

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium
der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi.

Von Julius Tröger und Alfred Beutin.

(Eingegangen den 9. VIII. 1904.)

Ueber Fichtennadelöle liegen bereits eingehende Untersuchungen in der Literatur von J. Bertram und H. Walbaum¹⁾ vor, die uns zeigen, daß in fast allen diesen Oelen Bornylacetat neben verschiedenen Terpenen von den Formeln $C_{10}H_{16}$ bzw. $C_{15}H_{24}$ vorkommt, und daß genannter Ester den eigentlichen Träger des Tannenduftes darstellt. In der zitierten Abhandlung findet sich auch eine Prüfung des deutschen Kiefernadelöles (*Pinus silvestris* L.) verzeichnet, und zwar benutzten die genannten Autoren zu dieser Untersuchung das ätherische Oel, das aus einem größeren Quantum frisch gepflückter Kiefernadeln im Dezember destilliert worden war. Die Untersuchung dieses Oeles ergab Rechts-Pinen, Rechts-Silvestren, Kadinen und einen Essigsäure-ester, wahrscheinlich Bornylacetat (3,5%). Das Oel, dessen Untersuchung wir nachstehend beschreiben, stammte, wie das gleichfalls von uns untersuchte Oleum Pini Strobi von Herrn Apothekenbesitzer Dr. Weppen in Blankenburg a. H. Die Oele waren aus den im Frühjahr gesammelten jungen Trieben destilliert und seinerzeit dem Vorstände des pharmazeutisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. H. Beckurts von Herrn Dr. Weppen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle Herrn Dr. Weppen unseren verbindlichsten Dank uns auszusprechen erlauben. Es war nun von Interesse, ob dieses uns zur Prüfung vorliegende, aus jungen Trieben destillierte Oel wohl dieselben Bestandteile enthielte wie das seinerzeit von Bertram und Walbaum untersuchte Produkt, das aus Nadeln, die in einer späteren Jahreszeit gesammelt waren, durch Destillation gewonnen war. Unsere Untersuchung, die nebenbei gesagt, sehr viel Schwierigkeiten bot, ließ uns mit Sicherheit in beiden Oelen nur das Pinen sowie einen Ester und freien Alkohol erkennen. Silvestren konnten wir nicht nachweisen, ob Kadinen in den hochsiedenden Anteilen der Oele enthalten ist, vermögen wir nicht anzugeben, da wir in dem stark sauerstoffhaltigen Oele kein HCl-Additionsprodukt erhielten, und eine Trennung der hochsiedenden

¹⁾ Arch. Pharm. 231, 290—305.

Fractionen infolge sehr starker Verharzung dieser Anteile sich nicht ausführen ließ. Auch über die Natur des freien und gebundenen Alkohols vermögen wir keine sicheren Angaben zu machen. Es scheint der freie Alkohol ein dickliches Oel zu sein und muß Borneol, wenn es wirklich in diesen Oelen anwesend ist, sehr schwierig nachzuweisen sein, da wir wenigstens mit Methoden, die uns bei anderen Oelen leicht den Nachweis von Borneol gestatteten, nicht zum gewünschten Ziele gelangten. Wenn wir trotz alledem diese noch un-abgeschlossenen Versuche hier mitteilen, so geschieht es lediglich, weil vorläufig unser Materialvorrat durch die große Anzahl von negativ verlaufenen Versuchen zu Ende ging, und uns vor der Hand weiteres Material nicht zur Verfügung steht. Doch hoffen wir im nächsten Jahre die Untersuchung wieder aufnehmen zu können, um dann an Oelen, die zu verschiedenen Jahreszeiten bereitet sind, die von uns begonnene Prüfung fortzusetzen. Vielleicht läßt sich dann an solchen zu verschiedenen Zeiten bereiteten Oelen die Bildung und das Vorkommen der von Bertram und Walbaum aufgefundenen Terpene schrittweise verfolgen.

Deutsches Klefernadelöl (*Oleum Pini silvestris*)

(aus jungen Frühjahrstrieben bereitet).

