

Dieselbe darf weder Stickoxyde noch selenige Säure enthalten, denn diese sind die Ursache dafür, dass das Petroleum verfärbt wird, weil erstere teilweise nitrierend, die letztere oxydierend wirkt. Der Gehalt an diesen beiden Verunreinigungen ist daher nach bekannten Methoden zu ermitteln.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Terpentin- und Kienölen.¹⁾ Zum Nachweis von Petroleum im Terpentinöl empfiehlt Mc. Candless²⁾ die Armstrong'sche Methode (Polymerisation mit konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgende Wasserdampfdestillation), mittels welcher sich noch 10⁰/₁₀ Petroleum mit Sicherheit nachweisen lassen sollen. Diese Methode versagt aber bei geringeren Verfälschungsmengen; Mc. Candless schlägt deshalb das folgende Verfahren vor, welches gestatten soll, noch einen Zusatz von 5⁰/₁₀ und weniger Petroleum zu erkennen: 100 *ccm* versetzt man allmählich unter gutem Schütteln und event. Kühlung mit 50 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure. Nach abgelaufener Reaktion fügt man 25 *ccm* Wasser zu und unterwirft das Gemisch der Destillation mit Wasserdampf. Man unterbricht die Destillation, wenn das Destillat (Öl und Wasser) 100 *ccm* beträgt, trennt das Öl vom Wasser und ermittelt Menge und Refraktometerzahl des Öles, welches man jetzt mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure behandelt. Das Reaktionsgemisch giesst man in kaltes Wasser und destilliert das abgeschiedene Öl in der gleichen Weise mit Wasserdampf, wie das erste Mal. Ebenso verfährt man noch ein drittes Mal unter Anwendung eines doppelten Volumens rauchender Schwefelsäure.

Bei reinen Terpentin- und Kienölen betrug die Refraktometerzahl, mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer bei 25⁰ bestimmt, nie unter 30, während ein Petroleumgehalt der Öle die Refraktometerzahl stark beeinflusste, so dass sie schon bei 1⁰/₁₀ des Verfälschungsmittels nach der dritten Polymerisation auf 25 und durch weitere Polymerisation bis auf 22 sank.

Einen Zusatz von Harzölen zum Terpentinöl weist man durch die Liebermann-Storch'sche Probe nach.

Um Kienöl im Terpentinöl zu ermitteln schlägt Mc. Candless folgendes Verfahren vor: Hat man die Abwesenheit von Petroleum festgestellt, so unterwirft man 100 *ccm* des Öles einer vorsichtigen Destillation und bestimmt die Refraktion der ersten 0,5 *ccm* des Destillates. Sie

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. 56, 533 (1917). — ²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 981 (1904); Chem. Zentrbl. 75, II, 1074 (1904); durch Schimmel & Co., Ber., April 1905, S. 77.

beträgt bei reinen Terpentinölen 60 bis 63 (25°), bei Gegenwart von Kienöl unter 60. Findet man auf diese Weise keine Anhaltspunkte für eine Verfälschung, so muss man weiter destillieren und die Refraktometerzahlen des 97. und 98. Kubikzentimeters bestimmen, da bei Kienölen, die keine niedrige Anfangszahl zeigen, fast stets die Refraktion der Endmenge hoch ist. Bei reinem Terpentinöl beträgt die Refraktometerzahl höchstens 77, während mit Kienöl verfälschte Öle zwischen 77 und 90 zeigen.

H. Herzfeld ¹⁾ benutzt zum Nachweise von Kienöl im Terpentinöl eine Lösung von schwefliger Säure. Zur Ausführung des Versuches schüttelt man das zu prüfende Öl mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefliger Säure; bei Gegenwart von Kienöl färbt sich die Ölschicht gelblichgrün. Man soll nach dieser Methode noch einen Zusatz von 10% Kienöl zu Terpentinöl nachweisen können. Worauf die Farbenreaktion beruht, liess sich vorläufig nicht ermitteln.

E. Valenta ²⁾ hat die zur Verfälschung von Terpentinöl verwendungsfähigen Fraktionen von Pinolin (Harzessenz) auf ihre optischen Eigenschaften hin geprüft; aus den Versuchen geht hervor, dass Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen der in Betracht kommenden Fraktionen kaum zum Nachweise von Pinolin im Terpentinöl geeignet sind. Dagegen zeigen die Fraktionen des Pinolins die Herzfeld'sche Schwefligsäurereaktion, die bekanntlich ja auch Kienöl gibt. Zum sicheren Erkennen von Pinolin im Terpentinöl fraktioniert man nach Valenta das Öl und verwendet die unter 160° übergehenden Anteile zu folgenden Reaktionen: Die bis 160° überdestillierenden Anteile des Pinolins behandelt man mit einer sechsprozentigen Lösung von Jod in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, so dass auf einen Teil Pinolin ein bis zwei Teile der Jodlösung kommen, und erwärmt das Gemisch im Wasserbade oder vorsichtig über einer Flamme; bei Gegenwart von Pinolin tritt eine intensiv grüne bis olivgrüne Farbe auf. Versetzt man ferner das Destillat mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine intensiv grüne Farbe auf.

Nach den Versuchen von Valenta besitzen die Kienöle alle ein höheres Lichtbrechungsvermögen als reine Terpentinöle; dies gilt auch für raffinierte Kienöle insofern, als $n_D^{20,5^{\circ}}$ in der Regel über 1,471 gefunden wird, eine Zahl, die man bei reinen Terpentinölen selten beobachtet.

Zur Unterscheidung von Kienöl und Terpentinöl verwendet Valenta Goldchloridlösung von 1%. Schüttelt man gleiche Volumina von Goldchloridlösung und Terpentinöl in einem Reagensglas, erhitzt alsdann eine Minute im Wasserbade und schüttelt darauf wieder

¹⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. 10, 382 (1904); Chem. Zentrbl. 75, II, 1770 (1904); durch Schimmel & Co., Ber., April 1905, S. 78. — ²⁾ Chem. Ztg. 29, 807 (1905); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1905, S. 69.

durch, so zeigen reine Terpentinöle nur in der Ölschicht eine Ausscheidung von Gold; die Lösung selbst wird nicht entfärbt. Die Öle der Kienölgruppe, ob raffiniert oder nicht, ebenso Pinolin, entfärben die Goldlösung vollständig; bei Pinolin tritt die Entfärbung am schnellsten ein.

