$[\alpha]D = +45,04^\circ$ übertrifft nicht nur die von mir für das durch Fractioniren aus dem französischen Terpentινόle ausgeschiedene Terpen erhaltene $[\alpha]D = -43,36^\circ$, sondern auch die von Bouchardat und Lafon¹⁾ für das aus dem nämlichen Terpentινόle nach 6 Monate langem Stehen desselben mit krystallisirter Essigsäure erhaltene Terpen gefundene $[\alpha]D = -44,95^\circ$. Setzt man das grössere Drehungsvermögen als Kriterium für höhere Grade der Homogenität, so muss man den Schluss ziehen, dass das beschriebene Rechtsterpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder ein ziemlich homogenes Rechtsterpen darstellt. Hieraus muss bei dem heutigen Stand der Frage über die optische Isomerie, als Merkmal der optischen Homogenität der eigentlichen Terpene, also mit dem Siedepunkt von circa 156° , ein grösseres spec. Drehungsvermögen als $[\alpha]D = +45^\circ$ gefolgert werden.

2. Untersuchung der Terpene des Oeles aus dem Tannenhharze (Pinus Abies);

von

B. Kuriloff.

Als Material für diese Untersuchung dienten erstens 60 Grm. eines von Prof. F. Flawitzky durch Destillation mit Wasserdampf aus Tannenhharz erhaltenen Oeles, und ausserdem noch 780 Grm. desselben noch unbehandelt gebliebenen Harzes.

Diese Quantität Harz gab, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, 55 Grm. Oel (Ausbeute $7,8\%$). Im Ganzen standen mir somit 115 Grm. Oel zur Verfügung. Die Drehung der Polarisationssebene wurde in diesem sowohl, als auch in allen anderen Fällen mit dem Polaristrobometer von Wild bestimmt, wobei zur Beleuchtung eine mit schwefelsaurem Natrium gefärbte Flamme diente. Die Grösse der Drehungswinkel ist überall auf eine Röhrenlänge von 100 Mm. bezogen. Somit wurde der Drehungswinkel des Oeles:

¹⁾ Comp. rend. 102, 318—321.

$$\alpha D = - 11,96^{\circ}$$

gefunden. Die Dichtigkeitsbestimmung ergab:

$$d_4^{0^{\circ}} = 0,8875$$

$$\text{und } d_4^{20^{\circ}} = 0,8635.$$

Dieses Oel wurde, soweit es die geringe Menge desselben erlaubte, viele Mal systematisch mit dem Dephlegmator von Glinsky, zuletzt noch über metallischem Natrium fractionirt, wobei zwei Portionen, welche dem Siedepunkte nach dem Terpen und Isoterpen entsprachen, sich ausschieden.

Die niedere Portion, welche dem Terpen entsprach, siedete zwischen $152,5^{\circ}$ — $153,5^{\circ}$, wobei ein benachbartes Thermometer 40° zeigte und das Quecksilber des Thermometers bis zu 10° im Dampf sich befand; daraus ergibt sich als corrigirte Siedetemperatur bei 766 Mm. $155,9^{\circ}$.

0,1518 Grm. Substanz gaben bei der Analyse 0,49 Grm. CO_2 und 0,1611 Grm. H_2O .

		Theorie:	Gefunden:
C_{16}	120	88,24 %	88,03 %
H_{16}	16	11,76 „	11,79 „
	<hr/> 136	<hr/> 100,00 %	

Folglich enthielt, sowohl der Zusammensetzung nach, als auch dem Siedepunkte nach, die niedrigst siedende Portion das Terpen.

Bei der Prüfung des optischen Drehungsvermögens wurde im Mittel aus 10 Beobachtungen gefunden:

$$\alpha D = - 2,64^{\circ}.$$

Bei der Dichtigkeitsbestimmung wurde erhalten:

	bei 0°	bei 20°
Gewicht der Substanz	2,6411	2,5917
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

daraus

$$d_4^{0^{\circ}} = 0,8769$$

$$d_4^{20^{\circ}} = 0,8600.$$

Bei Zimmertemperatur mit gasförmigem HCl gesättigt, gab das Terpen einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 127° . Nach der Form der Krystalle, sowie nach dem Schmelzpunkte musste diese Substanz Monochlorhydrat sein, was auch die Analyse bestätigte.