Das von uns untersuchte Oel ist fast farblos, ist weder dick- noch dünnflüssig und besitzt das spezifische Gewicht 0,871 bei 20°. Versuche, das Oel fraktioniert zu destillieren, führten nicht zum Ziele, sie mögen daher hier nicht näher beschrieben sein. Einheitliche Fractionen ließen sich hierbei nicht gewinnen, selbst wenn die fraktionierte Destillation wiederholt und unter Zuhilfenahme von metallischem Natrium ausgeführt wurde. Doch ließen solche Versuche an dem öfteren Trübwerden der Destillate erkennen, daß ein Alkohol in dem Oel zugegen sein muß, der beim Erhitzen Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, und der zum Teil mit den Terpenen übergeht. Fractionen, die mit getrockneten Oelen über Natrium destilliert waren, wurden beispielsweise erhalten. I. Fraction, Sdp. 156—159°, $d_{16} = 0,861$, $n_D = 1,46812$ bei 20°. Drehungsvermögen im 200 mm-Rohr + 13,5°. II. Fraction, Sdp. 159—165°, $d_{16} = 0,8613$, $n_D = 1,4694$ bei 20°. III. Fraction, Sdp. 165—175°, $d_{16} = 0,8705$.

Bei einem anderen Versuche hatten wir das Rohöl mit einer konzentrierten Lösung von salicylsaurem Natrium (1:1) geschüttelt und den von der Salzlösung nicht aufgenommenen Anteil des Oeles nach dem Waschen und Trocknen fraktioniert destilliert. Wir erhielten hierbei folgende Fractionen, I. Sdp. 156—163° und Sdp. 163—165°.

Die erwähnte Behandlung mit der konzentrierten Natriumsalicylatlösung sollte eine Trennung der sauerstoffhaltigen Bestandteile des Oeles von den Terpenen bezwecken. Von M. Duyk¹⁾ liegt nämlich eine Arbeit vor, in der gezeigt wird, daß in gewissen ätherischen Oelen die sauerstoffhaltigen Bestandteile der flüchtigen Oele leicht von mäßiger Natriumsalicylatlösung aufgenommen werden. Wir hofften so aus dem Rohöl die sauerstoffhaltigen Bestandteile entfernen zu können und so zu einem Oele zu gelangen, das in der Hauptsache nur aus Terpenen hätte bestehen müssen. Die Methode bewährte sich im gegebenen Falle nicht, da nur relativ geringe Mengen der sauerstoffhaltigen Bestandteile von salicylsaurem Natrium aufgenommen wurden. Von den beiden obengenannten Fraktionen wurde die zweite (163—165°) nochmals fraktioniert destilliert, wobei die Fraktionen 156—159° und 159—165° resultierten. Um nun die Frage nach dem Vorhandensein von Silvestren, dessen Nachweis uns weder im Rohöl noch in den einzelnen Fraktionen mit Hilfe der bekannten Reaktion (Einwirkung von konzentriertem H_2SO_4 auf das in Essigsäureanhydrid gelöste Oel) gelingen wollte, zu entscheiden, haben wir die Fraktionen 156—163°, 156—159° und 159—165° in der üblichen Weise mit Nitrosylchlorid behandelt und die gut krystallisierenden Nitrosochloride mit Benzylamin in die entsprechenden Nitrolamine verwandelt. Die entsprechenden Nitrosylchloride hatten Schmelzpunkte, die etwas höher lagen als diejenigen des Pinennitrosochlorids, es hätte daher wohl auch Silvestrennitrosochlorid beigemischt sein können. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nicht, da die aus den Nitrosochloriden durch Einwirkung von Benzylamin erhaltenen Nitrolbenzylamine nach ihrem Schmelzpunkte für das Nitrolamin des Pinens sprachen. Das Pinennitrosochlorid²⁾ schmilzt bei 103°, das zugehörige Nitrolamin bei 122—123°, das Silvestrennitrosochlorid schmilzt bei 106—107°, die daraus mit Benzylamin gewonnene Nitrolaminbase schmilzt bei 71—72°. Wir fanden bei den Fraktionen folgende Schmelzpunkte für die Nitrosochloride bzw. Nitrolamine:

	Nitrosochlorid	Nitrolamin
Fraktion 156—163°	Schmp. 107°	Schmp. 122°
„ 156—159°	„ 109°	„ 122°
„ 159—165°	„ 108°	„ 122°.

Die Nitrosochloride waren allerdings nicht durch Umkrystallisieren gereinigt, daher erklären sich vielleicht ihre etwas anders gefundenen

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 390, u. Pharm. Zentrh. 1900, 126.

²⁾ Nach Angaben von W. A. Tilden (Proc. Chem. Soc. 20, 122) soll der Schmp. bei 115° liegen.

