165-166°	1,05	1,03	0,95	0,97	0,760	0,776
166-167°	1,07	1,04	0,93	0,96	0,744	0,768
167-168°	1,07	1,01	0,93	0,99	0,744	0,792
168-169°	1,06	1,03	0,94	0,97	0,752	0,776
169-170°	1,06	1,02	0,94	0,98	0,752	0,784
170-171°	1,07	1,05	0,93	0,95	0,744	0,760
171-172°	1,08	1,06	0,92	0,94	0,736	0,752
172-173°	1,06	1,05	0,94	0,95	0,752	0,760
173-174°	1,07	1,06	0,93	0,94	0,744	0,752
174-180°	1,06	1,04	0,94	0,96	0,752	0,768

Pēc 1 gada autoksidācijas istabas temperatūrā izklaidētā gaismā, apmēram 1 metra attālumā no loga, vaļējās, ar vati pārklātās pudelēs, visas autoksidācijai atstātās frakcijas bija kļuvušas iedzeltenas un pabiezas.

To īpatnējais svars un refrakcijas koeficients bija stipri palielinājušies, bet polārizētās gaismas griešanas spēja pamazinājusies (skat. 2.tabulu).

Pārbaudot aktīvā skābekļa saturu, izrādījās, ka visās frakcijās tas ir stipri palielinājies, pie kam visvairāk karēna frakcijās ( $165-174^{\circ}$ ), bet pinēna frakcijās, kā arī frakcijās ar augstāku viršanas temperatūru par  $174^{\circ}$  tā ir mazāk. Pārbaudes rezultāti sakopoti 5. tabulā.

Pēc 1 gada autoksidācijas gaismā minētajos apstākļos abu paraugu terpentīneļļas frakcijas kara apstākļu dēļ tika pārvietotas laboratorijas skapī - tumšā telpā, kur nostāvēja 6 mēnešus. Pārbaudot pēc tam aktīvā skābekļa saturu, izrādījās, ka tā daudzumi pa šo laiku abu paraugu terpentīneļļas frakcijās nebija mainījušies, salīdzinot ar daudzumiem, kādi tika konstatēti pirms novietošanas tumsā.

Pēc tam visas frakcijas tika atkal novietotas izklaidētā gaismā, apmēram 1 metra attālumā no loga, un pēc 6 mēnešiem kvantitatīvi tām pārbaudīts aktīvā skābekļa saturs ar minēto Dehio metodi.

Pārbaude rādīja, ka aktīvā skābekļa saturs visās terpentīneļļas frakcijās ir krietni samazinājies, pie kam pinēna frakcijās un frakcijās ar viršanas temperatūru

no 160 līdz 163<sup>o</sup> un no 174 līdz 180<sup>o</sup> bija mazāki aktīvē skābekļa daudzumi nekā karēna frakcijās (165-174<sup>o</sup>).

Pārbaudes dati redzami 6.tabulā.

5. t a b u l a.

I gadu aut- oksidētas frakcijas.	Attitrēts ml 0,1n jōda šķīdinājuma		Oksidēti ml 0,1 n natrija arsenīta šķīd.		mg aktīva skā- bekļa l ml vielas	
	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.
155-156 <sup>o</sup>	0,76	0,68	1,24	1,32	0,992	1,058
156-157 <sup>o</sup>	0,75	0,68	1,25	1,32	1,000	1,058
157-158 <sup>o</sup>	0,68	0,66	1,32	1,34	1,058	1,072
158-159 <sup>o</sup>	0,67	0,64	1,33	1,36	1,064	1,088
159-160 <sup>o</sup>	0,65	0,60	1,35	1,40	1,080	1,120
160-161 <sup>o</sup>	0,65	0,61	1,35	1,39	1,080	1,112
161-162 <sup>o</sup>	0,60	0,58	1,40	1,42	1,120	1,136
162-163 <sup>o</sup>	0,59	0,54	1,41	1,46	1,128	1,168
163-164 <sup>o</sup>	0,45	0,44	1,55	1,56	1,240	1,248
164-165 <sup>o</sup>	0,48	0,50	1,52	1,50	1,216	1,200
165-166 <sup>o</sup>	0,46	0,48	1,54	1,52	1,232	1,216
166-167 <sup>o</sup>	0,44	0,45	1,56	1,55	1,248	1,240
167-168 <sup>o</sup>	0,44	0,46	1,56	1,54	1,248	1,232
168-169 <sup>o</sup>	0,47	0,45	1,53	1,55	1,224	1,240
169-170 <sup>o</sup>	0,48	0,46	1,52	1,54	1,216	1,232
170-171 <sup>o</sup>	0,45	0,46	1,55	1,54	1,240	1,232
171-172 <sup>o</sup>	0,48	0,49	1,52	1,51	1,216	1,208
172-173 <sup>o</sup>	0,52	0,51	1,48	1,49	1,184	1,192
173-174 <sup>o</sup>	0,50	0,49	1,50	1,51	1,200	1,208
174-180 <sup>o</sup>	0,90	0,91	1,10	1,09	0,880	0,872

6. t a b u l a.

1/2 gadā aut- oksidētas frakcijas.	Attitrēts ml 0,1n jōda šķīdinājuma.		Oksidēti ml 0,1n natrija arsenīta šķīd. las.		mg aktīva skā- bekļa l ml vie-	
	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.
155-156°	1,51	1,50	0,49	0,50	0,392	0,400
156-157°	1,49	1,50	0,51	0,50	0,408	0,400
157-158°	1,50	1,48	0,50	0,52	0,400	0,416
158-159°	1,52	1,53	0,48	0,47	0,384	0,376
159-160°	1,52	1,52	0,48	0,48	0,384	0,384
160-161°	1,53	1,49	0,47	0,51	0,376	0,408
161-162°	1,50	1,48	0,50	0,52	0,400	0,416
162-163°	1,49	1,48	0,51	0,52	0,408	0,416
163-164°	1,46	1,49	0,54	0,51	0,432	0,408
164-165°	1,43	1,45	0,57	0,55	0,456	0,440
165-166°	1,42	1,45	0,68	0,55	0,544	0,440
166-167°	1,25	1,11	0,75	0,89	0,600	0,712
167-168°	1,10	1,22	0,90	0,78	0,720	0,624
168-169°	1,04	1,10	0,96	0,90	0,768	0,720
169-170°	1,05	1,02	0,95	0,98	0,760	0,784
170-171°	0,97	1,03	1,03	0,97	0,824	0,776
171-172°	0,96	1,00	1,04	1,00	0,832	0,800
172-173°	0,92	0,95	1,08	1,05	0,864	0,840
173-174°	0,93	0,95	1,07	1,05	0,856	0,840
174-180°	1,25	1,36	0,75	0,64	0,650	0,512

Turpinot aktīvā skābekļa daudzumu noteikšanu 2 un 2½ gadi autoksidētās terpentīneļļas sastāvdaļās, redzam, ka joprojām pinēna frakcijās un frakcijās ar viršanas temperatūru no 174 līdz 180° aktīvā skābekļa daudzumi ir mazāki nekā karēna frakcijās (7.un 8.tabula).

7. t a b u l a.

2 gadi aut- oksidētās frakcijas.	Attitrēts ml Oln		Oksidēti ml		mg aktīvā	
	jōda šķīdinājuma.		Oln natrija		skābekļa l ml	
	I pa-	II pa-	I pa-	II pa-	I pa-	II pa-
	raugs.	raugs.	raugs.	raugs.	raugs.	raugs.
155-156°	1,5	1,44	0,50	0,56	0,400	0,448
156-157°	1,51	1,49	0,49	0,51	0,392	0,408
157-158°	1,45	1,46	0,55	0,54	0,440	0,432
158-159°	1,46	1,50	0,54	0,50	0,432	0,400
159-160°	1,48	1,45	0,52	0,55	0,416	0,440
160-161°	1,45	1,52	0,55	0,48	0,440	0,384
161-162°	1,52	1,41	0,48	0,59	0,384	0,472
162-163°	1,44	1,43	0,56	0,57	0,448	0,456
163-164°	1,42	1,41	0,58	0,59	0,464	0,472
164-165°	1,38	1,30	0,62	0,70	0,496	0,560
165-166°	1,30	1,31	0,70	0,69	0,560	0,552
166-167°	1,30	1,26	0,70	0,74	0,560	0,592
167-168°	1,13	1,11	0,87	0,89	0,696	0,712
168-169°	1,14	1,15	0,86	0,85	0,688	0,680
169-170°	1,10	1,06	0,90	0,94	0,720	0,752
170-171°	1,11	1,14	0,89	0,86	0,712	0,688
171-172°	0,98	1,02	1,02	0,98	0,816	0,784
172-173°	1,15	1,05	0,85	0,95	0,680	0,760
173-174°	1,24	1,21	0,76	0,79	0,608	0,632
174-180°	1,52	1,48	0,48	0,52	0,384	0,416

8. t a b u l a.

2½ gadu aut- oksidētas frakcijas.	Attitrēts ml 0,1 n jōda šķīdinājuma		Oksidēti ml 0,1 n natrija arsenī- ta šķīdinājuma		mg aktīvā skābekļa l ml vielas	
	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.	I pa- raugs.	II pa- raugs.
155-156°	1,46	1,44	0,54	0,56	0,432	0,448
156-157°	1,50	1,47	0,50	0,53	0,400	0,424
157-158°	1,48	1,52	0,52	0,48	0,416	0,384
158-159°	1,44	1,43	0,56	0,57	0,448	0,456
159-160°	1,42	1,45	0,58	0,55	0,464	0,440
160-161°	1,43	1,44	0,57	0,56	0,456	0,448
161-162°	1,42	1,51	0,58	0,49	0,464	0,392
162-163°	1,45	1,50	0,55	0,50	0,440	0,400
163-164°	1,41	1,48	0,59	0,52	0,472	0,416
164-165°	1,42	1,40	0,58	0,60	0,464	0,480
165-166°	1,35	1,37	0,65	0,63	0,520	0,504
166-167°	1,30	1,32	0,70	0,68	0,560	0,544
167-168°	1,28	1,31	0,72	0,69	0,576	0,552
168-169°	1,30	1,28	0,70	0,72	0,560	0,576
169-170°	1,25	1,31	0,75	0,69	0,600	0,552
170-171°	1,32	1,26	0,68	0,74	0,544	0,592
171-172°	1,26	1,38	0,74	0,62	0,592	0,496
172-173°	1,35	1,32	0,65	0,68	0,520	0,544
173-174°	1,34	1,41	0,66	0,59	0,528	0,472
174-180°	1,54	1,50	0,46	0,50	0,368	0,400

Daži terpentīneļļas frakciju paraugi tika novietoti autoksidācijai istabas temperātūrā, izklaidētā gaismā, apmēram  $\frac{1}{4}$  metra attālumā no loga.

Noteicot aktīvā skābekļa saturu pēc 1 mēneša autoksidācijas, izrādījās, ka visās pārbaudītajās frakcijās jau ir vairāk aktīvā skābekļa nekā iepriekš pārbaudīto frakciju paraugos pēc 1 gada autoksidācijas tādos pašos apstākļos 1 metra attālumā no loga.

Iegūtie rezultāti apstiprina uzskatu par nepiesātināto molekulu aktīvēšanos gaismas ietekmē (9.tabula).

9. t a b u l a.

Frakcijas	Pēc 1 mēn. autoksi- dācijas $\frac{1}{4}$ metra attālumā no loga		Pēc 1 mēn. autok- sidācijas 1 m attālumā no loga		Pēc 1 gada aut- oksidācijas 1 m attālumā no loga	
	oksid. ml 0,1 n natr.ars. šķīdin.	mg aktīvā skābekļa 1 ml vielas	oksid. ml 0,1 n natr.ars. šķīdin.	mg akt. skābekļa 1 ml vielas	oksid. ml 0,1 n natr.ars. šķīdin.	mg akt. skābekļa 1 ml vielas
155-156°	1,53	1,224	0,87	0,696	1,24	0,992
156-157°	1,47	1,176	0,89	0,712	1,25	1,000
160-161°	1,45	1,160	0,85	0,680	1,35	1,080
161-162°	1,48	1,184	0,86	0,688	1,40	1,120
165-166°	1,56	1,248	0,81	0,648	1,54	1,232
168-169°	1,59	1,272	0,81	0,648	1,53	1,224
170-171°	1,62	1,296	0,80	0,640	1,51	1,208
172-173°	1,60	1,280	0,77	0,616	1,48	1,184

1 mēnesi autoksidācijai pakļautās frakcijas  $\frac{1}{4}$  metra

attālumā no loga ir kļuvušas mazliet iedzeltenas, un to īpatnējais svars ir drusku palielinājies. Pēc izskata visas frakcijas ir šķidras, bez manāmas viskozitātes.