Utz¹⁾ hat die oben besprochenen Reaktionen auf Pinolin einer Nachprüfung unterzogen und die von Valenta erhaltenen Resultate bestätigt. Weiterhin stellte Utz fest, dass Pinolin bei der Behandlung mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure eine grössere Abscheidung zeigt, als die verschiedenen Terpentinöle, während die Refraktion des abgeschiedenen Öles geringer ist, als die des Terpentinöles. Utz hat ferner die Jodzahlen von verschiedenen Terpentin- und Kienölen bestimmt, wobei er ziemlich erhebliche Unterschiede in den Werten fand. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Jodzahlen für die Begutachtung von Terpentinölen von nur geringer Bedeutung sind, da diese Zahlen je nach der Art der Aufbewahrung der Öle stark schwanken.

Wilh. Vaubel²⁾ empfiehlt für die Wertbestimmung von Terpentinölen die Ermittlung der Bromzahl, die man in folgender Weise ausführt: 1 bis 2 g des Öles löst man in 100 ccm Eisessig oder noch besser in Chloroform, fügt 5 g Bromkalium, 20 ccm rauchende Salzsäure und hierauf so viel einer gestellten Kaliumbromatlösung hinzu, bis bleibende Bromreaktion eintritt. Die von Vaubel gefundenen Bromzahlen stimmen recht gut überein mit den von Wörstell erhaltenen Jodzahlen. Holde zieht die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Terpentinöle vor, und Herzfeld empfiehlt das Verhalten dieser Öle gegen konzentrierte und rauchende Schwefelsäure, welche bessere Wertmesser als die Bromzahl sein sollen.

B. Ahlström u. O. Aschan³⁾ haben französisches und amerikanisches Terpentinöl einer fraktionierten Destillation unterworfen. Aus den Versuchen der Verfasser geht hervor, dass im Terpentinöl ausser Pinen noch ein weiteres Terpen enthalten ist, welches ein dem zugehörigen Pinen entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigt. Die eigentlichen Pinenfraktionen (155 bis 156^o) bestanden nicht einmal ausschliesslich aus Pinen. Die aus den beiden Ölen gewonnenen Hydrochloride des Pinens legten die Vermutung nahe, dass ein Pseudopinen nach Semmler vorlag. Die Tatsache aber, dass die aus den höheren Fraktionen gewonnenen Hydrochloridmengen stark abnahmen, machte diese Annahme hinfällig, denn das Pseudopinen müsste Additionsprodukte liefern, die denen des Pinens identisch wären. Aus weiteren Untersuchungen geht nun hervor, dass die höheren Pinenfraktionen zwar grössere Mengen Pseudopinen enthalten, dass dieses aber nicht der einzige fremde Bestandteil dieser

¹⁾ Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 12, 231 (1905); Chem. Zentrbl. 76, II, 1393 (1905); durch Schimmel & Co., Ber., April 1906, S. 68. — ²⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. 11, 429 (1905); Chem. Zentrbl. 77, I, 199 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., April 1906, S. 69. — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39, 1441 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1906, S. 75.

Fraktionen ist. Aschan vermutet deshalb, dass möglicherweise Limonen anwesend ist; schliesslich müsste man auch noch mit dem Vorkommen von Kampfen in den höheren Pinenfraktionen rechnen.

O. Aschan¹⁾ hat weiterhin je 1,5 *ky* finnländischen Terpentin von *Pinus silvestris* L. (Kiefer oder Föhre) und von *Pinus Abies* L. (Fichte oder Rottanne) destilliert und die erhaltenen Terpentinole fraktioniert; beide Öle gingen bis auf einen sehr geringen Rückstand unterhalb 180° über. Der härtere Fichtenterpentin (Fichtenharz) ergab nur 4,5% Terpene, der halbflüssige Terpentin der Kiefer dagegen 9,2%. Auch die aus diesen Ölen gewonnenen Fraktionen weisen darauf hin, dass in den niedriger siedenden Anteilen ausser Pinen noch andere Terpene vorhanden sein müssen. Aus den vorliegenden Versuchen von Aschan erhellt das Vorkommen eines l-Pinens im Harzsaft von *Pinus Abies* L., während das schon früher nachgewiesene d-Pinen aus finnländischem, schwedischem und sehr wahrscheinlich auch russischem Terpentinoil von *Pinus silvestris* L. stammt. Ausserdem ist der sichere Nachweis von Sylvestren im Harzsaft von *Pinus sylvestris* L. erbracht. Als Grund für die stark zunehmende Linksdrehung der höheren Fraktionen des Fichtenterpentinöles vermutet Aschan einen verhältnismässig hohen Gehalt an l-Limonen, das nach Addition von Chlorwasserstoff als Dipentendihydrochlorid auftritt. Der Nachweis von Sylvestren ist insofern interessant, als Schimmel & Co.²⁾ diesen Kohlenwasserstoff schon früher im Kiefernadelöl gefunden haben.

J. Kondakow und J. Schindelmeiser³⁾ haben schwedisches Terpentinoil untersucht mit folgendem Erfolge: Das rechtsdrehende Öl lieferte eine Fraktion vom Siedepunkt 153 bis 160° ($n_D + 22^{\circ} 28'$), eine solche vom Siedepunkt 185 bis 190° ($n_D + 10^{\circ} 20'$) und einen kleinen Rückstand. Die Verfasser konnten in dem Öl ausser Dipenten und Sylvestren einen Kohlenwasserstoff nachweisen, der mit Chlorwasserstoff nicht in Verbindung zu bringen war, und dessen Siedepunkt zwischen 174 bis 176° lag ($n_D + 0^{\circ}$; $D_{19^{\circ}} 0,854$; $n_D 1,49013$); bei der Oxydation mit Permanganat ging dieser Körper in Oxyisopropylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 155° über. Da ausserdem die Cymolsulfonsäure durch ihr Baryumsalz identifiziert wurde, war der fragliche Kohlenwasserstoff als p-Cymol anzusprechen. Dasselbe Öl enthielt einen noch nicht identifizierten Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 145°.

R. Böhme⁴⁾ empfiehlt für die Bestimmung von Petroleum, Petroldestillaten und Benzol im Terpentinoil, Terpentinoilersatzmitteln und Kienöl folgende Methode: Notwendig ist ein »Säuregemisch« aus 1 Volumen rauchender und 3 Volumen konzentrierter Schwefelsäure

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 1441 (1906). — ²⁾ J. Bertram und H. Walbaum, Arch. der Pharm. **231**, 290 (1893). — ³⁾ Chem. Ztg. **30**, 722 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1906, S. 76. — ⁴⁾ Chem. Ztg. **30**, 633 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., Okt. 1906, S. 77. Vergl. hierzu diese Ztschrft. **55**, 596 (1916).