0,2408 Grm. der Substanz gaben 0,1931 Grm. AgCl, d. h. 20,77% Cl, anstatt der theoretischen (in $C_{10}H_{16}HCl$) 20,58%.

Auf Grund dieser Daten erscheint es unzweifelhaft, dass der mehr flüchtige Theil des Oeles aus dem Tannenhharze aus Terpen besteht.

Die Drehungsgrösse $\alpha D = -2,64$ ist zwar um 1° geringer als die von Prof. F. Flavitzky¹⁾ bei seiner vorläufigen Untersuchung dieses Terpens erhaltene, doch kann sie nicht als endgültig angesehen werden. Dem Gange der Ausscheidung des Terpens nach zu urtheilen, hätte man es mit einer bedeutend kleineren Drehung erhalten können, wenn nur eine grössere Menge des Materials vorhanden gewesen wäre.

Es muss daher angenommen werden, dass das beschriebene Terpen das unvollkommen ausgeschiedene, optisch inactive Isomere ist und dass die gefundene schwache Drehung durch die Beimischung höher siedender und eine bedeutende linke Drehung besitzender Substanzen bedingt wird. Eine solche Erklärung steht auch mit den bei der Bestimmung der Brechungsindices erhaltenen Daten in vollkommener Uebereinstimmung.

Die dem Isoterpen entsprechende, dem Siedepunkte nach höhere Portion besass, nachdem sie, behufs Befreiung von sauerstoffhaltigen Beimengungen, viele Mal über metallisches Natrium destillirt war, den Siedepunkt 165° — 169° , wobei ein benachbartes Thermometer 52° zeigte und das Quecksilber bis zu -10 in den Dämpfen war; somit ist die corrigirte Siedetemperatur $170,3^\circ$ bei 748 Mm.

Bei der Analyse gaben 0,1044 Grm. der Substanz 0,3372 Grm. CO_2 und 0,1115 Grm. H_2O .

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24 %	88,09 %
H_{16}	16	11,76 „	11,87 „
	136	100,00 %	

Drehungswinkel der Polarisationsene:

$$\alpha D = -18,3^\circ.$$

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit wurde erhalten:

¹⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1888, 20, 658.

	Bei 0°.	Bei 20°.
Gewicht der Substanz	2,6373	2,6020
Gewicht des Wassers	3,0121	3,0083

woraus

$$d_4^0 = 0,8756$$

$$d_4^{20} = 0,8634.$$

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanz mit denen von Atterberg¹⁾ und Tilden²⁾ für das Silvestren beschriebenen:

	Silvestren von Atterberg	Silvestren von Tilden	Untersuchtes Produkt.
Siedepunkt bei	175°	171°	170°,3
Spec. Gewicht bei 10°	0,8612	0,8653(15°)?	0,8664
Drehung der Polarisations- ebene	+ 19,5°	+ 17°	— 18,3°

so könnte man schliessen, dass die erhaltene Substanz das Silvestren ist. Diese Annahme erhält noch eine Stütze in dem für das Silvestren von Atterberg angegebenen charakteristischen Geruch nach frischem Nadelholz, welcher bei der in Rede stehenden Substanz wirklich vor der Destillation derselben über metallischem Natrium vorhanden war. Es wurde jedoch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl auf diese Substanz ein krystallinisches Produkt in Form von Perlmuttereschuppen mit dem Schmelzpunkt des Dichlorhydrates des Terpens, 49,5°, und nicht 72°—73°, wie Atterberg für den Schmelzpunkt des Silvestrendichlorhydrats angibt, erhalten.

Bei der Analyse gaben 0,0735 Grm. Substanz 0,099 Grm. AgCl, d. h. 33,33% Cl, anstatt der für $C_{10}H_{16}2HCl$ berechneten 33,97% Cl.