Schmelzpunkte. Die Nitrolamine zeigen aber sehr deutlich, daß Silvestren nicht zugegen sein kann, da wir sonst nicht so scharf den Schmelzpunkt des Pinennitrolamins erhalten haben würden. Für das Nichtvorhandensein des Silvestrens spricht aber nicht bloß der bei den einzelnen Fraktionen erhaltene Schmp. 122° , sondern auch das Ausbleiben der bekannten Silvestrenreaktion mittelst H_2SO_4 in Essigsäureanhydridlösung, sowie eine Reihe von vergeblichen Versuchen, bei denen wir Fraktionen, in denen, dem Siedepunkte gemäß, Silvestren hätte zugegen sein können, mit Eisessig, Bromwasserstoff bezw. mit trockenem HCl in absolut ätherischer Lösung behandelten. Es gelang uns in keinem Falle, trotzdem wir die Versuche in der verschiedensten Weise modifizierten, zu einem festen Halogenwasserstoffadditionsprodukte zu gelangen. Da auch das Rohöl mit Eisessigbromwasserstoff selbst beim wochenlangen Stehen keine krystallinische Abscheidung eines HBr -Produktes lieferte, so scheint wohl mit ziemlicher Sicherheit auch die Anwesenheit des Kadinens, welches Bertram und Walbaum im deutschen Kiefernadelöl nachgewiesen haben, ausgeschlossen. Es ist uns somit nur der Nachweis von Rechts-Pinen in dem von uns untersuchten Oele gelungen.

Wir haben nun in dem Rohöle die Menge des gebundenen und des freien Alkohols bestimmt. Durch Erhitzen des Oeles mit alkoholischem Kali und Rücktitration des nicht verbrauchten Kalis ermittelten wir den Estergehalt des Oeles zu **3,23%**. Hierbei haben wir für die Berechnung des Esters die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}(\text{COCH}_3)$, $M = 196$, zu Grunde gelegt. Die Essigsäure wurde in einer größeren Oelmenge nach der Verseifung derselben nachgewiesen. Ob nun die für den Alkohol zu Grunde gelegte Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ die richtige ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, da es uns bisher trotz recht vieler dahin zielender Versuche nicht gelang, denselben in reinem Zustande zu isolieren. Um die Menge des freien Alkohols zu ermitteln, acetylierten wir eine gewogene Menge Rohöl, indem wir das Oel mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natrium mehrere Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzen. Das acetylierte Oel wurde dann gut mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und das schließlich vollständig neutral reagierende Oel nach dem Trocknen über geschmolzenem Na_2SO_4 wie oben mit alkoholischem Kali verseift und das nicht verbrauchte Kali zurücktitriert.

0,17525 g des neutral reagierenden, acetylierten Rohöles brauchten zur Verseifung 2,7 ccm $\frac{1}{2}$ N.-KOH, dies entspricht unter Zugrundelegung der Esterformel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}(\text{COCH}_3)$ einem Gehalt von **15,1%** Ester.

Bei zwei weiteren Versuchen wurden **14,81%** und **15,15%** Ester ermittelt. Hiernach ist also eine der Differenz ($15,1 - 3,2$) ent-

sprechende Estermenge als freier Alkohol in dem Rohöl enthalten. Demnach würden **9,3 %** freier Alkohol in dem ursprünglichen Oele enthalten sein, wobei allerdings die Formel $C_{10}H_{18}O$ willkürlich der Berechnung zu Grunde gelegt ist.