(D. 1,84), ausserdem konzentrierte Schwefelsäure (D. 1,84) und ein Kölbchen mit geteiltem Hals. Zu 20 *ccm* des Säuregemisches fügt man 10 *ccm* des zu prüfenden Öles, unter Umschwenken, wenn nötig unter Kühlung. Nach gutem Mischen fällt man mit konzentrierter Schwefelsäure auf und liest nach zwei bis drei Stunden ab. Ein Zusatz von 30% und mehr Petrolkohlenwasserstoffen lässt sich dann bestimmen, bei einem geringeren Zusatz muss man mit dem Ablesen länger warten. Den oben schwimmenden, d. h. den von der Säure nicht aufgenommenen Anteil bestimmt man refraktometrisch nach Utz. Da sich jedoch erfahrungsgemäss etwa 0,9 *ccm* von je 10 *ccm* reinen Terpentinöles bei der Behandlung als in der Säure unlöslicher Teil mit abscheiden, so müssten 10 *ccm* eines 10% Benzin oder dergleichen enthaltenden Terpentinöles $0,81 + 1 \text{ ccm} = 1,81 \text{ ccm}$, 10 *ccm* eines 30% Benzin enthaltenden Öles 3,63 *ccm* abscheiden. Das Plus trifft aber nur für Öle zu, die nicht mehr als 20% Petrolkohlenwasserstoffe enthalten; Öle mit mehr als 50% Benzingealt zeigen sogar ein starkes Minus. Der Verfasser hat eine Tabelle aufgestellt in der Kubikzentimeter der Abscheidung und die dazu gehörigen Volumenprocente der Zusätze geordnet sind; ich begnüge mich damit darauf zu verweisen.

Für die quantitative Bestimmung von Benzol in Terpentin- und ähnlichen Ölen bevorzugt Böhme die Methode von Schreiber und Zetzsche ¹⁾, nach der für ein Gemisch aus gleichen Volumen Terpentinöl und reinem Benzol die Bromzahl (g Br für 1 *ccm* Terpentinöl) 1,115 ermittelt wurde. Die Bromzahlen reiner Terpentinöle betragen durchschnittlich 2,20; nur sehr altes Öl, dessen Bromzahl noch unter 2,0 liegt, wird ungenaue Resultate liefern.

H. Herzfeld ²⁾ bemerkt zu der Methode von Böhme, dass er einerseits die Fehler des Verfahrens bei hohem Benzinzusatz bestätigen kann, dass er aber auch bei Zusatz geringer Mengen ungenügende Resultate findet. In letzteren Fällen fraktioniert er die Substanz und untersucht die einzelnen Fraktionen. Den bei der Behandlung mit Schwefelsäure hinterbleibenden Rückstand prüft Herzfeld in zweifelhaften Fällen, nach refraktometrischer Bestimmung, noch mit rauchender Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart von Harzölen.

E. Valenta ³⁾ hat versucht mittels Dimethylsulfats Teeröle in Harzöl- und Mineralölgemischen nachzuweisen und zu bestimmen; gelegentlich dieser Versuche hat er auch das Verhalten des Dimethylsulfats gegenfette Öle, Terpentinöl und Pinolin studiert. Pinolin und Terpentinöl zeigen, mit gleichen Teilen Dimethylsulfat geschüttelt, eine Volumvermehrung der Dimethylsulfatschicht, da etwa 30%

¹⁾ Chem. Ztg. 23, 676 (1899). — ²⁾ Chem. Ztg. 30, 697 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1906, S. 78. — ³⁾ Chem. Ztg. 30, 266 (1906); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1906, S. 78. — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 45, 254 (1906).

der erwähnten Körper in Lösung gehen. Durch Pinolin wird das Gemisch orange gefärbt; reines Terpentinöl gibt keine Färbung; bei der Mischung von Terpentinöl mit Dimethylsulfat tritt starke Erhöhung der Temperatur ein, während sich unter Anwendung von Pinolin eine nur kaum bemerkbare Temperaturerhöhung zeigt. Valenta ist der Ansicht, dass diese Reaktionen geeignet sind, bei der Prüfung von Terpentinölen auf einen Zusatz von Pinolin mit Vorteil Anwendung zu finden.

Um Harzessenz (Pinolin), besonders ihre bis 170° siedenden Anteile (Terpentinessenz) nachzuweisen und sie von ähnlichen Ölen, wie Terpentinöl, Kienöl, Kampferöl oder Mineralöl zu unterscheiden, wendet C. Grimaldi¹⁾ zwei Farbenreaktionen an. Die eine beruht auf der charakteristischen Grünfärbung, welche die Harzessenz oder ihre Fraktionen mit Zinn und konzentrierter Salzsäure liefern; die andere ist die Halphen'sche Reaktion²⁾ auf Harzöl, die Grimaldi weiter ausgebaut hat in bezug auf den Apparat. Zur Ausführung der ersteren Reaktion destilliert man von 100g des Untersuchungsobjektes anfangs fünfmal 3 *ccm* ab, dann fängt man Fraktionen von 5 zu 5^o bis 170° auf. Je 3 *ccm* sämtlicher Anteile versetzt man ohne Umschwenken mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure und fügt ein reiskorngrosses Stückchen metallisches Zinn hinzu; das Ganze erhitzt man im kochenden Wasserbad; nach fünf Minuten schüttelt man um und erhitzt dann abermals fünf Minuten. Je nach dem Gehalt an Harzessenz, oder einem niedrig siedenden Körper von gleichem Ursprung entsteht mehr oder weniger schnell eine intensiv smaragdgrüne Farbe; tritt die Färbung schwächer auf, so wendet man zweckmäßig eine grössere Menge Öl, etwa 200 bis 400 *ccm*, zur Untersuchung an, fängt die ersten Anteile in Fraktionen von je 30 *ccm* auf und fraktioniert erst diese, wie oben angegeben, weiter. Die anderen Öle, Terpentin-, Kien-, Kampfer- und Mineralöl geben mit Zinn und konzentrierter Salzsäure zwischen Strohgelb und Bräunlichgelb schwankende Farben. Diese Reaktion soll es ermöglichen, 5^o/₁₀ Harzessenz in Gemischen mit Terpentinöl und 10^o/₁₀ in Gemischen mit Kienöl zu erkennen.

Die Halphen'sche Reaktion, die darauf beruht, dass sich Harzessenz nach dem Einleiten von Bromdämpfen in eine Tetrachlorkohlenstofflösung der Substanz bei Gegenwart von Phenol gelbgrün färbt, führt man gleichfalls mit Fraktionen des zu untersuchenden Öles aus, die man aber erst in sechs Anteilen von je 1 *ccm*, dann wie oben von 5 zu 5^o auffängt. In Ölen, die Pinolin enthalten, tritt eine zwischen Zitronengelb und Saftgelb schwankende Farbe auf, welche nach einigen Minuten in Grün umschlägt und mit der Zeit bis zum Malachitgrün nachdunkeln kann. Die Färbung ist sehr intensiv und tritt schon mit einem Tropfen Öl auf; Gegenwart von Wasser oder Alkohol stört das

¹⁾ Chem. Ztg. 31, 1145 (1907); durch Schimmel & Co., Ber., April 1908, S. 102. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 45, 254 (1906).