Turpretim frakcijas, kas bija pakļautas autoksidācijai 1 gadu 1 metra attālumā no loga un kuņu saturā bija apmēram tādi paši daudzumi aktīvā skābekļa kā iepriekšējām, bija kļuvušas pabiezas, līdzīgas līstošam medum.

No šiem novērojumiem jāsecina, ka labilā veidā saistītajiem skābekļa daudzumiem nav redzamas ietekmes uz autoksidēto terpentīneļļas sastāvdaļu konsistenci, bet to viskozitāte rodas līdz ar ķīmiskām pārmaiņām, terpēnu molekulām oksidējoties un radot stabilās vielas, kurās ir skābeklis.

2 un 2½ gadu autoksidētās terpentīneļļas frakcijas visas ir stipri viskozas. To īpatnējais svars un refrakcijas koeficients ir palielinājušies, bet polārizētās gaismas griešanas leņķis pamazinājies.

Svarīgi ir atzīmēt, ka pirms autoksidācijas un pirmajā autoksidācijas periodā polārizētās gaismas griešanas spēja dažām terpentīneļļas frakcijām - sastāvdaļām ir dažāda (no  $+15^{\circ}30'$  līdz  $+2^{\circ}50'$ ). Pēc 3 gadu autoksidācijas frakciju lielākajai daļai šī konstante ir stipri samazinājusies, pie kam visās frakcijās tā ir apmēram vienāda (skat. 2.tabulu).

Pinēna frakcijas ir blāvas, duļķainas. Šīs duļķes nenosēžas trauka dibenā un no bie�š šķidrumsa grūti

izolējamas.

Karēnu frakcijas, kā arī visas pārējās frakcijas bija dzidras, bez duļķojuma vai nogulsnēm.

Nesafrakcionētajā terpentīneļļas paraugā, kas tika atstāts vaļējā, ar vati pārklātā, traukā autoksidācijai, pēc 10 dienām bija novērojama stipra eļļas duļķošanās. Šīs duļķes, kā izrādījās, bija ūdens, kas rodas terpēnu autoksidācijas procesā un vēlāk nogulsnējas gar trauka sienām. Tani pašā laikā tika novērota arī kristalliskas vielas rašanās un nogulsnēšanās gar trauka sienām. Šo vielu izolēt un identificēt man neizdevās, jo, tiklīdz to atdalīju no terpentīneļļas šķidrums, tā istabas temperatūrā izkusa. Mēģināju to šķīdināt spirtā un pārkristalizēt, bet no šķīdinājuma kristalliskā viela vairs neizdalījās.

Nesafrakcionētajam terpentīneļļas paraugam, kas tika atstāts tumsā pilnā un noslēgtā pudelē, pēc 2 gadiem nebija konstatējamas pārmaiņas ne fizikālajām, ne ķīmiskajām konstantēm.

Reakcija ar titāna dioksida šķīdinājumu varbūtējai peroksīdu satura konstatēšanai bija negatīva.

Pēc 3 gadu uzglabāšanas tumsā šā parauga īpatnējais svars bija drusciņ palielinājies, bet reakcija ar titāna dioksida šķīdinājumu peroksīdu noteikšanai arī bija negatīva.

Noteicot šai paraugā aktīvo skābekli ar Dehio metodi, izrādījās, ka tanī ir 0,320 mg aktīvā skābekļa 1 ml vielas.

Ņemot vērā šo apstākli, jāsecina, ka 3 gadus tumsā un noslēgtā traukā uzglabātā terpentīneļļā ir peroksīdu skābeklis, bet šie peroksīdi ir ar citu raksturu nekā peroksīdi, kas rodas, terpentīneļļai oksidējoties gaismā.

Veidojot atsevišķu frakciju aktīvā skābekļa satura grafisko attēlu atkarībā no autoksidācijas laika, liekot uz abscisas autoksidācijas laiku, bet uz ordinātas aktīvā skābekļa satura mg, dabūjam šādas līknes (skat. 40. un 41.lpp.):

No šīm līknēm redzams, ka pirmajos autoksidācijas mēnešos aktīvā skābekļa daudzumi visās frakcijās pieaug. Vislielākie tā daudzumi konstatēti apmēram 1 gadu autoksidācijai pakļautajās terpentīneļļas frakcijās. Pēc tam, pagarinot autoksidācijas laiku no 1½ līdz 2½ gadiem, redzam, ka aktīvā skābekļa saturs visās frakcijās pakāpeniski samazinās.

Pinēna frakcijās un frakcijās ar viršanas temperatūru no 160 līdz 164° tiek konstatēta straujāka aktīvā skābekļa daudzuma samazināšanās nekā karēna frakcijās, t.i. frakcijās ar viršanas temperatūru no 165 līdz 173°. Frakcijas ar viršanas temperatūru no 173 līdz 180° izturas līdzīgi pinēna frakcijām, t.i., sākot ar 1 gada autoksidācijas laiku, to aktīvā skābekļa saturs samazinās straujāk, nekā tas notiek karēna frakcijās.

Ja veidojam aktīvā skābekļa satura līknes kopīgajā terpentīneļļas paraugā, liekot uz abscisas atsevišķās frakcijas, kas sadestillētas  $1^{\circ}$  robežās, bet uz ordinātas aktīvā skābekļa saturu noteiktā autoksidācijas laika periodā, tad redzam, ka pirmajā autoksidācijas mēnesī līkne virzās apmēram horizontāli, t.i. aktīvā skābekļa saturs visās frakcijās ir apmēram vienāds. Pēc 12 mēnešu autoksidācijas aktīvā skābekļa saturs visās frakcijās ir palielinājies, pie kam karēnu frakciju zona jau atšķiras no pārējo frakciju zonām ar augstāku aktīvā skābekļa saturu. Pēc 18 un 24 mēnešu autoksidācijas aktīvā skābekļa saturs visās frakcijās ir stipri samazinājies, pie kam joprojām karēnu frakciju zona izceļas ar augstāku aktīvā skābekļa saturu (skat. 5. līkni).

No šiem rezultātiem var secināt, ka norisot terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācijai augstāk minētajos apstākļos karēnu frakcijas (v.t.  $165^{\circ}$  -  $173^{\circ}$ ) ilgāku laiku patur labilā veidā saistīto skābekli, kamēr pinēna frakcijas (v.t.  $155^{\circ}$  -  $156^{\circ}$ ) un frakcijas ar viršanas temperatūru no  $160^{\circ}$  -  $163^{\circ}$  ātrāk zaudē aktīvo skābekli izlietojot to molekulu iekšējai oksidācijai.

Karēna oksidus kā samērā stabilas vielas apraksta arī *Simonsen*<sup>36)</sup>, izdarot  $\Delta^3$ -karēna oksidēšanu ar kalija permanganātu.

Šiem rezultātiem varētu būt praktiska nozīme lietojot autoksidētas terpentīneļļas sastāvdaļas par skābekli pārnesējām teknikā un dziedniecībā.

salīdzinot terpentīneļļas atsevišķu frakciju aktīvā skābekļa satura līknes redzam, ka frakciju ar viršanas temperatūru no  $160^{\circ}$ - $163^{\circ}$  līknes ir stipri līdzīgas pinēna frakciju līknēm.

Frakciju ar viršanas temperatūru no  $165^{\circ}$ - $173^{\circ}$  līknes visas ir samērā vienādas. Kā zināms, šinī viršanas temperatūras intervalā arī ir konstatēti karēni:  $\Delta^3$ ,  $\Delta^4$  un  $\alpha$  un  $\beta$  -karēni.

Šiem rezultātiem ir nozīme terpentīneļļas sastāva noskaidrošanai, jo no aktīvā skābekļa satura pārmaiņām atsevišķās sastāvdaļās dažādās autoksidācijas laika posmos ir iespējams spriest par sila priedes terpentīneļļās vēl maz izpētīto frakciju (v.t.  $160^{\circ}$  -  $164^{\circ}$ ) sastāva līdzību ar pinēnu.

S T A B I L Ā S   S K Ā B E K Ļ A I N Ā S  
V I E L A S.

S k ā b e s   u n   ē s t e r ņ i.

Lai spriestu par terpēnu ķīmisko pārveidošanos terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācijas procesā, līdztekus labilā skābekļa saturam autoksidētās terpentīneļļas frakcijās noteicu dažu stabilo skābekļaino vielu, kā skābju, ēsteru un alkoholu daudzumus vispārīgos vilcienos, vēlāk mēģinot identificēt paredzamo atsevišķo alkoholu klātieni. Dabūtie rezultāti salīdzināti ar rezultātiem, kas iegūti, līdzīgā kārtā pārbaudot koka terpentīneļļas augstāko frakciju (smagās eļļas) sastāvu.

Par skābju un ēsteru rašanos terpentīneļļas autoksidācijas procesā orientējos, noteicot atsevišķām frakcijām skābju un ēsteru skaitļus.

Skābes skaitļa noteikšanai tika precīzi nosvērts apmēram 1 g vielas, tā šķīdināta dažos mililitros alkohola un tieši titrēta ar  $\frac{1}{2}$  n kalija sārma spirta šķīdinājumu. Titrēšanai izlietotos ml  $\frac{1}{2}$  n kalija sārma reizinot ar 28,05 un dalot ar vielas svaru, aprēķināju skābes skaitli.

Ēsteņa skaitļa noteikšanai ņēmu precīzi 1 - 1,5 g vielas, šķīdināju to dažos ml spirta, pielēju 20 ml  $\frac{1}{2}$  n

kalija sārma spirta šķīdinājuma un maisījumu saziēpēju uz ūdens vannas ar atpakaļtekošu dzesinātāju 4 stundas, jo ir novērots, ka dažu terpēnalkoholu ēsteri grūti saziēpējas. Tā kā saziēpētie maisījumi bija tumšā krāsā un titrējot bija grūti saredzēt indikātorā krāsu pāreju, tad tos pirms titrēšanas atšķaidīju ar 100 ml destillēta ūdens, pielēju 2 ml fenolftaleīna šķīdinājuma un sārma pārākumu attitrēju ar  $\frac{1}{2}$  n sālsskābi.

Ēstera skaitli aprēķināju, reizinot saziēpēšanai izliētos ml  $\frac{1}{2}$  n kalija sārma ar 28,05 un dalot ar vielas svaru.

Pārbaudot skābju saturu ar parasto spiedienu svaigi sadestillētām terpentīneļļas frakcijām, kuņu viršanas temperātūra bija no 155 līdz 173<sup>o</sup>, tika iegūti negatīvi rezultāti. Nelieli skābju daudzumi tika konstatēti augstāk par 173<sup>o</sup> verdošās sastāvdaļās.

Tāpat svaigi sadestillētās frakcijās ar viršanas temperātūru no 155 līdz 173<sup>o</sup> netika konstatēta ēstera klātiene, bet frakcijās, kuņu viršanas temperātūra bija augstāka par 173<sup>o</sup> ēstera daudzumi jau bija diezgan lieli.

Pēc 1 mēneša autoksidācijas istabas temperatūrā, izklaidētā gaismā, apmēram 1 metra attālumā no loga, visās terpentīneļļas sastāvdaļās tika konstatēta neliela skābju, bet stipri lielāka ēstera daudzumu rašanās.

Pēc 6 mēnešu autoksidācijas minētajos apstākļos visās terpentīneļļas frakcijās tika konstatēti stipri palielināti skābju skaitļi, pie kam kā pinēna un karēna,

tā arī citās frakcijās bija apmēram līdzīgi skābju daudzumi. Ļoti lieli turpretim tika konstatēti ēsteru daudzumi visās 6 mēneši autoksidētās terpentīneļļas sastāvdaļās.

Pēc viena, divu un triju gadu autoksidācijas rezultāts, ka frakcijās ar viršanas temperatūru no 155 līdz 164° skābju daudzumi pakāpeniski ir palielinājušies, bet frakcijās ar viršanas temperatūru no 165 līdz 176° to daudzumi nav daudz mainījušies, salīdzinot ar daudzumiem, kādi konstatēti 6 mēneši autoksidētās frakcijās, pie kam pinēna frakcijās ir daudz vairāk skābju nekā karēna frakcijās.

Ēsteru daudzumi turpretim pēc viena, divu un triju gadu autoksidācijas visās autoksidētās terpentīneļļas sastāvdaļās pakāpeniski ir samazinājušies.

Nesafractionētajā terpentīneļļas paraugā konstatētie skābju un ēsteru daudzumi ir daudz mazāki nekā atsevišķās terpentīneļļas frakcijās (rezultāti sakārtoti 10. tabulā).

10. t a b u l a.