Wir haben auch von einem acetylierten Oele das spezifische Gewicht ermittelt und für dasselbe 0,8682 bei 20° gefunden. In der Annahme, daß es nun vielleicht möglich sein könnte, in dem esterifizierten Oele durch Destillation unter vermindertem Drucke eine Trennung der Terpene von dem Ester zu bewerkstelligen, haben wir eine größere Menge des acetylierten Oeles bei 44 mm Druck destilliert. Das bei 60—65° übergehende Oel enthielt 5 % Ester, der Destillationsrückstand 20 % Ester. Durch Wiederholung der Destillation gelangten wir zu einem Rückstand mit 43 % Ester und zu einem vollständigen esterfreien Destillate, das aus Terpenen bestehen mußte, aber weder mit HCl noch mit HBr ein festes Additionsprodukt lieferte, ein Beweis dafür, daß solche Terpene, die mit diesen Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte zu bilden vermögen, ausgeschlossen sein müssen. Versuche; die eine vollständige fraktionierte Destillation des acetylierten Oeles bezweckten, waren nicht befriedigend. Wir erhielten bei 34 mm Druck Fraktionen, deren erste Anteile aus Pinen bestanden, während die weiteren Anteile keine einheitlichen Produkte darstellten und darauf hinwiesen, daß auch hier im Vakuum eine Polymerisierung einzutreten schien, so daß ziemlich viel dickliches Oel und braune feste Rückstände bei sehr lang fortgesetzter Destillation resultierten. Um festzustellen, wie hoch man den Estergehalt in den Fraktionen wohl treiben könne, haben wir nochmals bei 26 mm Druck den bis 75° übergehenden Anteil, sowie die über diese Temperaturgrenze übergehende Portion gesammelt. Die Fraktion Sdp.₂₆ bis 75° siedete bei gewöhnlichem Drucke bei 140—180° und enthielt **53,69 %** Ester, die Fraktion Sdp.₂₆ > 75° siedete bei gewöhnlichem Drucke zwischen 180 und 210° und enthielt nur **49,2 %** Ester, der Rest des Oeles verdickte sich sehr stark. Es war somit nicht möglich, zu reinem Ester zu gelangen, da unsere Versuche keinen Anteil erkennen ließen, der aus nahezu 100 % Ester bestand. Wir haben zwar aus solchen, an Ester angereicherten Oelen den freien Alkohol zu isolieren versucht, doch ging nach dem Verseifen des Esters bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf nur sehr wenig über, während der Hauptanteil im Destillationskolben zurückblieb und verharzt war. Nachdem also diese von uns beschrittenen Wege nicht zum gewünschten Ziele geführt hatten, versuchten wir, ob sich nicht durch Einhaltung ziemlich niedriger Temperatur eine Trennung in Terpene und sauerstoffhaltige Bestandteile erzielen ließe. Wir sammelten daher bei 24 mm Druck

den bis 75° übergehenden Anteil, der nur aus Rechts-Pinen bestand und unterbrachen die Destillation unter vermindertem Drucke, wenn bei 75° kein Produkt mehr überging. Es blieb dann im Destillationsgefäße eine gelbe dickliche Flüssigkeit zurück. Von dieser dicklichen Substanz, die den Alkohol und den Ester enthalten mußte, haben wir, um einigermaßen Aufschluß über etwaige Bestandteile zu erlangen, eine Elementaranalyse ausgeführt, die uns aber keinen Aufschluß gab, sondern uns nur unsere Annahme bestätigte, daß auch wohl außer dem freien Alkohol und der geringen Estermenge noch andere sauerstoffreichere Bestandteile in dem dicklichen Anteile des Oeles enthalten sein müssen.

Analysen

des bei 24 mm bei 75° nicht übergegangenen Anteiles des Rohöles.

- I. 0,2420 g Substanz gaben 0,6405 g CO₂ = 72,2 % C u. 0,2026 g H₂O = 9,3 % H.
 II. 0,2435 " " " 0,6409 " " = 71,8 " " " 0,203 " " = 9,5 " "

Berechnet auf die Formeln		Gefunden:	
C ₁₀ H ₁₆ O:	C ₁₀ H ₁₈ O:	I.	II.
C = 78,9	77,9	72,2	71,8 %
H = 10,6	10,6	9,3	9,5 "

Die Analysen zeigen also, daß das dickliche Oel nicht bloß aus einem durch die geringe Estermenge verunreinigten Alkohol bestehen konnte; der Gehalt eines Esters von der Formel C₁₀H₁₇O(CH₃CO) würde 73,5 % C und 10,2 % H verlangen, kann aber allein den Kohlenstoffgehalt nicht so stark herabdrücken, da die Menge des im Rohöle enthaltenen Esters nur 3,2 % beträgt und durch die Befreiung des Rohöles von den Terpenen nicht so stark erhöht werden könnte, daß eine derartige Depression im C-Gehalte eintreten kann. Verunreinigungen aber von Terpenen sind so gut wie ausgeschlossen in dem dicklichen Oele, da solche ja den C-Gehalt erhöhen müßten. Wir haben schließlich, um über den Alkoholgehalt des dicklichen Oeles Aufschluß zu erhalten, das dickliche Oel mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsauerm Natrium acetyliert und haben hierbei als Verdünnungsmittel Essigsäureanhydrid in großem Ueberschuß verwendet. Das neutral gemachte acetylierte dickliche Oel ergab bei der weiteren Verseifung einen Estergehalt von ca. 29 %.