Gelingen der Reaktion nicht. Terpentinöl liefert mit dem erwähnten Reagens überhaupt keine Färbung, Kienöl, Harzöl, Kampheröl u. a. eine zwischen Rot und Violett in der Mitte liegende Farbe. Grimaldi führt die Reaktion in nachstehender Weise aus: In ein weisses Porzellanschälchen von 4 *cm* Durchmesser bringt man einen Tropfen des zu untersuchenden Öles und 2 *ccm* eines Gemisches aus 1 Volumen kristallisiertem, geschmolzenem Phenol und 2 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff. Dann drückt man mittels eines Gummiballes aus einem besonderen, von Grimaldi angegebenen Glasapparat, der mit einer Lösung von 3 *ccm* Brom in 12 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff beschickt ist, Bromdämpfe über das Schälchen. Dieses geschieht mittels einer an die Bromflasche angeschmolzenen trichterartigen Stürze, die sich eng an den Rand der Schale anschliesst und in dieser Weise für eine gleichmäßige Verteilung der Dämpfe sorgt. Man lässt die Dämpfe so lange einwirken, bis an den Wänden der Schale und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Gelbfärbung auftritt, deren Tönung zwischen Zitronen- und Saftgelb schwankt. Harzessenz vom Siedepunkt 170° gibt bei dieser Behandlung eine Gelbfärbung, die sehr bald in Grün bis Malachitgrün umschlägt; je nach dem Gehalt des Untersuchungsobjektes an Harzessenz dauert das Auftreten dieser Grünfärbung verschieden lange, so dass man bei schwächerer Reaktion eine grössere Menge Material in Arbeit nehmen muss, ähnlich wie bei der oben beschriebenen Zinn-Salzsäure-Reaktion, indem man zuerst in Anteilen von 20 *ccm*, dann bei der wiederholten Fraktionierung in Mengen von 1 *ccm* auffängt.

Zur raschen Bestimmung von Petroleum in Terpentinöl schlägt H. C. Frey¹⁾ vor, 10 *ccm* des Öles in einem geteilten Rohre mit 30 *ccm* Anilin 5 Minuten lang kräftig durchzuschütteln und das Gemisch alsdann bei Seite zu stellen. Etwa vorhandenes Petroleum scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann dem Volumen nach abgelesen werden. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dass das Anilin vollständig wasserfrei ist. Nach den Angaben von Frey soll diese Methode sehr gute Resultate liefern; um sie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen haben Schimmel & Co. mit verschiedenen Mengen Petroleum versetztes Terpentinöl, und zwar von 5 bis 50%, in der oben beschriebenen Weise auf den Petroleumgehalt untersucht. Aus den Versuchen von Schimmel & Co. geht hervor, dass man mit dem Ablesen wenigstens 24 Stunden warten muss, da bei einem Gehalt bis zu 15%, Petroleum zunächst eine klare Lösung vorhanden ist, aus der sich nach vorheriger Trübung das Petroleum erst nach und nach abscheidet. Aus der von den genannten Autoren mitgeteilten Tabelle ersieht man, dass das Petroleum bei einem Gehalt bis zu 5% nach dem Verfahren von Frey nicht nachweisbar ist, erst zwischen 5 und 10% ist dies der Fall, doch bleiben die ermittelten Zahlen hinter den

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 420 (1908); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1908, S. 126.

wirklichen zurück: vereinzelt bleiben die Lösungen aber auch bei einem Petroleumgehalt des Öles bis zu 15⁰/₁₀ dauernd klar, so dass die Methode auch dann im Stich lässt. Umgekehrt findet man zu hohe Werte bei einem höheren Petroleumgehalt, indem in diesem Falle das Anilin nicht alles Terpentinöl aus seinem Gemisch mit Petroleum herauslöst. Bei einem Gehalt von 20⁰/₁₀ Petroleum fällt übrigens die Verfälschung schon durch das spez. Gew. auf, das bei Terpentinöl nicht unter 0,860 liegen soll. Wenn man nun nach diesen Erfahrungen auch nicht von vorzüglichen Resultaten sprechen kann, so glauben Schimmel & Co. doch, dass die Methode von Frey bei einem nicht zu kleinen Zusatz von Petroleum für die Begutachtung von Terpentinöl von Nutzen sein kann.

Über das «Long Leaf Pine Oil» berichtet J. E. Teeple¹⁾. Das Öl wird bei der Gewinnung von Terpentin durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Kienholz von *Pinus palustris* als Nebenprodukt gewonnen. Das käufliche Öl bildet entweder eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, die 3 bis 4% Wasser gelöst enthält, oder es ist wasserfrei und besitzt dann eine gelbe Farbe. Je nach dem Terpenegehalt schwankt das spezifische Gewicht zwischen 0,935 und 0,947. Ein gutes Handelsprodukt beginnt bei etwa 206 bis 210⁰ zu sieden; zwischen 211 bis 218⁰ gehen 75⁰/₁₀, zwischen 213 bis 217⁰ gehen 50⁰/₁₀ über. Eine Probe gab bei der Untersuchung folgende Konstanten: $D_{15,5^0}$ 0,945; n_D 1,483; $[\alpha]_D$ etwa — 11⁰. Mit steigendem Siedepunkt nahm beim Fraktionieren auch die Dichte zu und blieb bei 217⁰ konstant (etwa 0,947). Den Hauptbestandteil des Öles bildet Terpeneol. Eine nähere Charakterisierung dieses Körpers war aber noch nicht ausgeführt. Die Bildung des Nitroschlorids vom Schmelzpunkt 101 bis 103⁰, des Nitrolpiperidids mit dem Schmelzpunkt 158 bis 159⁰, des Nitroanilids, sowie die Bildung eines von Teeple als Terpinen erklärten Kohlenwasserstoffes (D 0,860) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bestätigen den starken Gehalt des Öles an Terpeneol, das wahrscheinlich als 1- Δ^1 -Menthenol-8 anwesend und bei dieser Gelegenheit zum ersten Mal in Pinusarten festgestellt ist. Das Ausgangsmaterial bildete in diesem Falle allerdings kein lebendes Holz, sondern harzreiches Kienholz, welches etwa drei Jahre gelagert hatte.

Das Long Leaf Pine Oil ist insofern von Interesse, als es zu den verschiedensten technischen Zwecken verwendbar ist; so löst es nach den Angaben von Teeple gewöhnliche Lackharze schon in der Kälte, während diese Harze bislang immer vorher geschmolzen werden mussten; auch für Kautschuk ist es eines der besten Lösungsmittel. Nitrozellulose, die in Amylacetat gelöst ist, wird durch das Öl nicht ausgefällt.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 412 (1908); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1908, S. 129.