Autoksidāci- jas laiks	S k ā b e s   s k a i t l i s							Nesa- frakc. ella	Ē s t e r a   s k a i t l i s							Nesa- frakc. ella
	155 <sup>0</sup> -156 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup> -161 <sup>0</sup>	162 <sup>0</sup> -163 <sup>0</sup>	165 <sup>0</sup> -166 <sup>0</sup>	168 <sup>0</sup> -169 <sup>0</sup>	172 <sup>0</sup> -173 <sup>0</sup>	173 <sup>0</sup> -176 <sup>0</sup>		155-156 <sup>0</sup>	160-161 <sup>0</sup>	162-163 <sup>0</sup>	165-166 <sup>0</sup>	168-169 <sup>0</sup>	172-173 <sup>0</sup>	173-176 <sup>0</sup>	
Svaigi dest. frakcijas	0	0	0	0	0	0	0,5	2,1	0	0	0	0	0	4,8	29,8	21,6
Pēc 1 mēneša autoksidācijas	2,8	1,9	1,6	1,3	1,4	1,4	0,8	2,4	34,3	42,4	39,7	41,6	43,6	45,1	43,2	35,7
Pēc 6 mēnešu autoksidācijas	8,4	8,1	7,4	8,5	8,8	7,9	8,2	4,7	198,8	187,2	172,1	191,4	228,5	186,3	46,6	131,2
Pēc 12 mēnešu autoksidācijas	25,0	18,8	21,3	8,2	9,1	8,8	8,1	7,0	181,5	156,3	145,2	135,6	77,7	125,2	69,5	114,6
Pēc 2 gadu aut- oksidācijas	28,6	26,1	25,5	9,3	9,7	8,6	7,9	7,2	127,2	121,9	118,1	109,8	112,5	105,9	102,0	101,3
Pēc 3 gadu aut- oksidācijas	25,3	20,6	23,0	8,6	8,9	9,2	7,4	7,3	79,6	93,3	94,2	104,1	107,6	102,3	75,09	96,14

## A l k o h o l i .

Lai pārliccinātos par alkoholu klātieni autoksidētās terpentīneļļas sastāvdaļās, dažas pārbaudāmā parauga frakcijas ēsterificēju ar etiķskābes anhidridu un natrija acetātu un iegūtos acetilēsterus saziepēju.

Šim nolūkam ņēmu 5 g no autoksidētās terpentīneļļas frakcijām un vārīju uz smilšu vannas ar 5 g etiķskābes anhidrida un 1 g bezūdens natrija acetāta 1 stundu. Tad maisījumam pielēju 20 ml ūdens un sildīju uz ūdens vannas 15 minūtes, lai sašķeltu lieko etiķskābes anhidridu. Pēc tam visu pārlēju šķirtuvē, acetilēto eļļu atdalīju no skābā ūdens slāņa un vairākkārt skaloju ar ūdeni līdz neitrālai reakcijai. Izmazgāto ēsteri žāvēju ar bezūdens natrija sulfātu, filtrēju, saziepēju ar 1/2 n kalija sārma spirta šķīdinājumu un aprēķināju ēstera skaitli.

Acetilēšanu izdarīju ar 1 mēnesi autoksidētiem terpentīneļļas frakciju paraugiem, kuŗu viršanas temperatūra bija: 155-156°, 160-161°, 168-169° un 176-180°.

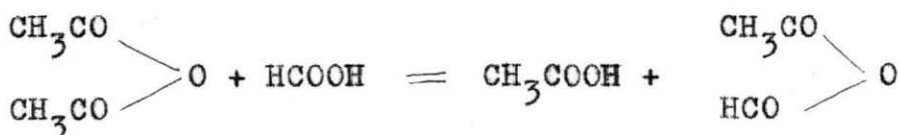
Rezultāti rāda, ka visos pārbaudīto frakciju paraugos ēstera skaitļi pēc acetilēšanas ir stipri palielinājušies, kas liecina, ka jau pirmajā autoksidācijas mēnesī terpentīneļļas sastāvdaļās rodas samērā daudz alkoholu (skat. 11.tabulu).

11. t a b u l a.

Frakcijas	Ēstera skaitlis	
	pirms aceti- lēšanas	pēc aceti- lēšanas
155°-156°	34,3	152,3
160°-161°	42,4	140,0
168°-169°	43,6	129,4
175°-180°	43,2	164,6
Smagā eļļa	25,2	161,4

Tā kā pēc dažu autoru domām acetilēšana terpēn-alkoholiem nedod visai pareizus rezultātus, jo dažus no tiem etiķskābes anhidrīds sašķeļ, atdalīdams ūdeni, tad tālākajā autoksidācijas gaitā terpentīneļļas sastāvdaļās alkoholus ēsterificēju, formilējot pēc G l i c h i č a (Glichitsch)<sup>37)</sup> priekšraksta ar etiķskābes anhidrīda un 100%-īgas skudrskābes maisījumu. Šo maisījumu pagatavo šādi:

1 daļu 100%-īgas skudrskābes ( $d = 1,22$ ) lēnām ielej divās daļās etiķskābes anhidrīda un samaisa, pie kam temperatūrā nedrīkst pārsniegt  $+15^{\circ}\text{C}$ . Tad maisījumu 15 minūšu laikā sasilda līdz  $50^{\circ}$  un tūlīt strauji atdziest. Maisījumā rodas ap 68% etiķskudrskābes anhidrīda:



Autoksidēto terpentīneļļas sastāvdaļu formilēšanai pēc minētā priekšraksta ņēmu 7,5 ml pagatavotā etiķskudrskābes anhidrida maisījuma, pielēju tam 5 ml no autoksidētās terpentīneļļas frakcijas, skaloju, dzesējot ledus ūdenī līdz istabas temperātūrai, un atstāju stāvēt šinī temperatūrā 3-4 dienas. Tad maisījumam pielēju 50 ml ūdens, sakratīju un pēc 2 stundām mazgāju ar 50 ml ūdens, 50 ml 5%-īga natrija bikarbonāta šķīdinājuma un vēl 2 reizes ar 50 ml ūdens. Maisījumu pārleju šķirtuvē un nodalīju no ūdeņainā šķidrums. Visu pārbaudīto paraugu formilētā eļļa bija biezs, smags šķidrums, ko grūti bija izžāvēt un nofiltrēt. To šķīdināju dažos ml ētera, žāvēju ar sausu natrija sulfātu, filtrēju un ēteri notvaicēju. Atlikumam noteicu ētera skaitli.

Kopīgo alkoholu procentuālo saturu aprēķināju ar formulu

$$\text{Alk.}\% = \frac{n \cdot M}{20 (p - 0,014 n)},$$

kur M = alkohola molekulārais svars,

n = ml patērētā 0,5 n kalija sārma,

p = iesvars gramos.

Par alkoholu molekulārsvaru ņēmu 154, jo tāds ir terpēnalkoholu, kā borneola, terpīneola un citu molekulārsvars.

Formilējot pēc minētā priekšraksta un pēc tam saziepējot 6 mēnešus autoksidētās terpentīneļļas pinēna un karēna frakcijas, tika konstatēti ļoti lieli ēsteru daudzumi, kas, pārrēķināti uz terpēnalkoholu procentuālo sa-

туру ar tikko minēto formulu, deva 12. tabulā sakopotos rezultātus.

12. t a b u l a.

Frakcijas	6 mēneši autoksidētās frakcijas	
	Esteru skaits pēc formilēšanas.	Kopīgo alkoh. aprēķin. uz vien- vērtīgu terp.alk.
155° - 156°	308,9	100,4
162° - 163°	319,0	104,5
167° - 168°	373,9	132,5
170° - 173°	343,0	113,6

No šiem rezultātiem redzams, ka pārbaudītās terpenīnēļas sastāvdaļās pēc 6 mēnešu autoksidācijas bez vienvērtīgiem alkoholiem ir radušies arī vairākvērtīgi terpēnalkoholi. Par vairākvērtīgu alkoholu, it sevišķi glikolu rašanos, terpēniem oksidējoties, jau aizrāda vairāki Padomju Savienības un arī citi autori.

Izdarot formilēšanu ar 3 gadi autoksidētām terpenīnēļas sastāvdaļām un pēc tam tās saziepējot, redzam, ka te ēsteru daudzumi, salīdzinot ar daudzumiem, kas konstatēti 6 mēneši autoksidētās frakcijās, ir samazinājušies. Ja ar tikko minēto formulu aprēķina kopīgo alkoholu procentuālo saturu, dabūjam rezultātus, kas atbilst terpēnalkoholu saturam ar vienu hidroksilgrupu molekulā. Rezultāti redzami 13. tabulā.

13. t a b u l a.

Frakcijas	3 gadi autoksidētas frakcijas	
	Estera skaitlis pēc formilēšanas.	Kopīgo alkoholu % %
155°-156°	243,8	76,5
162°-163°	270,2	85,9
167°-168°	264,6	83,9
170°-171°	289,2	92,8

P i r m ē j o u n o t r ē j o a l k o h o l u  
a t d a l ī š a n a n o t r e š ē j i e m a l -  
k o h o l i e m.

Ņemot vērā augsto alkoholu saturu visās autoksidētās terpentīneļļas frakcijās, mēģināju noskaidrot šo alkoholu raksturu.

Kā zināms, iedarbojoties ar 100%-īgu skudrskābi <sup>pa augstinātā temperatūrā</sup> uz pirmējo, otrējo un trešējo alkoholu maisījumu, pirmējie un otrējie alkoholi ēsterificējas, bet trešējie alkoholi atšķeļ ūdeni un pāriet ogļūdeņražos.

No terpīneola, piemēram, rodas terpīnolēns un ne-  
daudz terpinēna.<sup>38)</sup>

Ar 100%-īgu skudrskābi apstrādāju 3 gadus autoksidētās terpentīneļļas frakcijas, kuŗu viršanas temperatūra bija: 155-156°, 161-162°, 168-169° un 170-171°.

Šim nolūkam ņēmu 10 g no katras frakcijas un sil-  
dīju 1 stundu uz ūdens vannas ar 20 g 100%-īgas skudr-  
skābes. Tad skudrskābes pārākumu izmazgāju ar ūdeni,  
iegūto produktu atšķaidīju ar dažiem ml ētera, žāvēju  
ar sausu natrija sulfātu, filtrēju, ēteri notvaicēju un  
atlikumu saziepēju ar  $\frac{1}{2}$  n kalija sārma spirta šķīdinā-  
jumu.

Ar jau minēto formulu aprēķināju pirmējo un otrējo  
alkoholu daudzumu. Rezultāti redzami 14. tabulā.

14. t a b u l a

Frakcijas.	Ēstera sk. pēc formi- lēšanas.	Kopīgo alko- holu %.	Ēstera sk. pēc apstrā- dāšanas ar skudrskābi.	Pirmējo un otrē- jo alko- holu %.	Trešējo alkoho- lu %.
155°-156°	243,0	76,4	103,8	30,5	45,9
161°-162°	270,0	85,5	106,3	30,9	54,6
168°-169°	265,0	83,9	91,2	26,2	57,7
170°-171°	289,1	92,8	82,5	23,8	69,0

No tabulā sakārtotajiem rezultātiem ir redzams, ka  
pinēna frakcijā (fr. 155-156°) konstatēts mazāks kopīgo  
alkoholu saturs nekā karēna frakcijās (fr. 168-171°), pie  
kam pinēna frakcijā ir samērā vairāk pirmējo un otrējo  
alkoholu, bet karēna frakcijās vairāk trešējo alkoholu.

Salīdzināšanai noteikts kopīgo alkoholu, kā arī pir-

mējo un otrējo un trešējo alkoholu procentuālais saturs koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās (smagajā eļļā).

Rezultāti redzami 15. tabulā.

15. t a b u l a.

Frakcijas.	Ēstera sk. pēc formilēšanas.	Kopīgo alkoholu % %	Ēstera sk. pēc apstrādes ar skudrskābi.	Pirmējo un otrējo alkoholu % %	Trešējo alkoholu % %
200°-205°	160,7	48,1	26,9	7,5	40,6
205°-210°	199,5	60,9	33,8	9,5	51,4
210°-214°	229,8	71,4	35,0	9,8	61,6
214°-216°	248,4	78,0	45,6	12,8	65,2
216°-218°	269,0	85,5	35,7	10,0	75,5
218°-220°	270,0	85,2	33,1	9,2	76,0
220°-222°	273,0	86,9	25,2	7,1	79,8
222°-224°	269,9	85,5	26,5	7,4	78,1
224°-226°	257,1	81,3	25,8	7,2	76,1
226°-230°	247,5	77,7	36,8	10,3	67,4
230°-234°	230,3	71,6	37,1	10,4	61,2
234°-238°	209,9	64,5	32,8	10,9	53,6
238°-242°	195,1	59,4	18,6	5,2	54,2
242°-246°	172,2	51,9	17,2	4,8	47,1
246°-250°	158,8	47,3	20,0	5,6	41,7
250°-254°	147,2	43,7	18,6	5,1	38,6
254°-258°	100,8	29,1	18,8	5,2	23,9
258°-262°	74,9	21,4	20,5	5,7	15,7
262°-267°	51,7	14,6	18,0	5,0	9,6
267°-272°	24,8	6,9	16,6	4,6	2,3
272°-277°	23,5	6,5	15,6	4,3	2,2

Salīdzinot alkoholu saturu 3 gadi autoksidētās sveķu terpentīneļļas frakcijās ar alkoholu saturu koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās, redzam, ka pēdējās ir caurmērā mazāki kopīgo alkoholu daudzumi nekā autoksidētās sveķu terpentīneļļas frakcijās, pie kam koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās ir samērā vairāk trešējo alkoholu, bet mazāk pirmējo un otrējo alkoholu.