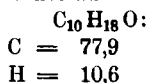
Weiter oben hatten wir schon erwähnt, daß wir das Rohöl mit konzentrierter Lösung von salicylsaurem Natrium ausgeschüttelt hatten, um eventuell sauerstoffhaltige Bestandteile von den in salicylsaurem Natrium so gut wie unlöslichen Terpenen zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohöl mit einer Lösung des genannten Salzes (1:1) längere Zeit im Schüttelapparate geschüttelt und nach dem Absitzenlassen der öligen Schicht auf mechanischem Wege die

Terpenschicht von der Salzlösung getrennt. Verdünnt man hierauf die letztere stark mit Wasser, so erfolgt Oelabscheidung. Das Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wiederholt andauernd mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und schließlich vom Aether befreit. Es resultierte hierbei ein dickes, zähes, gelbes Oel.

Die Analyse eines solchen Oeles ergab folgende Werte:

- I. 0,2180 g Substanz gaben 0,6040 g CO_2 = 75,55 % C u. 0,1810 g H_2O = 9,22 % H.
 II. 0,0735 „ „ „ 0,2035 „ „ = 75,51 „ „ „ 0,0610 „ „ = 9,21 „ „

Berechnet auf die Formel



Gefunden:

I.	II.
75,55	75,51 %
9,22	9,21 „

Die Analysen zeigten, wie ja auch wohl von vornherein zu erwarten war, daß es auf diese Weise nicht gelingt zu dem reinen Alkohol zu kommen. Diese Methode hat bei dem untersuchten Oele auch noch den Nachteil, daß die Menge des vom salicylsauren Natrium entzogenen Oelanteiles nur relativ gering ist, und daß es außerordentlich schwierig ist, dem Oele die letzten Reste von salicylsaurem Salz durch Schütteln mit Wasser bezw. alkalisch gemachtem Wasser vollständig zu entziehen. Da der auf diese Weise isolierte ölige Anteil mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig ist, so war auch durch Destillation mit Wasserdampf ein weiteres Reinigungsverfahren ausgeschlossen.

Da wir bei der Destillation des Rohöles häufig Trübungen des Destillates beobachteten, so lag der Gedanke nahe, daß man durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln den scheinbar leicht zersetzlichen freien Alkohol in ein Terpen verwandeln könne. Man hätte dann vielleicht von einem solchen Terpen einen Rückschluß auf den Alkohol ziehen können. Dieser Weg erwies sich jedoch, obgleich wir ihn an einem anderen Oele als praktisch erkannt hatten, in diesem speziellen Falle als unbrauchbar, da sowohl P_2O_5 als auch ZnCl_2 zu energisch auf das Oel reagierten. Wir haben schließlich noch versucht, den Alkohol dadurch zu isolieren, daß wir denselben in ein Alkoholat verwandelten und dieses von dem Terpen trennten. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Rohöl mit alkoholischem Kali behandelt, um den darin enthaltenen Ester zu verseifen. Das mit Wasser verdünnte Verseifungsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch längeres Stehenlassen eine Trennung der ätherischen Schicht von der wässerigen erzielt. In der wässerigen Schicht konnte der Nachweis der Essigsäure mittelst der Kakodylreaktion geführt werden. Die ätherische Schicht wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Aether verdunstet und der ölige Rückstand mit metallischem Natrium im Vakuum behandelt. Die Einwirkung mit Natrium im Vakuum bezweckte, den

entwickelten Wasserstoff zu beseitigen, damit er keine reduzierenden Eigenschaften ausübe. Auf diese Weise wurde das Terpen vom Alkoholat getrennt, das als braune schmierige Masse im Fraktionierkolben neben unverändertem Natrium zurückblieb. Wir lösten dann den Rückstand durch Ausspülen mit Aether aus dem Gefäße los, entfernten mechanisch das Natrium und unterwarfen den vom Aether befreiten Rückstand der Wasserdampfdestillation. Die Menge des hierbei mit den Wasserdämpfen übergegangenen Oeles war nur eine sehr geringe. Leider ist uns auch diese geringe Menge verunglückt, sodaß wir von einer Analyse absehen mußten. Das so gewonnene Oel war dunkelgelb gefärbt und ziemlich dickflüssig. Sollte hier wirklich der reine Alkohol vorgelegen haben, so hat dieses Verfahren doch zum mindesten den großen Nachteil, daß die Ausbeute an eventuellem freiem Alkohol eine sehr geringe ist.