Um Terpentinöl auf einen Gehalt an Mineralöl zu prüfen, empfiehlt R. Adan¹⁾ die alte Burton'sche Probe²⁾ an Stelle des von Herzfeld angegebenen Verfahrens, weil durch die Bildung eines auch in rauchender Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes noch nicht die Gegenwart von Benzin erwiesen ist, da dieser Rückstand auch von Harzessenz herrühren kann. Die Probe von Burton führt man zweckmäßig in folgender Weise aus: Man setzt 100 *ccm* Terpentinöl tropfenweise zu 300 *ccm* rauchender Salpetersäure und wägt oder misst den unlöslichen Rückstand, der höchstens 2% betragen soll, nach dem Waschen mit heissem Wasser. Reine Harzessenz (D_{15}^0 0,8656; $n_{D_{15}^0}$ 1,4826) gab bei der Behandlung mit Salpetersäure nur einen Rückstand von 2,1% ($n_{D_{15}^0}$ 1,455), bei der Behandlung mit Schwefelsäure aber 17% (D_{15}^0 0,8472; $n_{D_{15}^0}$ 1,463). Beim Destillieren der Harzessenz ergaben sich folgende Fraktionen: 8% vom Siedepunkt 118 bis 150°; 51% vom Siedepunkt 150 bis 180°; 27% vom Siedepunkt 180 bis 220°; 10% vom Siedepunkt 220 bis 295°; 4% Rückstand. Die Methode von Burton eignet sich demnach auch dazu, um Benzin in Harzessenz sicher nachzuweisen. Wenn ausserdem die zwischen 120 und 150° siedenden Anteile der Harzessenz mit Anilin und Essigsäureanhydrid mischbar sind, so ist damit die Abwesenheit von Benzin bewiesen.

Über den Stand der Terpentinöluntersuchung veröffentlicht J. Marcussön³⁾ eine umfangreiche Abhandlung, auf die ich hier aber nicht näher eingehen kann, da sich die Ausführungen des Verfassers in einem kurzen Referat nicht wiedergeben lassen. Marcussön bespricht die Methoden zum Nachweise von Benzin, Kienöl, Harzessenz, Benzol und seinen Homologen sowie Tetrachlorkohlenstoff im Terpentinöl. Ausserdem gibt er noch die physikalischen Konstanten von regeneriertem Terpentinöl, das bei der Darstellung von synthetischem Kampfer aus amerikanischem Terpentinöl als Nebenprodukt gewonnen wird, und über welches sich bisher Angaben in der Literatur nicht finden.

Vaubel hat, wie ich oben mitgeteilt habe, zuerst das Verhalten von Brom zu Terpentinöl und die Absorption des Broms durch das Öl zur Wertbestimmung von Terpentinölen empfohlen. Mansier⁴⁾ benutzt dieselbe Methode, um Terpentinöl auf einen Gehalt an Petroleumkohlenwasserstoffen zu untersuchen. Den Versuch führt man so aus, dass man 1 *ccm* des Öles in 5 *ccm* Chloroform löst und diese Lösung so lange mit einer wässrigen Bromlösung von 3% schüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Reine Terpentinöle verbrauchen hierbei 1,69 g Brom (etwa 60 *ccm* der Bromlösung); bei einem Gehalt an Petroleum ver-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Belgique 22, 389 (1908); Chem. Zentrbl. 79, II, 1749 (1908); durch Schimmel & Co., Ber., April 1909, S. 86. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 29, 479 (1890). — ³⁾ Mitt a. d. Kgl. Materialprüf.-Amt; Chem. Ztg. 33, 964, 978, 985 (1909); durch Schimmel & Co., Ber., April 1910, S. 109. Vergl. hierzu diese Ztschrft. 51, 378 (1912) u. 54, 526 (1915). — ⁴⁾ Ann. Chim. anal. appl. 14, 417 (1909); vergl. diese Ztschrft. 51, 145 (1912).

mindert sich dieser Wert entsprechend. Die Bromlösung stellt man auf eine Lösung von Natriumformiat (1,6125 g/l). Vaubel gibt als Bromzahl (Grammgewicht des von 1 g reinstem Terpentinöl absorbierten Broms) 2,2 bis 2,3 an; Marcusson in der vorhin erwähnten Abhandlung 2,15 bis 2,3; nach Mansier würde die auf Gewicht umgerechnete Bromzahl, bei einem spezifischen Gewicht von 0,86 für Terpentinöl, 1,96 sein.

Zur Bestimmung des Abdampfungsrückstandes des Terpentinöls erwärmt man das Öl gewöhnlich in einer Schale im Wasserbade; auf diese Weise findet man zu hohe Werte, weil das Öl sich gerade bei der Temperatur des Wasserbades am schnellsten oxydiert und beträchtlich verharzt. H. Herzfeld¹⁾ ermittelt deshalb den Abdampfungsrückstand in der Nähe der Siedetemperatur des Öles; er bettet eine Platinschale bis zum Rande in ein Sandbad, erhitzt auf 155° und fügt bei dieser Temperatur langsam 5 *ccm* Öl zu. Nach dem Aufhören der Dampfentwicklung erhitzt er noch eine Viertelstunde weiter. Die Werte verschiedener Versuche stimmen gut überein; sehr bedeutend sind aber die Abweichungen der nach diesem Verfahren und der nach der Wasserbadmethode erhaltenen Zahlen.

C. Kollo²⁾ schlägt vor, die Methode von Herzfeld in folgender Form auszuführen: Man drückt die Schale, zur Vermeidung der Entzündung der sich plötzlich bildenden Terpentinöldämpfe, nach der Angabe von Guigues, in einen Blechring von etwa fingerdicker Breite. Der Ring bewirkt eine stärkere Verdampfung an der Berührungsstelle; jeder Tropfen verdampft sofort, man kommt schneller und sicherer zum Ziel. Die Schale darf über den Ring nur mit einem ganz schmalen Saum herausragen; man bettet sie bis zu dem Ring in das Sandbad, erhitzt auf 155° und gibt das Öl aus einem zweimal rechtwinklig umgebogenen, zur Spitze ausgezogenen Scheidetrichter ganz langsam zu (100 Tropfen in der Minute). Nach dem Verdampfen des Öles hält man die Temperatur noch 15 Minuten auf 155°.