A l k o h o l u i d e n t i f i c ē š a n a.

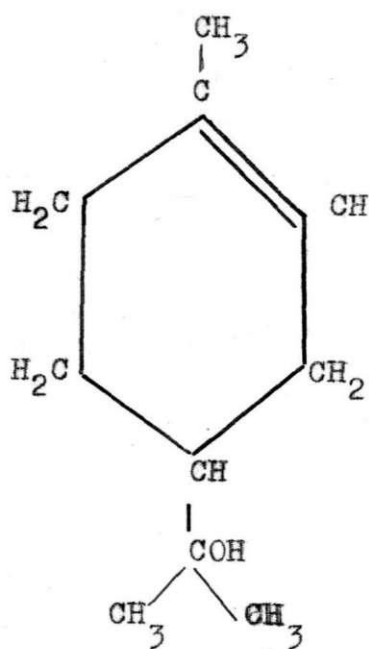
#### Trešējie alkoholi.

No iegūtajiem rezultātiem redzams, ka visās autoksidētās sveķu terpentīneļļas frakcijās, kā arī koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās ir krietni daudzumi trešējo alkoholu (45-69 %). No trešējiem alkoholiem, kas varētu rasties terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācijas procesā, mēģināju pierādīt terpīneolu.

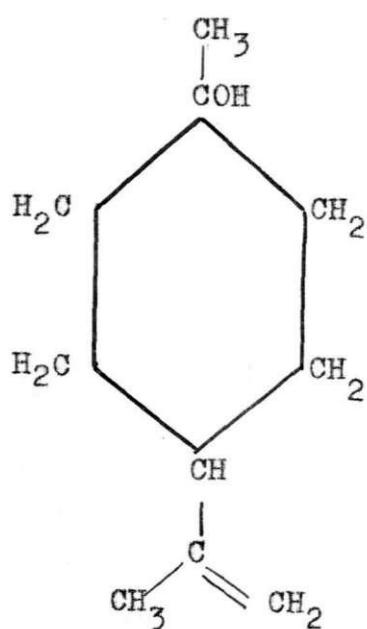
Terpīneols ir trešējais nepiesātinātais monocikliskais terpēnalkohols. Tā kušanas temperatūra ir 35° un viršanas temperatūra 218-220°.

Ir pazīstami  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\gamma$  terpīneoli.

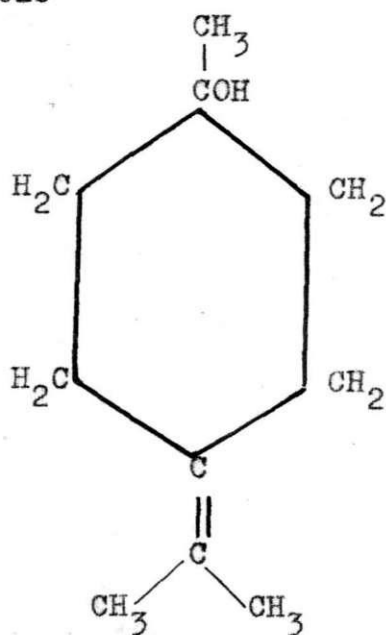
$\alpha$  terpīneols ir sastopams dabā optiski aktīvā un inaktīvā modifikācijā.  $\beta$  un  $\gamma$  terpīneols dabā ir mazāk sastopami.



$\alpha$ -terpīneols



$\beta$ -terpīneols



$\gamma$ -terpīneols

$\alpha$ -terpīneols viegli atšķēļ ūdeni. Ja atūdeņošana tiek izdarīta ar kalija bisulfātu, tad rodas dipentēns, bet ja ar skudrskābi vai oksālskābi, tad terpīneols pārvēršas par terpīnolēnu un terpīnu.

Iedarbojoties ar atšķaidītu sērskābi uz terpīneolu,

rodas terpīnhidrāts. Šo reakciju terpīneola pierādīšanai ir izstrādājuši un lietojuši T i m a n i s (Tiemann) un Š m i t s (Schmidt)<sup>39)</sup>.

Ar minēto autoru metodi mēģināju pierādīt terpīneolu 3 gadi autoksidētās sveķu terpentīneļļas frakcijās, kuŗu viršanas temperātūra bija 155-156°, 160-161°, 168-169° un 174-180°.

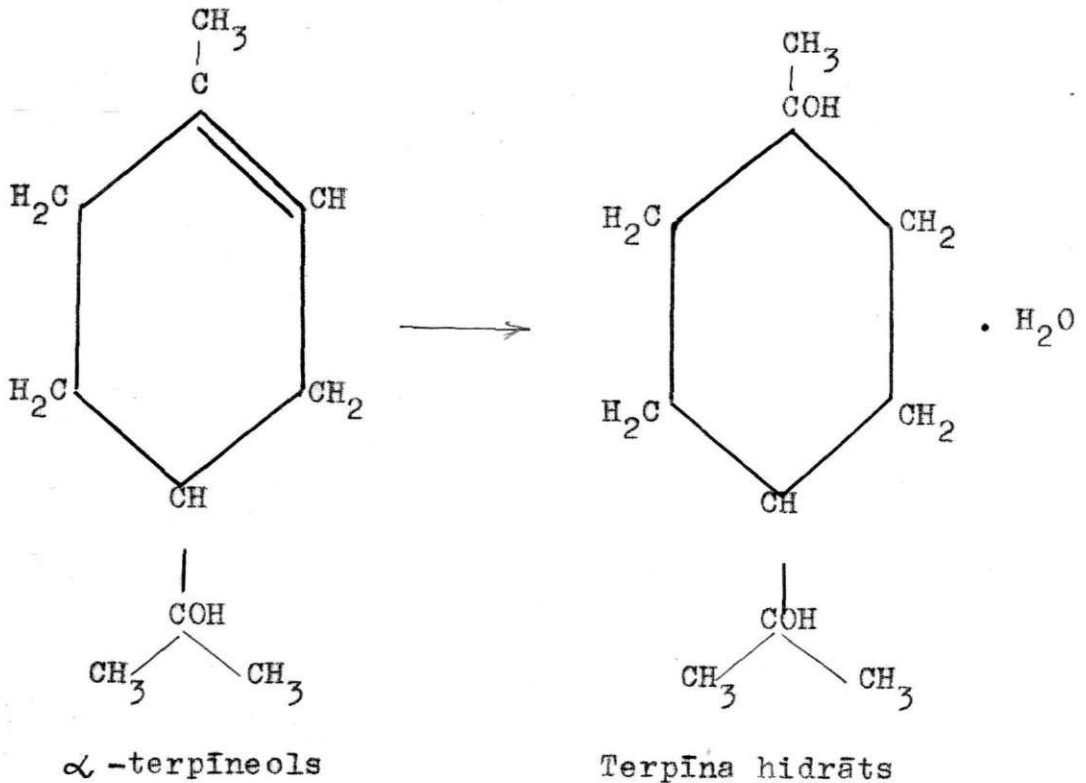
No katras frakcijas ņēmu 5 g eļļas un kratīju kratāmā mašīnā 3-5 dienas ar 250 g 5%-īgas sērskābes. Terpīneola klātienē rodas terpīnhidrāts, kas grūti šķīst ūdenī un izdalās no maisījuma kā kristalliskas nogulsnes.

Reakciju beidzot, terpīnhidrāta kristalizēšanos nevarēju novērot, tāpēc maisījumu neitrālizēju ar sōdas šķīdinājumu, nereaģējušo eļļu nodestillēju ar ūdens garaiņiem, atlikumu kolbā filtrēju, ietvaicēju un ļāvu kristalizēties. Redušos kristallus, kuŗu saturā ir arī natrija sulfāts, izvārīju vairākas reizes ar spirtu, nofiltrēju no natrija sulfāta, drusku ietvaicēju un noliku vēsā vietā kristalizēties.

Turot vairākas dienas vēsā vietā, no apstrādātajām frakcijām ar viršanas temperātūru 155-156° un 160-161° izdalījās kristalli, kas, pārkristalizēti no etiķa ēstera, kusa 114-116° temperātūrā. Šī kušanas temperātūra ir līdzīga terpīnhidrāta kušanas temperātūrai.

Ļaujot izkusušajai vielai stobriņā atdzist un pēc tam noteicot otrreiz kušanas temperātūru, tā bija 101-

102°, kas ir raksturīga terpīnhidrātam, jo tas izkusdams zaudē ūdeni un pārvēršas par terpīnu, kas kūst 102° temperatūrā.



Apstrādājot ar minēto metodi frakcijas, kuru viršanas temperatūra ir 168-169° un 174-180°, izolēt kristallisku terpīnhidrātu, kas varētu rasties no terpīneola, man neizdevās. Tāpēc mēģināju atdalīt trešējos alkoholus no pirmējiem un otrējiem ar D e n i n g e r a <sup>40)</sup> benzoilēšanas metodi.

Alkoholu maisījumu apstrādājot ar benzoilchlōrīdu,

ēsterificējās tikai pirmējie un otrējie alkoholi, radīdami ar ūdens garaiņiem grūti gaistošus ēsterus, bet trešējie alkoholi (terpīneols) nereaģēja.

Ja pārdestillē reakcijas maisījumu ar ūdens garaiņiem, destillātā pāriet nereaģējušie trešējie alkoholi.

Strādājot ar minēto metodi, ņēmu pa 20 g no 3 gadi autoksidētās terpentīneļļas frakcijām, kuŗu viršanas temperātūra bija 155-156°, 160-161°, 168-169° un 174-180°, šķīdināju 30 gramos piridīna, dzesējot pamazām pielēju 15 g benzoilchlōrīda un turēju vairākas stundas istabas temperātūrā.

Benzoilchlōrīda pārākumu sašķēlu, kratot ar ūdeni, un maisījumu paskābināju ar atšķaidītu sālsskābi, lai saistītu piridīnu.

Tad ekstrahēju visu ar ēteri, ētera izvilkumu skaloju vairākas reizes ar ūdeni un ēteri notvaicēju. Atlikumu pārdestillēju ar ūdens garaiņiem.

Kolbā atlikušo pirmējo un otrējo alkoholu ēsteru maisījumā mēģināju pierādīt borneolu un fenchilalkoholu (skat. tālāk).

Ar ūdens garaiņiem pārdestillētos trešējos alkoholus savācu un ieguvu 10-12 g no katras frakcijas.

No frakcijām ar viršanas temperātūru 168-169° un 174-180° iegūto eļļu kratīju 3-5 dienas ar 5%-īgu sērskābi, mēģinot izolēt no varbūtējā terpīneola radušos kristallisko terpīnhidrātu. Reakcijas produktu apstrādājot tālāk, kā iepriekš minēts, terpīneolu pierādīt

šais frakcijās man neizdevās.

Tātad terpīneola klātiņi esmu pierādījusi autoksidētā pinēna frakcijā un frakcijā ar viršanas temperatūru 160-161<sup>o</sup>, bet karēna frakcijā un frakcijā ar viršanas temperatūru no 174 līdz 180<sup>o</sup> tā klātiene netika konstatēta.