Der größte Teil des mit Wasserdampf behandelten Rückstandes war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, er bildete eine braune, glasartige, dem Schellack ähnliche Harzmasse. 0,35 g dieser Substanz mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, verbrauchten 0,9 ccm $\frac{1}{2}$ Norm.-KOH, dies entspricht einer Säurezahl von 71,9. Als 0,35 g Substanz mit alkoholischer Kalilauge behufs Bestimmung der Verseifungszahl 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, waren 1,1 ccm $\frac{1}{2}$ Norm.-KOH zur Verseifung verbraucht. Dieses entspricht einer Verseifungszahl 87,9.

Versuche, die wir mit dem vermeintlichen freien Alkohol, wie solcher durch Ausschütteln mit salicylsaurem Natrium hätte erhalten werden können, mit Phenylkarbanil ausführten, führten nur zu Diphenylkarbanilid, ein Urethan entstand hierbei nicht. Auch dieser Versuch scheint für die Abwesenheit von Borneol zu sprechen.

Weymouthkieferöl. (Oleum Pini Strobi)

(aus jungen Frühjahrstrieben bereitet).

Das Rohöl ist nahezu farblos, hat bei 15° das spez. Gew. 0,9012, sein Brechungsindex ist bei 20° und Natriumlicht 1,48274. Das Oel ist linksdrehend und zeigt im 200 mm-Rohr den Drehungswinkel — 39,70°. Da beim deutschen Kiefernadelöl die fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Drucke so ungünstig verlaufen war, so haben wir das Rohöl direkt im Vakuum destilliert, d. h. wir sammelten bei 24 mm Druck den bis 70° übergehenden Anteil, der die Terpene enthalten mußte, während das hellgelbe, dickliche, im Fraktionierkolben zurückbleibende Oel vorwiegend aus den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Rohöles bestehen mußte. Von 30 g des in dieser Weise destillierten

Rohöles gingen bei 24 mm bis 70° ca. 19 g Terpene über. Als diese 19 g Destillat bei gewöhnlichem Drucke destilliert wurden, ging das Oel glatt zwischen 154—170° über. Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug bei 15° 0,8645, der Brechungsindex 1,4715; im 200 mm-Rohr ergab sich der Drehungswinkel $-65,1^\circ$. Es schien also in dieser Fraktion Links-Pinen vorzuliegen. Um nun die Frage zu entscheiden, ob in dieser Fraktion eventuell noch Silvestren neben Pinen enthalten ist, haben wir drei verschiedene Mengen dieser Fraktion in das zugehörige Nitrosochlorid des Terpens verwandelt, indem wir das Oel mit Amylnitrit in Eisessiglösung und rauchender Salzsäure bezw. trockenem HCl, und schließlich auch bei einem dritten Versuche mit CH_3COCl an Stelle von HCl behandelten. In allen drei Fällen war nur Pinennitrosochlorid (Schmp. 103° , $102,5^\circ$ und 103°) entstanden. Das aus diesen drei Nitrosylchloridprodukten durch Umsetzung mit Benzylamin bereitete Nitrolamin erwies sich schließlich als Pinennitrolamin vom Schmp. 122° . Hierdurch war aber die Abwesenheit des Silvestrens erkannt, und bestand somit der bei 24 mm bis 70° übergehende Anteil des Rohöles nur aus Links-Pinen. Als der bei 70° bei 24 mm nicht übergehende Anteil des Rohöles analog mit NOCl behandelt wurde, konnte festes Nitrosylchlorid nicht isoliert werden, ein Beweis dafür, daß wesentliche Mengen von solchen Terpenen in dem Rückstand nicht mehr enthalten sein konnten, die mit NOCl feste Nitrosochloride bilden.

Wir haben nun in der üblichen Weise durch Verseifen mit alkoholischem Kali im Rohöl und in dem dicklichen bei 70° (24 mm) nicht übergehenden Oelanteile den Estergehalt bestimmt. Wir erhielten bei zwei Versuchen im Rohöl einen Estergehalt von 8,4 bezw. 8,9% (berechnet auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CO}$). Der Estergehalt, unter denselben Bedingungen berechnet, betrug für den bei 70° (24 mm) nicht übergehenden Anteil des Rohöles 23,5%. Wir haben hierauf das Rohöl und das Oel, welches bei 24 mm und 70° nicht übergegangen war, mit Essigsäureanhydrid esterifiziert und dann in den beiden gereinigten esterifizierten Oelen den Estergehalt bestimmt. Das esterifizierte Rohöl besaß einen Estergehalt von 15,25%, die esterifizierte Oelfraktion, Sdp. > 70 bei 24 mm, gab einen Estergehalt von 57,6%. Mithin ist im Rohöl der Gehalt an freiem Alkohol $\frac{154}{196} (15,25 - 8,6) = 5,2\% \text{ C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Der Oelanteil, welcher bei 70° bei 24 mm nicht überging, besitzt demnach einen Gehalt an freiem Alkohol, $\frac{154}{196} (57,6 - 23,5) = 26,8\% \text{ C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Versuche den sauerstoffhaltigen Anteil des Oeles (Sdp. > 70 bei 24 mm) durch