Darmois³⁾ hat die Zusammensetzung von Terpentinölen mittels der Rotationsdispersion zu ermitteln versucht. Es war ihm hierbei gelungen, in einem rechtsdrehenden Öl in der zwischen 155 und 163° siedenden Fraktion einen stark rechtsdrehenden (*d*-Pinen) und einen schwach linksdrehenden Körper nachzuweisen. Darmois⁴⁾ hat das gleiche Verfahren auf ein in 20 Fraktionen zerlegtes linksdrehendes Terpentinöl angewandt; aus den Versuchen geht hervor, dass dieses Öl sich ähnlich aus einem stark und einem schwach linksdrehenden Kohlenwasserstoff zusammensetzte. Der letztgenannte Körper war

¹⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1909, S. 174; Pharm. Zentralhalle 51, 72 (1910); durch Schimmel & Co., Ber., April 1910, S. 116. — ²⁾ Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1909, S. 174; Pharm. Zentralhalle 51, 154 (1910). — ³⁾ Compt. rend. 147, 195 (1908). — ⁴⁾ Compt. rend. 149, 730 (1909); durch Schimmel & Co., Ber., April 1910, S. 117.

identisch mit dem des früher untersuchten Öles. Da auch Darmois, wie Vezes, aus dem Öle der Aleppoföhre zu etwa 90% ein d-Pinen mit der Drehung $[\alpha]_D + 48^\circ$ darstellte, so nahm man aus diesen optischen Konstanten den Gehalt des fraglichen Öles an beiden Bestandteilen zu 62% l-Pinen und 38% an dem neuen, schwach linksdrehenden Körper an. Darmois hält diesen Körper, trotz der bei der Oxydation erhaltenen geringen Menge von Nopinsäure, für Nopinen. Die ermittelte Rotationsdispersion betrug bei dem d-Pinen aus dem Öl der Aleppoföhre 2,02; für den anderen Kohlenwasserstoff ist keine Zahl angegeben.

Ich habe oben die Resultate der Versuche von E. Teeple mitgeteilt, welche dieser Forscher bei der Untersuchung von «Long Leaf Pine Oil» erhalten hat. Nach den Mitteilungen von Schimmel & Co.¹⁾ werden zur Darstellung dieses Öles meistens die Stümpfe von *Pinus palustris* «Long leaf pine» angewandt, wonach das Öl denn auch Long leaf Pine Oil heisst. Auch unter der Bezeichnung Light Wood Oil und Oil of Fir kommen ähnliche Produkte in den Handel; die Namen White und Yellow Pine Oil scheinen dagegen Benennungen für Fraktionen zu sein.

Die von Schimmel & Co. untersuchten Präparate von Yellow Pine Oil wichen in ihren Eigenschaften von den Zahlen, die Teeple für dieses Öl ermittelte, teilweise ab. So schwankte das spezifische Gewicht zwischen 0,941 und 0,954 bei 15°, die Drehung zwischen + 6° und — 5°. Diese verschiedenen Werte sind wohl teilweise bedingt durch die Verschiedenheit des Ausgangsmaterials, welches oft nicht derselben Pinusart entstammt, anderenteils durch einen mehr oder weniger grossen Gehalt an Terpenen, besonders der Pinenfraktion. Diese Öle sollen sehr gute Lösungsmittel für gewöhnliche Lackharze, Kautschuk und andere Körper sein; sie haben aber in theoretischer Beziehung ein grosses Interesse, insofern, als zum ersten Male in Pinusarten das Auftreten von α -Terpineol festgestellt ist.

Ein von Schimmel & Co. untersuchtes Yellow Pine Oil zeigt folgende Konstanten: D_{15}° 0,9536; $[\alpha]_D - 3^\circ 26'$; $n_{D_{20}^\circ}$ 1,48537; Säurezahl 0; Esterzahl 14,2 (entsprechend 4,9% Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$), Esterzahl nach der Azetylierung 161,4 (entsprechend 50,5% Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Bei der Azetylierung in Xylollösung ergab sich ein Gehalt von 58% Alkohol. Der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190 und 220°.

Das Öl wurde durch fraktionierte Destillation in verschiedene Anteile zerlegt. Aus den letzten Fraktionen schied sich hierbei ein fester Körper aus, der aus l- α -Terpineol bestand. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung lag bei 35°; $[\alpha]_D$ in einer 25%igen alkoholischen Lösung — 4° 40'. Das Terpeneol wurde noch näher identifiziert durch den Schmelzpunkt des Phenylurethans, der bei 111 bis 113° lag. Teeple hatte diesen Alkohol schon als einen Bestandteil dieser Öle nachgewiesen, doch hat er

¹⁾ Schimmel & Co., Ber., April 1910, S. 103.

diesen Körper in fester Form nicht erhalten können. Schimmel & Co. haben die durch Ausfrieren von dem festen Terpeneol getrennten Anteile einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und die einzelnen Fraktionen getrennt untersucht. Hierbei ergaben sich Kohlenwasserstofffraktionen und Alkoholfraktionen.

Die Resultate der Untersuchungen von Schimmel & Co. lassen sich in folgender Weise zusammenfassen: In dem Yellow Pine Oil kommt das schon von Teeple nachgewiesene α -Terpeneol vor, welches die Verfasser in fester Form erhalten konnten. Ausserdem haben Schimmel & Co. noch folgende Körper aus dem fraglichen Öle dargestellt: α - und β -Pinen, Kamphen, 1-Limonen, Dipenten, γ -Terpinen, Zineol, 1-Fenchylalkohol, Kampfer, 1-Borneol und Methylchavicol. Zineol, Fenchylalkohol, Kampfer und Methylchavicol sind zum ersten Male als Bestandteile eines Öles der Abietineen aufgefunden worden.

Zur Begutachtung eines Terpentingöles schlägt P. Klason¹⁾ eine Methode vor, die auf der Umsetzung des im Terpentingöl enthaltenen Pinenperoxydes mit Cymolmerkaptan unter Bildung von Cymoldisulfid beruht. Das Cymolmerkaptan kann man mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung titrieren nach der Gleichung:



Man ist auf diese Weise in der Lage den Verbrauch an Merkaptan zu bestimmen. Zur Ausführung des Versuches hat man eine Lösung von 5 *ccm* Cymolmerkaptan zu 100 *ccm* Alkohol nötig, die man auf $\frac{1}{10}$ Jodlösung stellt. Man bringt nun 5 *ccm* des zu prüfenden Öles nebst 5 *ccm* der Merkaptanlösung in eine etwa 30 *ccm* fassende Flasche, füllt mit Alkohol auf, schüttelt kräftig durch und lässt 24 Stunden stehen. In der Regel ist nach dieser Zeit die Reaktion beendet. Alsdann verdünnt man den Inhalt der Flasche mit etwa 100 *ccm* Alkohol und titriert mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zum Eintreten einer braunen Färbung. Stärkelösung kann man bei dieser Titration als Indikator nicht anwenden.

Lässt man frisch destilliertes Terpentingöl in einem Becherglase an der Luft stehen, so steigt der Pinenperoxydgehalt allmählich bis zu einem Maximum. Das französische Terpentingöl besitzt die grösste Peroxydbildung; Dipenten und Terpinolen geben bedeutend niedrigere Werte. Das Aktivierungsvermögen des Sylvestrens ist viel niedriger als das des Pinens.