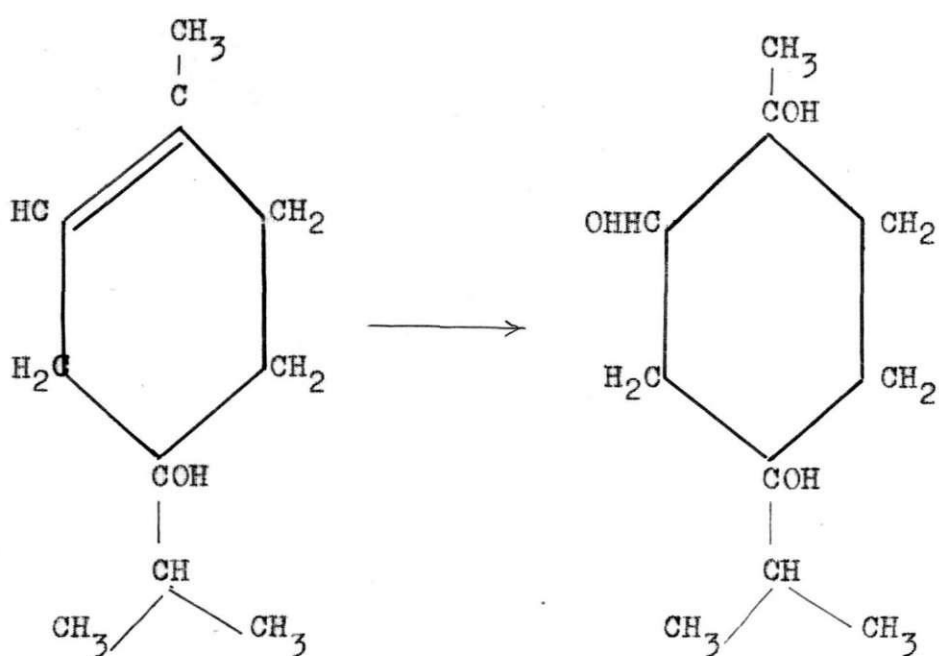
Ar minētajām metodēm koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās vairākkārt tika pierādīta terpīneola klātiene, izolējot kristallisku terpīnhidrātu ar kušanas temperatūru 115 - 116<sup>o</sup>.

Padomju Savienības zinātnieki K r e s t i n - s k i s un S o l o d k i s<sup>41,42,43</sup>) Krievijas koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās ir pierādījuši vēl trešējos alkoholus: terpīnenolu-4, felandrēnhidrātu un para-mentanolu-4.

Terpīnenols-4 ir no ogļūdeņraža terpīnēna atvasināts nepiesātināts alkohols ar viršanas temperatūru 209-212<sup>o</sup>. Tā smaka ir drusku līdzīga terpīneolam.

Oksidējot ar kalija permanganātu, tas dod mentāntriolu - kristallisku vielu ar kušanas temperatūru 116<sup>o</sup> (kristalizēta no chlōroforma).

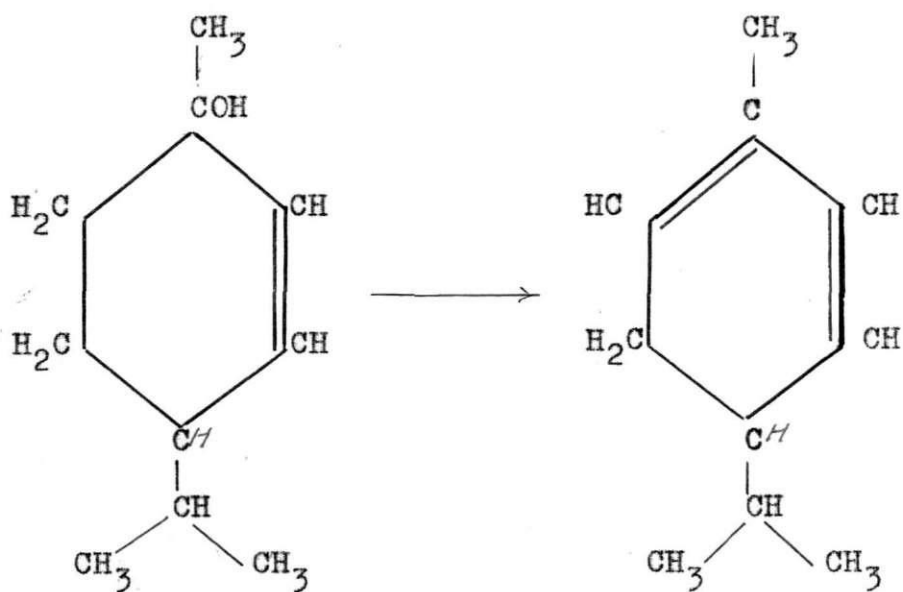
Kratot ar atšķaidītu sērskābi, tas pārvēršas par terpīnēnterpīnu ar kušanas punktu 137-138<sup>o</sup>.



Terpīnenols

Mentāntriols

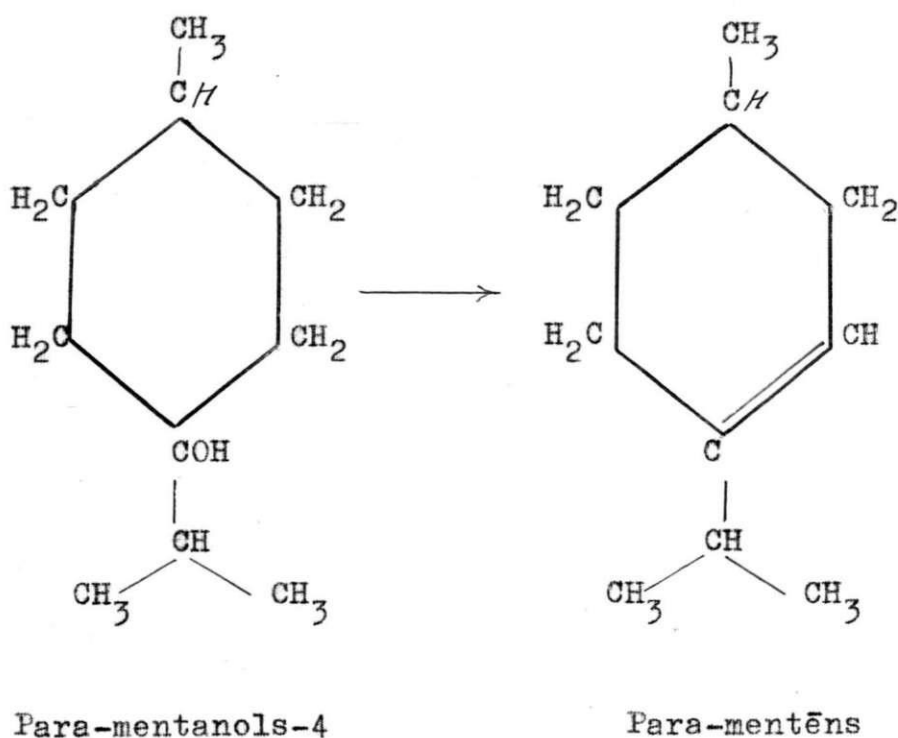
Nepiesātināts alkohols felandrēnhidrāts ir pierādīts, apstrādājot to ar Č u g a j e v a <sup>41)</sup> ksantogēnātmēti un izolējot attiecīgu ogļūdeņradi felandrēnu, kas dod nitrītu ar kušanas punktu 112-113°.



Felandrēnhidrāts

α-felandrēns

Para-mentanols-4 ir piesātināts trešējais alkohols, ko var pierādīt, to dehidrējot ar skābenskābi, lietojot B a i e r a (Bayer)<sup>41)</sup> metodi un pagatavojot iegūtā ogleņūdeņraža p-mentēna nitrōzochlōrīdu ar kušanas punktu 128°.



Lai pierādītu terpīnenolu, ņēmu 14 g no 3 gadi autoksidētās terpentīneļļas frakcijām ar viršanas temperātūru 155-156° un 168-169° un oksidēju ar 12 g kalija permanganāta, kas bija šķīdināti 30 g ūdens, pa oksidēšanas laiku uzturot temperātūru apmēram +5°. Pēc oksidēšanas šķīdinājumu piesātināju ar ogleņskābi, lai saistītu reakcijā radušos kalija hidroksīdu, un neoksidēto eļļu

notvaicēju ar ūdens garaiņiem. Atlikumu kolbā nofiltrēju no mangāna dioksida un filtrātu ar nepiesātināto savienojumu oksidācijas produktiem ekstrahēju ar ēteri. Ēteri notvaicēju, atlikumu šķīdināju spirtā, filtrēju un spirta izvilkumu notvaicēju uz ūdens vannas. Ieguvu nedaudz brūna nekristalliska atlikuma, kas, ielikts eksikatorā, nekristalizējās pat pēc 1 gada stāvēšanas. Šī reakcija tātad nedeva gaidītos mentāntriola kristalus, kas būtu radušies, oksidējot nepiesātināto trešējo alkoholu terpīnenolu-4.

Para-mentanolu-4 un felandrēnhidrātu mēģināju pierādīt minētajās frakcijās (155-156° un 168-169°), dehidratējot tās ar skābeņskābi pēc Baiera metodes.

Šim nolūkam ņēmu 7 g no katras minētās autoksidētās terpentīneļļas frakcijas un pamazām pielēju tās pie 75 ml koncentrēta (1+1) skābeņskābes ūdens šķīdinājuma, vienlaikus pārdestillējot visu ar ūdens garaiņiem. Destillēšanas ātrumu rēgulēju tā, lai pielietu eļļas tikpat daudz, cik tā pārdestillējas. Pārdestillēto eļļu nodalīju no ūdens, žāvēju ar bezūdens natrija sulfātu un pārdestillēju virs metalliskā natrija.

No ogļūdeņraža p-mentēna, kas reakcijā varēja būt radies, ar *E e š t e t a* (Ehestädt)<sup>44)</sup> metodi mēģināju pagatavot tā nitrōzochlōrīdu.

Ņēmu 1 g eļļas un piesātināju ar gāzi, ko iegūst, pilinot koncentrētu natrija nitrīta šķīdinājumu 32%-īgā sālskābē. Ēteri nodestillēju un reakcijas produktu at-

stāju vēsumā kristalizēties.

Pēc vairāku dienu stāvēšanas no reakcijas produkta gaidītie p-mentēna-3 nitrōzochlōrīda kristalli neizdalījās.

Ar šo reakciju trešējā alkohola p-mentanola-4 klātiēni 3 gadus autoksidētas sveķu terpentīneļļas pinēna un karēna frakcijās man konstatēt neizdevās.

Dehidrētajos eļļas paraugos mēģināju pierādīt arī ogļūdeņradi felandrēnu, kas varētu rasties no trešējā alkohola felandrēnhidrāta.

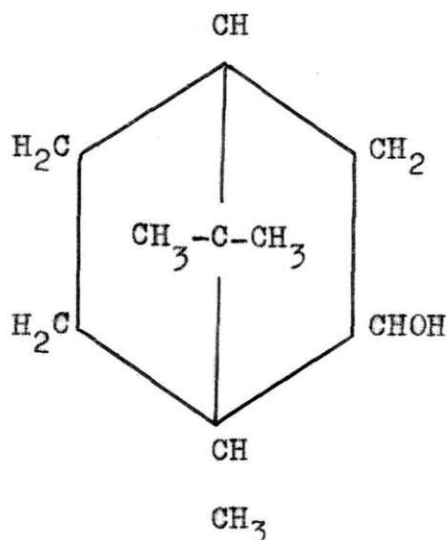
Ņēmu 1 g ar skābeņskābi dehidrētās eļļas, pielēju tai 2 ml petrolētera un 1 g natrija nitrīta, šķīdināta 1,6 g ūdens, un pamazām pielēju 1 ml ledusetiķskābes. Visu sakratīju un atstāju kristalizēties. Pēc vairāku dienu stāvēšanas felandrēna nitrīta kristalli neizdalījās. Tātad arī felandrēnhidrāta klātiēne ņemtajos terpentīneļļas paraugos netika konstatēta.

Vairākkārt ir mēģināts pierādīt minētos alkoholus arī Latvijas koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās, bet pozitīvus rezultātus iegūt nav izdevies.

### O t r ē j i e a l k o h o l i .

No otrējiem alkoholiem autoksidētās terpentīneļļas pinēna un karēna frakcijās mēģināju pierādīt borneolu un fenchilalkoholu.

Borneols ir otrējs biciklisks piesātināts terpēn-alkohols ar viršanas temperātūru  $212^{\circ}$  un kušanas temperātūru  $203-204^{\circ}$ . Kristalli ir spīdošu lapiņu vai plāksnīšu veidā ar kamparam līdzīgu smaku.



Borneols

Borneolu pārbaudīju 3 gadi autoksidētās terpentīneļļas frakcijās ar viršanas temperātūru  $155-156^{\circ}$  un  $168-169^{\circ}$ .

To darīju ar jau minēto benzoilēšanas metodi, ar kuru strādājot tika nodalīti trešējie alkoholi (skat. 60. lpp.).

Destillācijas kolbā atlikušie pirmējo un otrējo alkoholu ēsteri bija: 1) šķidra eļļa, kas peldēja ūdeņainajam slānim pa virsu, un 2) pacieta lipīga masa, kas nogulsnējās kolbas dibenā.

Cieto daļu no kolbas izņēmu un noskaloju ar ūdeni; ieguvu 7,2 g brūnas lipīgas masas ar patīkamu smaržu.

Šķidro daļu kolbā izkratīju ar ēteri, ētera izvilkumu nodalīju no ūdeņainā slāņa un žāvēju ar sausu natrija sulfātu. Ēteri notvaicēju un atlikumā ieguvu 5,3 g šķidrās eļļas, arī ar patīkamu smaržu.