Fasst man das Gesagte zusammen, so bleibt nur der Schluss übrig, dass die höhere Portion Isoterpen mit einer erheblichen Beimengung von Terpen, ähnlich dem, wie die Portion Terpen mit beigemischten Isoterpen, darstellte.

Die beschriebene unvollkommene Trennung der Terpene des Oeles aus dem Tannenhharze konnte vorausgesehen werden, wenn man die Schwierigkeiten in Betracht zieht, welche sich der Trennung der Terpene von den Isoterpenen überhaupt entgegenstellen, worauf schon früher Prof. F. Flavitzky in

¹⁾ Ber. 10, 1206.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 33, 80.

seiner Untersuchung der Terpene des Citronenöles¹⁾ hingewiesen hat.

Nothwendige Bedingung für eine befriedigende Trennung der Terpene von den Isoterpenen durch das Fractioniren scheint unbedingt eine genügende Quantität des Ausgangsmaterials zu sein. Die 115 Gramm, welche mir zur Verfügung standen, reichten augenscheinlich nicht zur Lösung dieser Aufgabe aus. In Folge dessen wandte ich mich zu einem anderen, von Prof. Flawitzky aus dem käuflichen Tannenhharze ausgeschiedenen Materiale, dessen grosse Menge eine vollkommenere Trennung des linken Isoterpens, als auch des noch interessanteren, bis jetzt noch nicht ausführlicher untersuchten optisch inactiven Terpens, auf welche beide schon die vorläufige Untersuchung hinwies, erlaubte.

Die von Prof. Flavitzky aus dem käuflichen Harze ausgeschiedenen 985 Grm. Oel besaßen die Drehung $\alpha_D = -9,8$ bei 17° . Gesetzt, die Dichtigkeit sei der des vorigen Oeles gleich, so erhalten wir:

$$\text{die spec. Drehung } \alpha_D = \frac{\alpha_D}{d_1^{17}} = \frac{9,8}{0,8654} = 11,3^\circ.$$

Die ganze in Arbeit genommene Menge wurde zuerst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei 4 Portionen aufgefangen wurden, von denen die mit dem niedrigsten Siedepunkte das Drehungsvermögen $\alpha_D = -8,96$, die mit dem höchsten $\alpha_D = -19^{\circ},3$ besaßen und die im Destillirkolben zurückgebliebene Portion sich optisch inactiv erwies. Dies zeigte gleich die vollkommene Verschiedenheit der Bestandtheile des Oeles. Zur Ausscheidung der Terpene wurde ein mehr als 10maliges, systematisches Fractioniren mittelst Glinzky's Dephlegmator vorgenommen. Bei jedem neuen Fractioniren wurde eine Erniedrigung des Siedepunktes der niedrigeren Portion beobachtet, wobei sie mit einem immer kleineren Drehungsvermögen erhalten wurde, obgleich zu bemerken ist, dass die Verminderung der Drehungsgrösse immer schwächer wurde.

¹⁾ Ueber einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen. Kasan, 1880.

Um den Gang der Ausscheidung des niedriger siedenden Terpens zu zeigen, will ich einige Daten hinsichtlich der Drehungsgrößen der niederen Portionen anführen. Bei einer der ersten fractionirten Destillationen gab eine bis zu 158° aufgefangene Portion mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -5,1^{\circ}$ bei der folgenden fractionirten Destillation eine Portion vom Siedepunkte bis zu 156° mit $\alpha_D = -2,9^{\circ}$, woraus also die Verkleinerung des Drehungswinkels durch eine einzige Destillation $-2,2^{\circ}$ erreicht. Hingegen betrug die Differenz zwischen den Drehungswinkeln der niederen, durch zwei hintereinander folgende Destillationen erhaltenen Portionen bei der fernerer Ausscheidung nur $0,5^{\circ}$ und sogar weniger.