wasserentziehende Mittel (P_2O_5 bzw. $ZnCl_2$) in ein Terpen bzw. Terpengemisch zu verwandeln, führten, obgleich wir an einem anderen ätherischen Oele hiermit gute Resultate erzielt hatten, nicht zum Ziele, da sehr starke Zersetzung eintrat und die Menge des im Vakuum bei der Behandlung mit P_2O_5 überdestillierenden Oelanteiles nur gering war. Es war nun von Interesse, ob vielleicht der bei 24 mm bei 70° nicht übergegangene Oelanteil hinsichtlich seiner Analyse irgend welchen Aufschluß geben würde. Wir haben daher von diesem dicklichen Oelanteile eine Elementaranalyse ausgeführt und sind hierbei zu ähnlichen Zahlenwerten wie bei dem entsprechenden Oelanteile des Kiefernadelöles gelangt.

Analysen.

- I. 0,1964 g Substanz gaben 0,5249 g CO_2 = 72,8% C u. 0,1699 g H_2O = 9,6% H.
 II. 0,2184 „ „ „ 0,5778 „ „ = 72,2 „ „ „ 0,1915 „ „ = 9,7 „ „

Analysenbefund des Oelrückstandes bei Ol. Pini silvestris:		Gefunden bei Oelrückstand von Ol. Pini Strobi:	
C = 72,2	71,8	72,8	72,2%
H = 9,3	9,5	9,6	9,7 „

Die Analysen zeigen also eine ziemlich gute Uebereinstimmung. Es liegen scheinbar neben freiem Alkohol (26,8%) und Ester (23,5%) noch andere sauerstoffhaltige Bestandteile in dem dicklichen, bei 70° (24 mm) nicht übergegangenen Oelanteile vor. Die Methode des Ausschüttelns mit konzentrierter wässriger Natriumsalicylatlösung haben wir beim Weymouthkiefernöl garnicht versucht, nachdem wir beim deutschen Kiefernadelöle dieselbe nicht als sehr zweckmäßig erkannt hatten. Wir haben schließlich eine größere Menge Oel esterifiziert und versuchten, vielleicht den Ester des Alkohols in reinem Zustande isolieren zu können, doch kamen wir bei solchen Destillationsversuchen unter vermindertem Drucke nie zu reinem Ester, wie Verseifungsversuche lehrten, wohl aber zu esterfreien Terpenen, die wir zur Prüfung auf Silvestren benutzten. Da solche sauerstofffreie Terpene mit HBr und HCl nicht reagierten, so ist somit auch die Abwesenheit von Silvestren und allen solchen Terpenen erkannt, die mit Halogenwasserstoff feste Additionsprodukte zu bilden vermögen.

Nachdem wir so vergeblich uns bemüht hatten, zum reinen Alkohol zu gelangen, haben wir noch einen letzten Versuch gemacht mit metallischem Natrium ein Alkoholat zu bilden, dieses von den Terpenen durch Destillation zu trennen um dann das Alkoholat mit Wasser oder verdünnter Säure zu zersetzen und so zum freien Alkohol zu gelangen. Wir verseiften zu diesem Zweck zunächst eine größere Menge des Rohöles, um den in diesem enthaltenen Ester (8,6% im Durchschnitt)

zu spalten, wuschen das verseifte Oel gut aus, trockneten es sorgfältigst und behandelten es in gelinder Wärme mit metallischem Natrium im Vakuum, um den bei der Einwirkung von Natrium entstehenden Wasserstoff zu entfernen, damit dieser nicht weiter reduzierend wirken könne. Während des gelinden Erhitzens ging hierbei ein farbloses Destillat über, das bei gewöhnlichem Drucke destilliert, sich als Pinen erwies. Der Destillationsrückstand wurde schließlich mit Aether aus dem Fraktionskolben ausgespült, von nicht angegriffenem metallischen Natrium befreit und nach dem Abdunsten des Aethers mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging nur eine sehr geringe Menge Oel über, desgleichen war auch die Menge des übergehenden Oeles gering, als das Alkoholat mit H_2SO_4 zersetzt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Der größte Teil des öligen Anteiles blieb im geschmolzenen Zustande im Destillationsgefäße zurück und erstarrte beim Erkalten zu einer glasigen braunen Harzmasse, die dem Schellack sehr ähnlich aussah.