Abus iegūtos ēsterus saziepēju katru atsevišķi 4 stundas ar spirta kalija sārmu, ņemot apmēram 3 reizes vairāk kalija hidroksida par teorētiski vajadzīgo daudzumu.

Tad saziepētos maisījumus pārdestillēju ar ūdens garaiņiem, nodestillēto eļļu savācu, izsālot ar natrija hlorīdu un izkratot ar ēteri. Ētera izvilkumus žāvēju ar bezūdens natrija sulfātu, filtrēju un ēteri notvaicēju.

No ēsteru šķidrās daļas ieguvu 1,6 g eļļaina šķidruma ar borneola smaku.

Turot šo šķidrumu temperatūrā, kas bija zemāka par  $0^{\circ}$ , izdalījās kristalliska viela, kuru mēģināju izolēt un žāvēt starp atdzesētām māla platēm. Šīs vielas tomēr bija par maz, lai noteiktu tai kušanas punktu, jo pa daļai tā izkusa un iesūcās māla platēs.

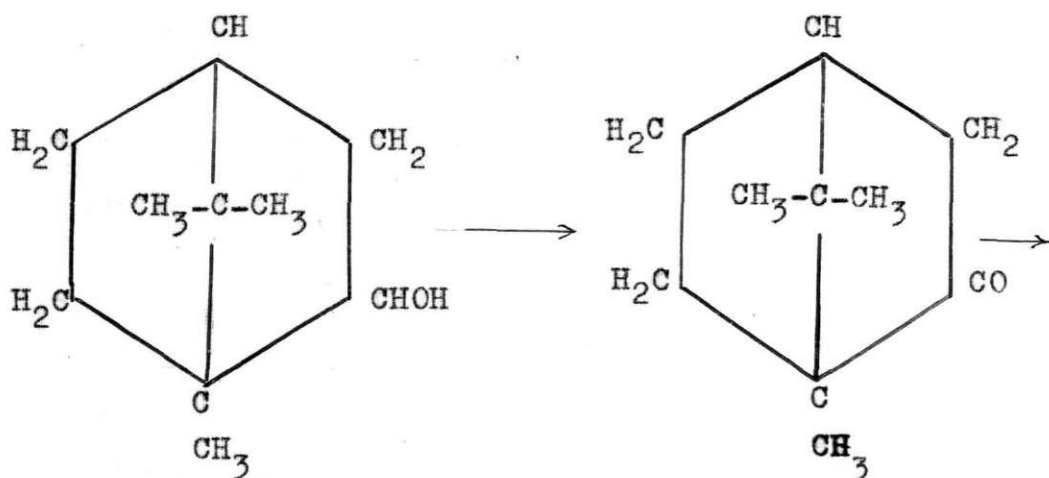
Tāpēc atlikušo šķidro eļļu oksidēju ar 1,6 g chrōmskābes, kas bija šķīdināta ledus etiķskābē, ar nolūku pārvērst iegūto borneolu ketonā kamparā, kas dod ūdenī nešķīstošu sēmikarbazonu ar noteiktu kušanas temperatūru.

Pēc oksidēšanas šķidrums neitrālizēju ar natrija karbonāta šķīdinājumu un pārtvaicēju ar ūdens garaiņiem.

Destillātā pārgāja nedaudz eļļas ar kampara smaku. Eļļu savācu, izvelkot ar ēteri; pēdējo nodalīju no ūdenainā slāņa un žāvēju ar sausu natrija sulfātu. Ēteri notvaicēju un ieguvi apmēram 0,5 g šķidra atlikuma.

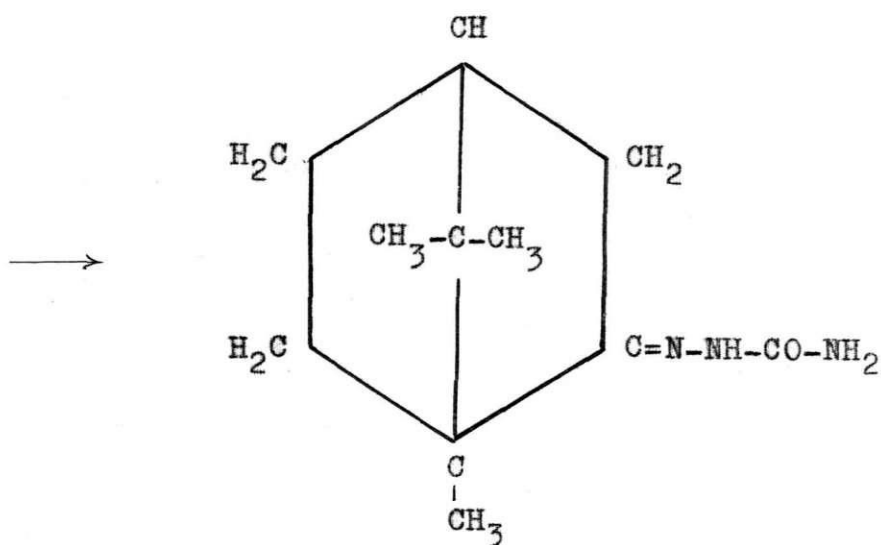
Šo atlikumu šķīdināju dažos pilienos spirta un kratīju kratāmajā mašīnā vairākas dienas ar maisījumu, kuŗa sastāvā bija 0,5 g sēmkarbazīda hidrochlōrīda, 0,5 g kalija acetāta un 1,5 g ūdens.

Pēc dažām dienām maisījumā bija radies nedaudz baltu kristallisku nogulšņu, kuŗas nofiltrēju, pārkristalizēju no metilalkohola un noteicu kušanas punktu. Tas bija 235-236°, kāds arī ir kampara sēmkarbazona kušanas punkts.



Borneols

Kampars



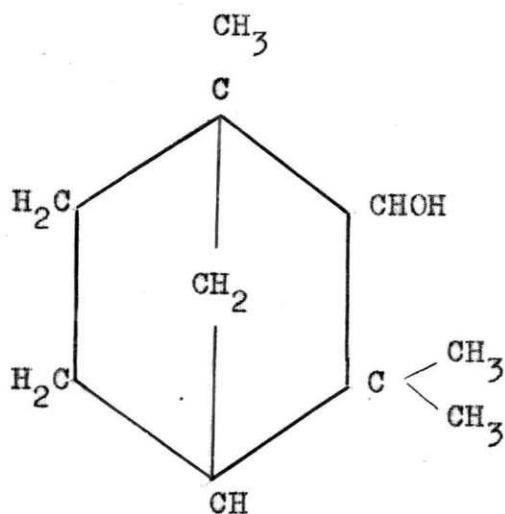
Kampara sēmikarbazons

Ar jau minēto papēmienu konstatēju borneola klātiēni 3 gadi autoksidētajā terpentīneļļas pinēna frakcijā (fr. 155 - 156°).

Rezultāti bija negatīvi, mēģinot pierādīt borneolu karēna frakcijā (fr. 168 - 169°).

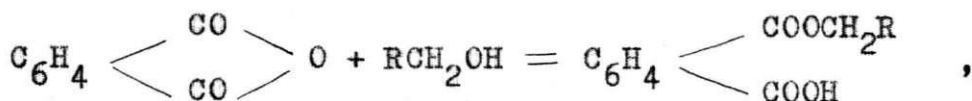
Borneola klātiēne tika pierādīta arī koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās.

Saziēpējot cieto lipīgo benzoilēsteru masu un apstrādājot, kā iepriekš minēts, no autoksidētās pinēna frakcijas ieguvu 1,2 g šķidrās eļļas, kurai bija sasūpējušu lapu smaka. Šī smaka ir raksturīga fenchilalkoholam. Mēģināju arī šo alkoholu tuvāk identificēt.



Fenchilalkohols

Ir zināms, ka augstākie pirmējie un otrējie alkoholi, ja tos apstrādā ar ftalskābes anhidridu, veido skābas ftalēsterīskābes pēc schēmas:



pie kam pirmējie alkoholi reaģē temperatūrā, kas ir zemāka par  $100^{\circ}$ , otrējie - temperatūrā, kas ir augstāka par  $120^{\circ}$ , bet trešējie alkoholi nereaģē.<sup>45)</sup>

Šie skābie ēsteri šķīst atšķaidītā sōdas šķīdinājumā, radot attiecīgā alkohola ftalēsterīskābes natrija sāļus.

Iegūtajos 1,2 gramos šķidrās eļļas mēģināju pierādīt fenchilalkoholu, sildot to ar 1,2 g ftalskābes

anhidrida 3 stundas eļļas vannā, 160° temperatūrā.

Atdzisušo masu šķīdināju eļļas šķīdumā, filtrēju un pēc tam neitrālīzēju ar sērskābi. Šķīdums drusku duļķojās, bet kristalliskas nogulsnes, kuņas būtu iespējams nofiltrēt un noteikt tām kušanas punktu, neizdalījās.

Līdzīgus rezultātus ieguvu, apstrādājot no karēna frakcijas iegūtos alkoholus.

Tātad ar šīm reakcijām noteikti fenchilalkohola klātieni autoksidētās pinēna un karēna frakcijās neesmu varējusi pierādīt, kam par iemeslu bija ļoti mazie alkoholu daudzumi, kuņas bija iespējams izolēt. Uz fenchilalkohola klātieni tomēr aizrāda izolēto alkoholu tipiskā smaka

Koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās tika pierādīta fenchilalkohola klātie, izolējot tā ftalēster-skābi, kuņas kušanas punkts ir 142°.

No iegūtiem rezultātiem redzams, ka autoksidētās sveķu terpentīneļļas sastāvdaļās ir konstatēti līdzīgi daudzumi kopējo alkoholu, un no tām ir izolēti un identificēti tie paši alkoholi, kādi ir konstatēti koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās.

## K e t o n i .

No literatūras datiem par pinēna un karēna oksidāciju redzam, ka šo terpēnu oksidācijas procesā bez vielām ar alkoholu un skābju raksturu ir konstatētas arī ketonu un aldehīdu vielas.

Lai pārlicinātos par ketonu klātieni terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācijas produktos, apstrādāju 1 mēnesi autoksidētās pinēna un karēna frakcijas ar sēmikarbazīda hidrochlōrīda un kalija acetāta šķīdinājumu.

Šim nolūkam ņēmu 10 gramus autoksidētas terpentīneļļas, šķīdināju tos dažos mililitros spirta un kratīju vairākas dienas ar maisījumu, kas bija pagatavots no 10 g sēmikarbazīda hidrochlōrīda un 10 g kalija acetāta, šķīdinātiem 30 g ūdens.

Pēc vairāku dienu kratīšanas maisījumā no autoksidētās frakcijas ar viršanas temperatūru  $155-156^{\circ}$  izdalījās nedaudz dzeltenu kristallisku nogulšņu.

Nereaģējušo eļļu nodestillēju ar ūdens garaiņiem, kolbā atlikušās nogulsnes nofiltrēju un pārkristalizēju no vāja spirta. Tās kusa  $245-247^{\circ}$  temperatūrā.

Literatūrā ketons, kas dod sēmikarbazonu ar līdzīgu kušanas punktu, nav atzīmēts.

No iegūtās kristalliskās vielas mēģināju reģenerēt ketonu, vārot to ar oksālskābes šķīdinājumu 3 - 4

stundas. Tad maisījumu pārdestillēju ar ūdens garaiņiem, destillātu izsālīju ar potašu un izkratīju ar ēteri. Ētera izvilkumu žāvēju ar bezūdens natrija sulfātu, filtrēju un ēteri notvaicēju. Atlikumā ieguvu dažus pilienus eļļaina šķidrums ar īpatnēju smaku.

Nereagējušās nogulsnes mēģināju sašķelt tālāk ar atšķaidītu sērskābi. Arī šai gadījumā, maisījumu pārdestillējot ar ūdens garaiņiem, ieguvu niecīgu daudzumu eļļas, ko tālāk apstrādāt nebija iespējams.

1 mēnesi autoksidētās karēna frakcijās (fr. 168 - 169°), kratot ar sēmikarbazīda šķīdinājumu, nogulsnes neradās.

Ar sēmikarbazīda šķīdinājumu, kā jau minēts, tika apstrādātas arī terpentīneļļas parauga pinēna un karēna frakcijas pēc 1 gada autoksidācijas.

Maisījumus kratot kratāmajā mašīnā vairākas dienas, nekādas nogulsnes neradās, bet turot tos, šad tad sakratot, apmēram 6 mēnešus, abos izdalījās kristalliskas iedzeltenas nogulsnes. Tās nofiltrēju, skaloju ar alkoholu, pārkristalizēju no metilalkohola un noteicu kušanas punktu.