Zur Untersuchung des Terpentingöles schlägt P. van der Wielen²⁾ eine Änderung der Schwefelsäuremethode vor. Zur Ausführung des Versuches bringt man in einen Kolben von etwa einem Liter Inhalt 80 *ccm* Schwefelsäure (D. 1,698), fügt 20 *ccm* des zu untersuchenden Öles zu und lässt das Gemisch eine Stunde lang unter häufigem Um-

¹⁾ Chem. Ztg. 35, 537 (1911); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1911, S. 93. — ²⁾ Pharm. Weekbl. 8, Nr. 35 (1911); durch Schimmel & Co., Ber., April 1912, S. 119.

schütteln stehen. Man setzt nun 300 *ccm* Wasser zu und destilliert das nicht angegriffene Öl in eine Flasche mit geteiltem Hals. Von dem getrockneten überdestillierten Öle bestimmt man den Brechungsindex und die Entmischungstemperatur der Lösung in Anilin; ferner muss man die Refraktion des ursprünglichen Öles kennen. Aus diesen Werten, sowie aus der Menge des durch Schwefelsäure nicht polymerisierten Öles soll man nach van der Wielen mit Sicherheit auf einen Zusatz von Kohlenwasserstoffen schliessen können. Unter Kohlenwasserstoffen scheint der Verfasser Petroleumkohlenwasserstoffe zu verstehen. Nach diesem Verfahren hat der Autor eine grosse Anzahl von Terpentinölen, sowie verschiedene Ersatzmittel und Mischungen mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen untersucht; die Resultate dieser zahlreichen Versuche finden sich in einer Tabelle zusammengestellt, auf die ich verweisen muss.

Zum Nachweis von Kienöl im Terpentinöl benutzt Herzfeld schweflige Säure und Kalihydrat, wie ich oben mitgeteilt habe. Die Methode mit Kalihydrat hat H. Wolff¹⁾ in folgender Weise abgeändert: Man schüttelt 0,5 bis 1 *ccm* Kalilauge (D. 1,3) mit dem Öl, erwärmt das Gemisch 2 bis 5 Minuten auf dem Wasserbade und fügt zur Trennung der Emulsion 3 *ccm* Wasser zu. Kienöl färbt die wässerige Schicht braun, Terpentinöl gibt gar keine oder nur geringe Färbung. Wolff teilt ausserdem noch zwei weitere Reaktionen auf Kienöl mit, die man in folgender Weise ausführt: Man kocht 5 *ccm* des zu prüfenden Terpentinöles mit fünf Tropfen Nitrobenzol auf, fügt 2 *ccm* Salzsäure von 25%₁₀ zu und erhält nochmals zehn Sekunden im Sieden; Kienöl soll sich hierbei braun, die Salzsäure braun bis schwarz färben; Terpentinöl soll viel hellere Färbungen geben. Die zweite Reaktion stellt man wie folgt an: Man fügt zu einem Gemisch von je 4 *ccm* Ferrichloridlösung (1:2500) und Ferricyankaliumlösung (1:500) zwei bis höchstens zehn Tropfen des fraglichen Terpentinöles und schüttelt kräftig durch; Kienöl soll sehr schnell eine starke Fällung von Berlinerblau bewirken, Terpentinöl dagegen erst nach Stunden eine bemerkbare Abscheidung hervorgerufen.

Denselben Gegenstand behandelt C. Piest²⁾ in einer Mitteilung. Der Verfasser prüft Terpentinöl auf einen Gehalt an Kienöl in folgender Weise: Man schüttelt in einem Reagenzglase 5 *ccm* Essigsäureanhydrid mit 5 *ccm* Terpentinöl und setzt unter Schütteln und Abkühlen zehn Tropfen konzentrierte Salzsäure zu. Nach dem völligen Erkalten fügt man nochmals unter Umschütteln fünf Tropfen konzentrierte Salzsäure zu, wobei die Flüssigkeit sich wieder erwärmt und eine klare Lösung entsteht. Kienöl soll hierbei schwarz werden, Terpentinöl dagegen

¹⁾ Farben-Ztg. 17, 21 u. 78 (1911); durch Schimmel & Co., Ber., April 1912, S. 124. — ²⁾ Chem. Ztg. 36, 198 (1912); durch Schimmel & Co., Ber., April 1912, S. 124.

wasserhell bleiben. Alte Terpentinöle muss man vor der Prüfung in allen Fällen zuerst destillieren.

Den Wert der Schwefelsäureprobe bei der Untersuchung von Terpentinölen bespricht H. Wolff¹⁾ in einer Abhandlung. Bei der Darstellung von Pinen aus Terpentinöl ergeben sich Vor- und Nachläufe, die zusammengemischt in den Handel kommen und dem Terpentinöl zugefügt werden. Nach den Versuchen des Verfassers kann man derartige Zusätze kaum noch nachweisen. Erstens geht der Nachlauf zum grössten Teil, wenn er mit Terpentinöl destilliert wird, bei einer niedrigeren Temperatur über, als wenn man ihn für sich fraktioniert; zweitens scheidet sich mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mehr aus den Gemischen ab, als man nach der Menge des Rückstandes erwarten sollte. Es scheint, dass die Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart hochsiedender Terpentinölbestandteile weniger intensiv ist. Auch bei reinen Terpentinölen, die bemerkbar verharzt sind, beobachtet man eine erhöhte Abscheidung mit Schwefelsäure. Ist der Verdampfungsrückstand nur wenig erhöht, und zeigt die Abscheidung mit rauchender Schwefelsäure eine bemerkbare Erhöhung, so darf man auf einen Zusatz von Abfallprodukten zum Terpentinöl schliessen. Bei einer starken Verharzung hat man überhaupt kein Unterscheidungsmerkmal für die beiden Fälle.

Zur Prüfung von Terpentinöl auf einen Gehalt an Kolophonium oder Petroleumdestillaten vermischt R. Marcille²⁾ Terpentinöl mit Schwefelsäure in einem von Tortelli konstruierten Apparate und bestimmt die dabei auftretende Temperaturerhöhung, um so die Anwesenheit von Verfälschungsmitteln festzustellen. Ausserdem bestimmt Marcille die Menge Essigsäure von 90% die zur Lösung eines bekannten Volumens Terpentinöl erforderlich ist. Terpentinöl und seine Verfälschungen sind in Essigsäure verschieden löslich, man kann also auf diese Weise die Anwesenheit von Zusätzen ermitteln.