Als etwa 400 Grm. mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -3^{\circ}$ erhalten worden waren, wurde die ganze Quantität mit KOH, welches sich dabei braun färbte, erwärmt. Nach dem Filtriren wurde diese Portion über metallischem Natrium, dessen Wirkung jedoch nur unbedeutend war, destillirt. Auf das Neue fractionirt, gab die auf solche Weise entwässerte und von sauerstoffhaltigen Beimengungen befreite Substanz endlich eine Portion, die kein Drehungsvermögen, bei einer Länge der Röhre von 200 Mm., besass. Die inactive Substanz siedete bei $154^{\circ},7$, wobei das Quecksilber des Thermometers sich in Dämpfen bis zu $+45$ befand und ein benachbartes Thermometer 34° zeigte, woraus der corr. Siedepunkt 157° bei 760 Mm. berechnet wird.

Die Analyse der Substanz gab ein dem Terpen entsprechendes Resultat. 0,2437 Grm. gaben 0,7858 Grm. CO_2 und 0,2594 Grm. H_2O .

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	120	88,24 %	87,94 %
H_{16}	16	11,76 „	11,83 „
	136	100,00 %	

Bei der Dichtigkeitsbestimmung wurde gefunden:

	Bei 0° .	Bei 20° .
Gewicht des Terpens	2,6357	2,5879
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

wonach die Dichtigkeit, auf Wasser von 4° bezogen und auf den leeren Raum reducirt,

$$d_0^0 = 0,8750$$

$$d_4^{20} = 0,8588$$

ist.

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 20° ist 0,00093.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices bei 12° mit einem Prisma, dessen brechender Winkel 60°21' war, wurden folgende Grössen gefunden:

	Minima.	Indices.
Na	34°55'	1,46973
Li	34°36'45''	1,46636
H α	34°40'0''	1,46700
H β	35°30'0''	1,47673
H γ	36°0'30''	1,48263

Aus den Brechungsindices H α und H γ erhalten wir nach der Formel von Cauchy den Dispersionscoefficienten B = 0,52397 und den Brechungsindex für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge A = 1,45485. Hieraus ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$P \cdot \frac{A-1}{d_4^{12}} = \frac{0,45485}{0,8653} \cdot 136 = 71,48.$$

Die Differenz zwischen der theoretischen und gefundenen Grösse:

$$71,48 - 69,24 = 2,24,$$

ist sehr nahezu 2, d. h. sie entspricht einer doppelten Bindung.

Gleichfalls erhalten wir nach der Formel von Lorenz:

$$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} \cdot \frac{P}{d_4^{12}} = \frac{1,11659}{4,11659} \cdot \frac{136}{0,8653} = 42,63,$$

anstatt der theoretischen 40,62; die Differenz 2,01 ist der einer doppelten Bindung entsprechenden Zahl 1,59 nahezu gleich.

Die erhaltene Substanz gab, der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffes unterworfen, das Monochlorhydrat vom Schmelzpunkt 126,5°.

Bei der Analyse des letzteren wurden aus 0,3084 Grm. Substanz 0,2531 Grm. AgCl, d. h. 20,3% Cl, anstatt der theoretischen, in C₁₀H₁₆HCl enthaltenen 20,58% erhalten.

Alle diese Daten zeigen unzweifelhaft, dass die erhaltene Substanz das optisch inactive Terpen darstellt, da alle beschriebenen Eigenschaften in den Grenzen des Beobachtungs-

fehlers mit den Eigenschaften des rechten und linken Terpens übereinstimmen. Zum Vergleich seien die Eigenschaften des rechten Terpens, wie sie von Prof. Flavitzky¹⁾ beschrieben wurden, angeführt:

	Inact. Terpen.	Rechtes Terpen $[\alpha]_D = + 45,04^\circ$.
Siedepunkt	157°	156,3°
Dichtigkeit bei 0°	0,8748	0,8746
Dichtigkeit bei 20°	0,8589	0,8585
Ausdehnungscoefficient	0,00093	0,00094
P. $\frac{A-1}{d}$	71,48	71,55.