No autoksidētās frakcijas ar viršanas temperatūru 155-156° ieguvu dzeltenīgu baltu vielu ar kušanas temperatūru 207-208°.

Šī kušanas temperatūra ir līdzīga nepiesātinātā ketona verbenona sēmikarbazona kušanas temperatūrai (208°), kurā arī B l ū m a n i s un C e i t š e l i s <sup>16)</sup>

pierādījuši pinēna autoksidācijas produktos.

No autoksidētās pinēna frakcijas izolēju arī sēmi-  
karbazonu ar kušanas punktu  $227-230^{\circ}$ . Šī kušanas tempe-  
rātūra ir aptuveni tāda pati kā vienbaziskās ketoskābes  
l-pinonskābes sēmi karbazonom ( $231^{\circ}$ ), ko izolējuši arī  
T i m a n i s un Z e m l e r s <sup>14)</sup>, oksidēdami pinēnu  
ar kalija permanganātu.

No karēna frakcijas (fr.168-169<sup>o</sup>) izolēju kristal-  
lisku sēmi karbazonu ar kušanas temperatūru  $210-211^{\circ}$ .

Sēmi karbazonu ar līdzīgu kušanas punktu no Pinus  
longifolia terpentīneļļas  $\beta$ -karēna frakcijas ir izolē-  
jusi arī Ž o f r e (M.Joffre)<sup>25)</sup> un pierādījusi tam  
ciklisku struktūru (skat.vispārīgajā daļā).

Apstrādājot, kā iepriekš minēts, ar sēmi karbazīda  
šķīdinājumu koka terpentīneļļas augstākās frakcijas  
(fr.210-215<sup>o</sup>, 218-220<sup>o</sup> un 220-230<sup>o</sup>), līdzīgā kārtā tika  
izolēti sēmi karbazoni ar kušanas temperatūru  $207-208^{\circ}$ ,  
 $227-230^{\circ}$  un  $210-211^{\circ}$ .

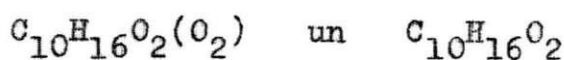
No šiem rezultātiem redzam, ka pārbaudītās terpen-  
tīneļļas autoksidācijas produktos ir konstatējamas tādas  
pašas ketonu vielas, kādas var pierādīt terpentīneļļas  
augstākajās frakcijās.

Iegūtiem rezultātiem par stabilo skabekļaino vielu  
sastāvu autoksidētās sveķu terpentīneļļas sastāvdaļās  
salīdzinoši ar koka terpentīneļļas augstāko frakciju sa-  
stāvu ir nozīme no teoretiskā viedokļa, jo pierādot tā-  
dus pašus savienojumus autoksidētās terpentīneļļas sa-

stāvdaļās, kā koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās, tiek apstiprināta ideja par terpentīneļļas augstāko frakciju veidošanos no zemāk verdošiem terpēniem (pinēna un karēniem) autoksidācijas procesā.

A u t o k s i d ē t a s t e r p e n t ī n -  
e ļ ļ a s b i o l o ģ i s k ā i e d a r -  
b ī b a .

Terpentīneļļas sastāvdaļu peroksidiem E n g l e r ' s <sup>2)</sup>  
dod bruto formulas

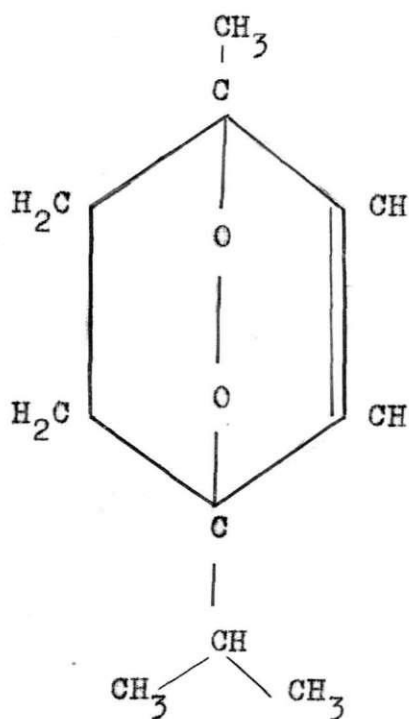


Kā redzējām, terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācija ir plaši pētīta, bet šai procesā radušos starpproduktu - peroksīdu struktūra nav vēl pilnīgi noskaidrota.

Šai darba posmā mēģināju salīdzināt terpentīneļļas peroksīdu bioloģisko iedarbību ar askaridola bioloģisko iedarbību uz sliekām, jo literātūrā ir minēts, ka „ozonizētu” terpentīneļļu dažās zemēs lieto kā līdzekli pret tārpiem.

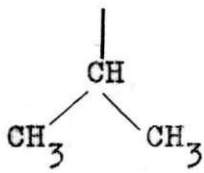
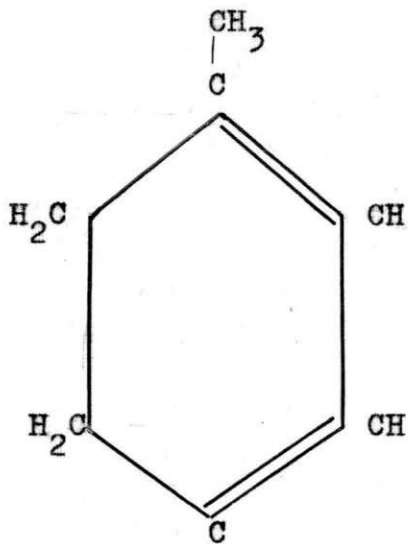
Šādā veidā mēģināju iegūt norādījumus par terpentīneļļas sastāvdaļu peroksīdu struktūras līdzību ar dabisko peroksīdu askaridolu.

Pazīstamajam prettārpu līdzeklim askaridolam, kas atrodas chenopodiju (*Chenopodium ambrosioides* L.) sēklu ēteriskajā eļļā, V a l l a c h s (Wallach) <sup>46)</sup> dod bruto formulu  $C_{10}H_{16}O_2$  un šādu struktūrformulu:

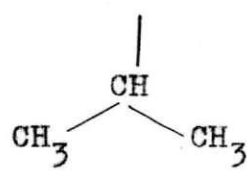
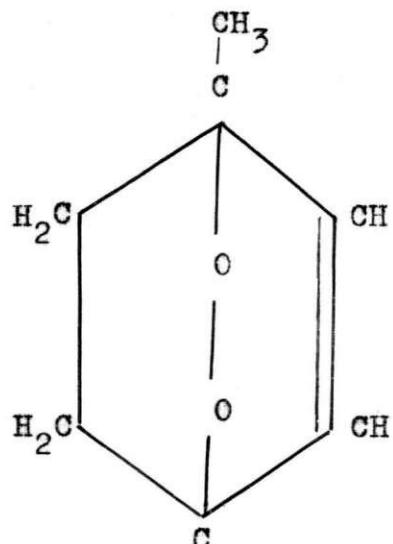


Autors ir konstatējis, ka, hidrējot askaridolu katalizatora klātienē, tas pievieno 2 molekulas ūdeņraža un rada 1,4-terpīnu.

K. B o d e n d o r f s <sup>47)</sup> uzskata askaridolu par  $\alpha$ -terpinēna peroksīdu. Viņš pierāda, ka  $\alpha$ -terpinēns autoksidējoties pievieno vienu molekulu skābekļa un rada askaridolu ar Vallacha struktūrformulu I. Blakus peroksīdam ar askaridola formulu I autors atzīst par iespējamu vēl II un III tipa savienojumu veidošanos.

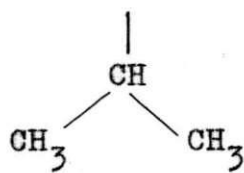
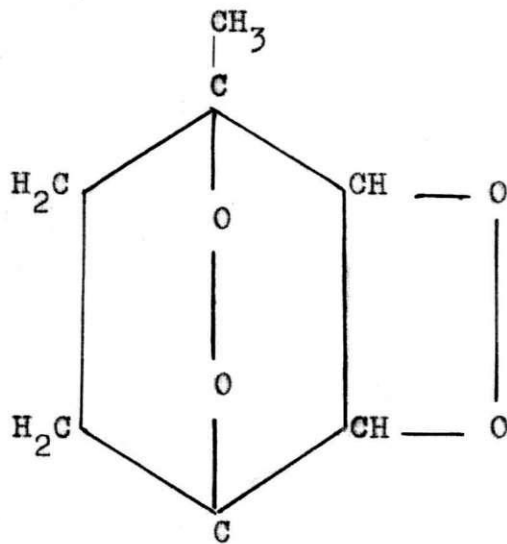


$\alpha$ -terpinēns

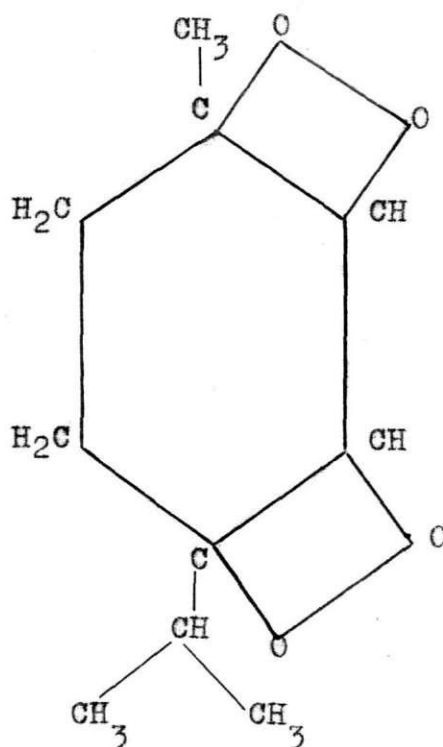


Askaridols

I



II



III

Preparātu izvērtēšana ar sliekām tika izdarīta ar Ed. R e n č a pārveidoto Š t r a u b a<sup>48)</sup> metodi.

Traukos, kas bija sagrupēti pa 4, katrā tika ielieti 100 ml ūdens un ieliktas 3 sliekas.

No pārbaudāmajām vielām tika pagatavotas emulsijas, ņemot 1 g eļļas, 1 g arābu gumijas un 2 g ūdens. Emulsijas tika atšķaidītas ar ūdeni līdz 20 ml.

Ar graduētu 1 ml pipeti katram traukam tika piepilināta emulsija, ņemot ikvienai nākamajai grupai emulsijas vairāk.

Mēģināts tika tik ilgi, kamēr bija atrasta augstākā koncentrācija, kurā visas sliekas paliek dzīvas, un zemākā, kurā visas sliekas nobeidzas.

Rezultāti tika pārbaudīti pēc 10 stundām, kairinot sliekas ar elektrības strāvu ar spriegumu 0,5 V. Par beigtām tika uzskatītas sliekas, kas uz elektrības strāvu vairs nemaz nereaģēja.

Kontrolmēģinājumiem sliekas tika turētas ūdenī.

Vidējā nāvīgā deva tika aprēķināta ar K e r b e r a (G. Kärber)<sup>49)</sup> formulu

$$(aM) = D_m + \frac{S(z.d)}{m}$$

(aM) = aritmētiskais vidējais skaitlis

D<sub>m</sub> = augstākā deva, no kuņas nenobeidzas neviena slieka

z = puse no to slieku skaita, kuņas nereaģēja uz divām viena otrai sekojošām devām

d = devu difference

m = katras grupas slieku skaits

S = summa (z d summa)

Ar minēto metodi bioloģiski pārbaudīju:

- 1) autoksidētu terpentīneļļu ar 0,40 mg aktīva skābekļa 1 mililitrā vielas,
- 2) autoksidētu terpentīneļļu ar 1,24 mg aktīva skābekļa 1 mililitrā vielas,
- 3) tīru askaridolu (no chenopodiju eļļas iegūtu askaridola frakciju).

Salīdzinājumā pārbaudīju arī

- 4) neoksidētas terpentīneļļas un
- 5) terpentīneļļas augstāko frakciju (smagās eļļas) prettārpu iedarbību.

Rezultāti sakārtoti turpmākajās tabulās.

Autoksidēta terpentīneļļa ar 0,400 mg aktīva skābekļa 1 mililitrā vielas

Devas ml	0,3	0,6	0,9	1,2
beigtās	0	3	4	6
dzīvas	6	3	2	0
z	4,5	2,5	1	
zd	1,35	0,75	0,3	

$$S(zd) = 2,4$$

$$aM = 0,3 + \frac{2,4}{6} = 0,3 + 0,4 = 0,7 \text{ (ml)}$$

0,7 ml 20%-īga atšķaidījuma atbilst 0,14 g vielas (vidējā mazākā nāvīgā deva).