Das Oel, welches nach dem Zersetzen des Alkoholates mit Wasserdampf übergetrieben war, wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung dann gut getrocknet und durch Abdunsten vom Aether befreit. Hierbei resultierte ein dickes bräunlich gelbes Oel.

Die Analyse dieses Oeles mußte nun Aufschluß geben, ob wir hier einen Alkohol erhalten hatten oder nicht.

Analyse.

0,2366 g Substanz gaben 0,7026 g CO_2 = 80,94 % C u. 0,2197 g H_2O = 10,31 % H.

Berechnet auf die Formeln		Gefunden:
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:	
C = 77,9	88,2	80,94 %
H = 10,6	11,8	10,31 „

Diese Analysenzahlen zeigen, daß in dem dicklichen Oele in der Hauptsache ein Alkohol vorliegt, der scheinbar von etwas Terpen verunreinigt ist. Bei der Einwirkung von Natrium auf das von Ester befreite, alkoholhaltige Oel destillierte ja allerdings im Vakuum das Terpen (Pinen) ab, jedoch ist es selbstredend nicht ausgeschlossen, daß die zähe, das Alkoholat enthaltende Masse noch mechanisch etwas Terpen zurückhält, das dann bei der Wasserdampfdestillation dem Alkohol sich beimischt. Eine Reinigung dieses Oeles war aber ausgeschlossen, da dessen Menge hierzu zu gering war. Auf jeden Fall zeigt auch dieser Versuch, daß Borneol in dem Oleum Pini Strobi weder in freier noch gebundener Form vorzuliegen scheint, da man sonst doch bei einem derartigen Versuche das Borneol hätte erhalten müssen.

Wir haben schließlich die oben genannte braune Harzmasse noch auf ihren Säure- und Estergehalt geprüft. Behandelt man diese Harzmasse in der Kälte mit alkoholischem Kali und titriert dann mit Säure das nicht gebundene Kali zurück, so verbraucht man auf 1 g Harz 3,2 ccm $\frac{1}{2}$ N.-KOH, was einer Säurezahl **89,6** entspricht. Erhitzt man das Harz 2 Stunden mit alkoholischer KOH auf dem Wasserbade, so werden für 1 g Harz 4,8 ccm $\frac{1}{2}$ N.-KOH verbraucht. Dies entspricht einer Verseifungszahl **134,4**. Weitere Prüfungen konnten wir mit diesem Harze wegen ungenügendem Material nicht ausführen, doch scheint Kolophonium in diesem Harze nicht oder zum mindesten nicht in reinem Zustande vorzuliegen.

Diese Untersuchung hat also gezeigt, daß ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der genannten Oele zu bestehen scheint, je nach der Jahreszeit, in der die Nadeln zur Bereitung des Oeles gepflückt sind. Zwar ist Pinen in beiden Oelen reichlich vorhanden, im Ol. Pini silvestris die rechtsdrehende, im Ol. Pini Strobi die linksdrehende Modifikation. Silvestren und Kadinen, die als Bestandteile in dem in später Jahreszeit bereiteten Ol. Pini silvestris vorkommen, ließen sich bei unseren Oelen nicht nachweisen, desgleichen nicht das Borneol, so daß man zu der Annahme gedrängt wird, daß die beiden genannten Terpene, sowie das Borneol erst in den aus älteren Nadeln stammenden Oelen anzutreffen sind und sich vermutlich aus dem freien Alkohol bilden, der in beiden Oelen neben Ester vorhanden und sich durch die bisher von uns angewandten Methoden nicht in analysenreinem Zustand gewinnen ließ.

Eine gleiche Ansicht, wie wir oben entwickelt haben, hat auch E. Charabot, der in einer Arbeit über die verschiedenartige Zusammensetzung ätherischer Oele (bedingt durch das fortschreitende Wachstum der Pflanze) zuerst die Bildung von Terpenalkoholen annimmt, aus denen sich unter Wasserabspaltung teils Terpene, teils Ester bilden. Das reichliche Auftreten von freiem, leicht zur Wasserabspaltung geneigtem Alkohol in den von uns untersuchten Oelen steht mit obiger Vermutung des genannten Forschers wohl im Einklang.