Behufs Ausscheidung des Isoterpens wurden die über 150° siedenden Portionen mehrere Mal mit dem Dephlegmator von Glinsky fractionirt, wobei hauptsächlich auf die Drehungsgrößen Acht gegeben wurde, da man mit deren Hilfe viel richtiger als auf Grund der Siedetemperaturen die Verschiedenheit und Aehnlichkeit der einander naheliegenden Portionen, wie es im vorliegenden Falle war, beobachten konnte. Auf solchem Wege wurde eine Portion von 172° bis 176° mit dem Drehungsvermögen — 39°,8, in der Menge von 25 Grm. erhalten, woraus nach einigen Destillationen über metallischem Natrium eine Substanz mit der Drehung $\alpha_D = - 40,6^\circ$ ausgeschieden wurde.

Bei der Analyse gaben 0,2298 Grm. Substanz 0,7405 Grm. CO₂ und 0,2475 Grm. H₂O.

		Berechnet:	Gefunden:
C ₁₀	120	88,24	86,08 %
H ₁₆	16	11,76	11,97 „
	136	100,00	

Die Analyse wies auf die Gegenwart bedeutender sauerstoffhaltiger Beimengungen hin, desgleichen auch ein den Isoterpenen nicht eigenthümlicher Geschmack.

Augenscheinlich befanden wir uns hier in derselben Lage der schwierigen Ausscheidung des reinen Isoterpens, wie Prof. Flavitzky²⁾ bei der Gewinnung des rechten und linken Isoterpens aus den entsprechenden Terpenhydraten.

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

²⁾ Bericht 20, 1961.

In Anbetracht dessen wurde die von mir analysirte Substanz neuen Destillationen über metallischem Natrium unterworfen und ausserdem einige Male bis zu -30° abgekühlt, wobei sich dieselbe trübte und beim Stehen an den Wänden des Probierröhrchens eine feste Substanz in Form eines Anfluges ausschied.

Die höchste auf solche Weise gereinigte Portion siedete zwischen 172° und 174° , wobei ein benachbartes Thermometer $+48^{\circ}$ zeigte und das Quecksilber bis zu -17° im Dampf war, woraus die Siedetemperatur sich zu $176,7^{\circ}$ bei 772 Mm. berechnet.

Bei der Analyse gaben 0,3008 Grm. Substanz 0,9685 Grm. CO_2 und 0,3205 Grm. H_2O .

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24	87,81 %
H_{16}	16	11,76	12,18 %
	<hr/> 136	<hr/> 100,00	

Bei der Dichtebestimmung wurde gefunden:

	Bei 0° .	Bei 20° .
Gewicht der Substanz	2,6140	2,5693
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

wonach der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 20° 0,00087 ist.

Die Drehung der Polarisationssebene wurde aus 10 Beobachtungen bei 14° gefunden:

$$\alpha_D = -40,7^{\circ},$$

wonach das spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = \frac{-40,7}{0,8569} = -47^{\circ},5 \text{ ist.}$$

Die Dampfdichtebestimmung in den Dämpfen von Benzoësäureäthyläther durch Verdrängen des Quecksilbers gab, auf Luft bezogen, 4,753 anstatt der, der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ entsprechenden Zahl 4,709.

Die Bestimmung der Brechungsindices gab folgende Grössen bei 13° und bei einem Winkel des Prismas von $60^{\circ}51'$:

	Minima.	Indices.
Na	$35^{\circ}48'15''$	1,48026
Li	$35^{\circ}27'45''$	1,47631
$\text{H}\alpha$	$35^{\circ}31'0''$	1,47693
$\text{H}\beta$	$36^{\circ}30'30''$	1,48840
$\text{H}\gamma$	$37^{\circ}08'45''$	1,49574.