Autoksidēta terpentīneļļa ar 1,24 mg aktīva  
skābekļa 1 mililitrā vielas  
20% emulsija

Devas ml	0,3	0,6	0,9	1,2
beigtas	0	5	6	6
dzīvas	6	1	0	0
z		3,5	0,5	
zd		1,05	0,15	

$$S(zd) = 1,2$$

$$aM = 0,3 + \frac{1,2}{6} = 0,3 + 0,2 = 0,5 \text{ (ml)}$$

0,5 ml atšķaidījuma = 0,1 g vielas (vidējā mazākā  
nāvīgā deva).

Tīrs askaridols (no chenopodiju eļļas  
iegūta askaridola frakcija)  
20% emulsija

Devas ml	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
beigtas	0	1	1	3	4	6	8	12
dzīvas	12	11	11	9	8	6	4	0
z	11,5	11	10	8,5	7	5	2	
zd	0,575	0,55	0,5	0,425	0,35	0,25	0,1	

$$S(zd) = 2,75$$

$$aM = 0,05 + \frac{2,75}{12} = 0,05 + 0,229 = 0,279 \text{ (ml)}$$

0,279 ml atšķaidījuma = 0,0558 g vielas (vidējā  
mazākā nāvīgā deva).

Neoksidēta terpentīneļļa

20 % emulsija

Devas ml	0,5	1,0	1,5	2,0
beigtas	0	3	5	6
dzīvas	6	3	1	0
z	4,5	2	0,5	
zd	2,25	1	0,25	

$$S (zd) = 3,5$$

$$aM = 0,5 + \frac{3,5}{6} = 0,5 + 0,6 \approx 1,1 \text{ (ml)}$$

1,1 ml atšķaidījuma = 0,22 g vielas (vidējā mazākā nāvīgā deva).

Smagā eļļa

20 % emulsija

Devas ml	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
beigtas	0	1	4	6	6
dzīvas	6	5	2	0	0
z	5,5	3,5	1,0		
zd	1,65	1,05	0,3		

$$S (zd) = 3,0$$

$$aM = 0,3 + \frac{3,0}{6} = 0,3 + 0,5 = 0,8 \text{ (ml)}$$

0,8 ml atšķaidījuma = 0,16 g vielas (vidējā mazākā nāvīgā deva).

No mēģinājumu rezultātiem redzams, ka askaridola bioloģiskā aktivitāte ir lielāka par pārbaudīto terpēnu peroksīdu bioloģisko aktivitāti, pie kam visvājākā iedarbība uz tārpiem ir neoksidētai terpentīneļļai; par to nedaudz stiprāka - smagajai eļļai.

Autoksidētas terpentīneļļas paraugi darbojas stiprāki par neoksidētājiem, pie kam lielāka bioloģiskā aktivitāte piemīt paraugiem ar augstāku aktīvā skābekļa saturu.

Šiem rezultātiem ir praktiska nozīme lietojot terpēnu peroksīdus, kā arī neoksidētu terpentīneļļu dziedniecībā kā prettārpu līdzekļus.

K o p s a v i l k u m s .

Terpentīneļļas sastāvdaļās, ja tām ļauj autoksidēties vaļējos traukos istabas temperatūrā izklaidētā gaismā, pirmajā autoksidācijas periodā (no 1 līdz 6 mēnešiem) var konstatēt aktīvā skābekļa pakāpenisku pieaugšanu, pie kam visās sastāvdaļās ir apmēram vienādi labilā veidā saistītā skābekļa daudzumi.

Norisot autoksidācijai minētajos apstākļos, sākot apmēram ar 1 gadu, visās sastāvdaļās bija novērojama pakāpeniska aktīvā skābekļa daudzuma samazināšanās.

Aktīvā skābekļa daudzumu samazināšanās pinēna frakcijās noris straujāk nekā karēna frakcijās.

Frakcijas ar viršanas temperatūru no 160 līdz 165<sup>o</sup> izturas līdzīgi pinēna frakcijām, kas norāda uz šo sīla priedes terpentīneļļās vēl neizpētīto sastāvdaļu līdzību ar pinēnu.

Terpentīneļļas sastāvdaļu autoksidācijas procesā labilā veidā saistītais skābekklis jau pirmajā autoksidācijas periodā oksidē iekšēji terpēnu molekulas, radīdams stabilās skābekļainās vielas, uz ko norāda šo sastāvdaļu fizikālo īpašību, kā, piem., īpatnējā svara, refrakcijas koeficienta un polārizētas gaismas griešanas leņķa pārmaiņas, kā arī skābju, ēsteru un alkoholu rašanās.

Brīvo skābju saturs pirmajā autoksidācijas periodā (no 1 līdz 6 mēnešiem) visās terpentīneļļas sastāvdaļās pakāpeniski palielinās, pie kam visās sastāvdaļās tas ir apmēram vienāds.

Pagarinot autoksidācijas laiku, pinēna frakcijās rodas daudz vairāk skābju nekā karēna frakcijās un frakcijās ar viršanas temperatūru no 174 līdz 180°

Tāpat pirmajā autoksidācijas periodā visās sastāvdaļās rodas diezgan lieli alkoholu daudzumi, pie kam ir norādījumi uz vairākvērtīgu terpēnalkoholu klātni.

Tālākajā autoksidācijas gaitā (līdz 3 gadiem) terpentīneļļas sastāvdaļās tika konstatēts no 76,5 līdz 92,8 % kopīgo alkoholu.

No kopīgo alkoholu satura pinēna frakcijā ir konstatēts 30,5 % pirmējo un otrējo alkoholu un 45,9 % trešējo alkoholu, bet karēna frakcijās - 23,8 - 26,2 % pirmējo un otrējo alkoholu un 57,7 % līdz 69,0 % trešējo alkoholu.

Koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās ir konstatēts no 47,3 līdz 86,9 % kopīgo alkoholu; no tiem 5,6 - 12,8 % pirmējo un otrējo un 41,7 - 79,8 % trešējo alkoholu.

Autoksidētās pinēna frakcijās vienlaikus tika konstatēta trešējā alkohola terpīneola un otrējā alkohola borneola klātni, no kā redzams, ka autoksidācijas procesā pinēna molekulā notiek četrstūrainā gredzena

šķelšanās, rodoties limonēna tipa savienojumiem un ta-  
nī pašā laikā notiekot arī pinēna molekulas pārgrupei  
kamfāna tipa savienojumos.

Mēģinot no autoksidētās pinēna frakcijas izolēt  
vielas ar ketonu raksturu, ir iegūti norādījumi par  
verbenona un pinonskābes klātni.

No autoksidētās karēna frakcijas tika izolēts  
ketons, kas dod sēmikarbazonu ar kušanas temperātūru  
210 - 211°.

Koka terpentīneļļas augstākajās frakcijās ir  
konstatēta terpīneola, borneola un fenchilalkohola  
klātiene, kā arī izolēti ketoni, kušu sēmikarbazonu  
kušanas temperatūra bija 207° - 208°, 210° - 211°  
un 230° - 231°.

No minētajiem rezultātiem redzams, ka sveķu  
terpentīneļļas sastāvdaļās autoksidācijas procesā ir  
radušies vairāk pirmējo un otrējo alkoholu, bet ma-  
zāk trešējo alkoholu nekā koka terpentīneļļas augstā-  
kajās frakcijās.

Kvalitatīvi autoksidētās terpentīneļļas sastāv-  
daļās ir pierādītas tādas pašas spirtu un ketonu vie-  
las, kādas ir izolētas no koka terpentīneļļas augstā-  
kajām frakcijām.

Pārbaudot bioloģiski terpentīneļļas sastāvdaļu  
peroksīdu iedarbību uz tārpiem salīdzinājumā ar da-

bisko nepiesātināto peroksīdu askarīdolu, izrādījās, ka askarīdola iedarbība ir daudz stiprāka par terpēnu peroksīdu prettārpu iedarbību, pie kam terpēnu peroksīdi ar lielāku aktīvā skābekļa saturu darbojas stiprāk nekā peroksīdi ar zemāku aktīvā skābekļa saturu.

L i t e r a t ū r a .

1. J.Thiele - Liebigs Annalen 306,87 (1899).
2. C.Engler und Weissberg - Kritische Studien ueber die vorgehende der Autoxydation. 1906.
3. I.U.Nef - Liebigs Annalen 298, 209 (1897).
4. Schoenbein - Verhandl.der Naturf.Gesellschaft Basel I 501.
5. Berthelot M.- Annales de Chimie et de Physique (3) 58,445 (1880).
6. Радунович - Журнал русск.физико-хим.общ.5, 347 (1875)
7. T.Kingzet.- Journ.chem.Soc.(2) 12, 511 (1874)
8. L o e w - Zeitschrift fuer Chemie (2) 6, 609.
9. C.Engler und J.Weissberg - Berichte der Deutsch.Chem.Ges. 31, 3046 (1897); 33.
10. M.Berthelot - Jahresber.der Chemie 12, 58 (1859).
11. Semmler - Die Aetherischen Oele II, 1906.
12. A.Sobrero - Liebigs Annalen 80, 106 (1851).
13. Н.Прилежаев и Вершук - Журн.русск.физико-хим.общ.61,445 (1929)
- 13<sup>a</sup> С.Наметкин - Журн.русск.физико-хим.общ.55, 521 (1924); 57,75 (1925)
14. F.Tiemann u.Semmler - Berichte der deutsch.chem.Ges.28, 1344 (1895)
15. A.Baeyer - Berichte der deutsch.chem.Ges.29,22 (1896).
16. A.Blumann u.C.Zeitschel - Berichte der deutsch.chem.Ges. 46,1178 (1913); 47,23 (1914); 54,887 (1921).
17. M.Kerschbaum - Berichte der deutsch.chem.Ges.33, 889 (1900)
18. H.Schiff - Chemiker Zeitung 20, 361 (1896).
19. G.Dupont et J.Grouzet - Bull.de l'Institut du Fin.1929, Nr.58.
20. I.L.Simonsen - Journ.of the chem.Soc.107, 570 (1920).
21. Б.Арбузов и Б.Михайлов - Журнал русск.физико-хим.общ.62, 607 (1930)
22. F.Semmler u.H.Schiller - Berichte der deutsch.chem.Ges.60, 1591 (1927)
23. M.Doeuvre - These Lion, 1928
24. G.Brus - These Toulouse, 1929.
25. M.Joffre - Bull.de l'Institut du Fin, 1931, Nr.16
26. G.Dupont et M. Joffre Bull.de l'Institut du Fin,1932. Nr.30.
27. Г.В.Пигулевский и А.Г.Рискальчук - Журн.общей химии 15, 678 (1945).

28. В.Крестинский и Ещенко - Журн.прикладной химии 7, 335  
(1934)
29. В.Арбузов - Журнал русск.физико-хим.общ.3, 78 (1932).
30. В.Крестинский и Башенова-Козловская - Журн.прикладной  
химии 3, 685 (1930)
31. Ф.Солодкий и Н.Платунов - Журн.прикладной химии 12, 1829<sup>1529</sup>  
(1939)
- 31<sup>a</sup> J.Maizīte - U.R.Zinātniskie raksti, Ķīm.fak.ser.I, 68 - 93.
32. E.Dārziņš - Ann.de l'Institut Pasteur, 61, 172 (1938)
33. С.Д.Балаховский - Рефераты научно-исследоват.работ Акад.  
Наук СССР 1944, 63.
34. С.Д.Балаховский - Клиническая медицина, 1946, 23.
35. W.Dehio - Zeitschr.fuer Anal.Chemie, 125, 76 (1942).
36. I.L.Simonsen - Journ.of the chem.Soc.127, 2494 (1925).
37. L.S.Glichitsch-Bull.Soc.chem.IV, 33, 1284 (1923).
38. J.L.Simonsen - The terpenes I, 1931, 230
39. F.Tiemann u.Schmidt - Berichte der deutsch.chem.Ges.28,  
1781 (1895).
40. Gildemeister und Hoffmann - Die Aetherischen Oele I, 1928,  
460.
41. В.Крестинский и Ф.Солодкий - Журн.прикладной химии 6, 509  
(1933)
42. В.Крестинский и Ф.Солодкий - Журнал прикладной химии 3,  
691 (1930)
43. В.Крестинский и Ф.Солодкий - Журн.прикладной химии 2, 337  
(1929)
44. Gildemeister und Hoffmann - Die Aetherischen Oele I, 1928,  
350.
45. Houben-Weyl - Die Methoden der organ.Chemie III, 1923, 17.
46. Wallach O. - Liebigs Annalen, 392, 59 (1912).
47. K.Bodendorf - Archiv der Pharmazie, 271, 1 (1933).
48. Straub - Naunyn-Schmiedebergs Archiv, 135, 320 (1928).
49. G.Kaerber - Naunyn-Schmiedebergs Archiv, 162, 480 (1931).