Nach der zweigliedrigen Formel von Cauchy berechnen wir aus $H\alpha$ und $H\beta$:

$$B = 0,63057 \text{ und } A = 1,46231,$$

wonach das molekulare Brechungsvermögen nach der Formel von Gladstone:

$$P \frac{A-1}{d_4^{18}} = \frac{0,4625}{0,8580} \cdot 136 = 73,28 \text{ ist.}$$

Die Differenz zwischen der gefundenen und theoretischen Molekularbrechung:

$$73,28 - 69,24 = 4,04,$$

ist der zwei doppelten Bindungen entsprechenden Zahl 4 nahe.

Das nämliche Resultat erhalten wir aus den Lorenz'schen Formeln:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{P}{d_4^{18}} = 43,60, \text{ anstatt } 40,62.$$

Differenz 43,60—40,62=2,98. Die zwei doppelten Bindungen entsprechende Differenz muss 2,159=3,18 sein. Also ist sie nur um 0,2 grösser als die von uns erhaltene.

Zur Darstellung der Chlorwasserstoffverbindung wurde das Isoterpen mit gasförmigem HCl gesättigt, wobei eine rothe Färbung, welche später in's Braune überging, beobachtet wurde; das erhaltene Produkt krystallisirte in der Kälte. Zwischen Fliesspapier ausgepresst, aus Spiritus umkrystallisirt und getrocknet, besass die Substanz den Schmelzpunkt 48,5°.

Bei der Analyse gaben 0,1419 Grm. Substanz 0,1914 Grm. AgCl, d. h. 33,37% Cl, anstatt der theoretischen in $C_{10}H_{16}2HCl$ enthaltenen 33,97%. Diese Substanz ist augenscheinlich Dichlorhydrat

Somit ist, den physikalischen und chemischen Eigenschaften gemäss, der zweite Bestandtheil des Oeles aus dem Tannenhharze das linke Isoterpen. Die ausgeschiedene Menge desselben beträgt nur ca. 2% der ganzen verwendeten Quantität des Oeles. Eine so geringe Ausbeute bei der beschriebenen Ausscheidung des linken Isoterpens weist auf die Unmöglichkeit hin, dasselbe bei einer geringen Menge des genommenen Oeles, wie dies bei der Untersuchung des Oeles aus dem von Prof. Flavitzky gesammelten Harze der Fall war, auszuscheiden.

Wenn wir die Eigenschaften des erhaltenen Isoterpens mit denen des von Prof. Flawitzky aus dem rechten Terpene des russischen Terpentinöles mittelst der Hydratation und Dehydratation erhaltenen rechten Terpens vergleichen, so finden wir:

	Rechtes Isoterpen.	Linkes Isoterpen.
Siedepunkt	178,3°	176,7°
Spec. Drehungsvermögen	+ 57,6°	47,5°
Dichtigkeit bei 0°	0,8627	0,8627
Dichtigkeit bei 20°	0,8480	0,8529
Ausdehnungscoëfficient	0,00089	0,00087
$P \frac{A-1}{d}$	73,28	73,28.

Aus dieser Zusammenstellung wird klar, dass, das Drehungszeichen ausgenommen, beide Isoterpene ziemlich ähnlich hinsichtlich der Gleichartigkeit im Sinne der optischen Isomerie sein müssen. Demgemäss sind auch die übrigen Eigenschaften so, dass wir die auftretenden Differenzen durch die Unvollkommenheit der existirenden Methoden erklären können, besonders im vorliegenden Fall, wo wir es mit dem Oel aus dem Tannenhharze zu thun haben. Die Auscheidung des Isoterpens aus demselben ist wegen des bedeutend geringeren Gehaltes an diesem Isomeren viel schwieriger, als aus dem Citronenöle.

Fasst man alles oben Gesagte zusammen, so kann die Frage wegen der Zusammensetzung des Oeles aus dem Tannenhharze (*Pinus abies*) hinsichtlich der dasselbe zusammensetzenden Terpene, als beantwortet angesehen werden. Dieses Oel enthält ausser den von mir nicht untersuchten sauerstoffhaltigen Substanzen das inactive Terpen und das linke Isoterpen. Dieses letztere entspricht, der Drehungsgrösse nach, nicht dem optisch gleichartigen Isomeren.