Um das amerikanische Terpentinöl auf Petroleumkohlenwasserstoffe zu untersuchen, empfiehlt E. J. Parry³⁾ die Schwefelsäuremethode von A. Eibner und O. Hue⁴⁾. Für den Nachweis von Holzterpentinöl im amerikanischen Terpentinöl hält E. J. Parry die Bestimmung der Brom- oder besser noch der Jodzahl für zweckmässig. Das Holzterpentinöl besitzt eine Jodzahl von 230 bis 300, die bei der Destillation erhaltenen letzten 10% zeigen sogar eine noch niedrigere Jodzahl. Für die amerikanischen Terpentinöle liegt die Jodzahl zwischen 360 bis 375 (nach Hübl) oder 335 bis 350 (nach Wijs) und für die letzten 10% nach beiden Methoden nicht unter 350.

¹⁾ Farben-Ztg. 17, 1492 (1912); Chem. Zentrbl. 83, I, 1930 (1912); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1912, S. 109. — ²⁾ Bull. Soc. chim. (IV.) 11, 762 (1912); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1912, S. 109. — ³⁾ Chemist and Druggist 81, 340 (1912); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1912, S. 110. — ⁴⁾ Chem. Ztg. 34, 643 u. 657 (1910). Vergl. diese Ztschrift. 55, 596 (1916).

Über Lärchenterpentinöl machen Schimmel & Co.¹⁾ Mitteilung. Die Autoren haben aus zuverlässiger Quelle stammenden Lärchenterpentin untersucht mit folgendem Ergebnis: Die Droge war nach dem Filtrieren klar, schwach gelb gefärbt, von eben noch flüssiger Konsistenz und den Konstanten: $\alpha_D + 29^\circ 20'$; Säurezahl 69,5; Esterzahl 55,9; klar löslich in drei Teilen Alkohol von 80 $\frac{0}{10}$ und bis auf wenige Flocken löslich in Petroläther. Bei der Destillation mit Wasserdampf ergaben sich 13,5 $\frac{0}{10}$ eines Öles, welches folgende Eigenschaften zeigte: $D_{15} 0.8649$; $\alpha_D - 8^\circ 15'$; $n_{D_{20}} 1.46924$; Säurezahl 0; Esterzahl 5,9; löslich in 6 Volumen und mehr Alkohol von 90 $\frac{0}{10}$. Siedeverhalten im Ladenburg'schen Kölbchen (753 mm): 157 bis 161 $^\circ$ 60 $\frac{0}{10}$, 161 bis 164 $^\circ$ 20 $\frac{0}{10}$, 164 bis 168 $^\circ$ 6 $\frac{0}{10}$; Rückstand 14 $\frac{0}{10}$.

Schimmel & Co. haben bei dieser Gelegenheit eine von L. E. Walbum²⁾ empfohlene Methode zur Untersuchung von venetianischem Terpentin einer Nachprüfung unterworfen. Walbum gibt folgende Anweisung zur Ausführung des Versuches: 10 g venetianischen Terpentin löst man in 30 g Äther und stellt die Lösung in verschlossener Flasche in ein kleines Wasserbad bei gleichbleibender Temperatur von 20,5 $^\circ$. Nach Verlauf von zehn Minuten mischt man 8 ccm 2 n-Ammoniak, welche man vorher auf dieselbe Temperatur erwärmt hat, zu. Die hierdurch entstehende vollständig klare Flüssigkeit soll nach höchstens 11 Minuten langem Stehen zu einer Gallerte erstarren.

Schimmel & Co. machten bei der Prüfung ihres Lärchenterpentin die Erfahrung, dass eine derartige Mischung erst nach einem Stehen von etwa 24 Stunden, und auch dann nur teilweise, zu einer Gallerte erstarrt war. Die Autoren tragen deshalb Bedenken einen Lärchenterpentin auf Grund der Walbum'schen Methode für nicht probehaltig zu erklären, bevor nicht weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand Klarheit gebracht haben.

Zur Prüfung von Terpentinöl schreibt das D. A. B. V nur die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Siedeverhaltens und der Löslichkeit in Weingeist vor. Diesen Prüfungsmodus hält H. Wolff³⁾ nicht für ausreichend, um in allen Fällen Zusätze von Benzin oder Kienöl aufzudecken; er schlägt deshalb vor die Bromzahl in folgender vereinfachter Form zu bestimmen, die sich in jedem Apothekenlaboratorium leicht ausführen lässt: 50 ccm einer Bromlösung, die man sich durch Lösen von 5,60 g Kaliumbromat und 20,0 g Kaliumbromid zu einem Liter Wasser herstellt, überschichtet man in einer Flasche mit Glasstopfen mit 10 ccm einer Lösung von 2 g Terpentinöl in 50 ccm Benzin und fügt hierauf 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (Acidum sulfuricum dilutum D. A. B. V) zu. Die Flasche verschliesst man sofort und schüttelt eine Minute lang. Bei reinem Terpentinöl muss die oben befindliche

1) Schimmel & Co., Ber., Oktober 1912, S. 112. — 2) Pharm. Zentralhalle 49, 911 (1908). — 3) Pharm. Ztg. 58, 285 (1913); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1913, S. 99.

Benzinschicht nach dem Absitzen farblos erscheinen, bei einem Öl, welches Benzin enthält, ist sie dagegen durch aufgelöstes Brom mehr oder weniger gefärbt.

In einer späteren Veröffentlichung gibt Wolff¹⁾ noch eine exakte Vorschrift zur Bestimmung der Bromzahl, welche dem Apotheker die Verwendung der Bromlösung nach dem D. A. B. V ermöglicht. Den Versuch führt man in folgender Weise aus: 2 ccm oder 2 g Terpentinöl füllt man in einem Maßkölbchen mit Benzin zu 100 ccm auf; 4 ccm dieser Lösung fügt man aus einer Glashahrbürette zu einer Mischung von je 50 ccm der officinellen Kaliumbromat- und Kaliumbromidlösung, die sich in einer Flasche mit Glasstopfen befindet. Man setzt nun noch 5 ccm Schwefelsäure hinzu, verschliesst die Flasche und schüttelt unter wiederholtem vorsichtigem Lüften des Stopfens etwa eine Minute lang. Alsdann setzt man tropfenweise so lange von der Terpentinöllösung zu, bis die vorher durch Brom rot gefärbte Benzinschicht durch einen neuen Tropfen völlig entfärbt wird; dabei muss man jedesmal mehrere Sekunden lang kräftig schütteln. Für reines Terpentinöl gibt Wolff die Bromzahl zu 215 bis 230 an, gelegentlich sollen auch Bromzahlen bis zu 210 herab vorkommen. Zur Prüfung auf Kienöl, die Wolff noch für wünschenswert hält, wendet er die Herzfeld'sche Probe in etwas abgeänderter Form an, indem er das Terpentinöl nicht mit wässriger schwefliger Säure, sondern mit einer 10⁰/₁₀ igen wässrigen Lösung von Natriumsulfit schüttelt unter gleichzeitiger Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure.

Wenn ein Refraktometer zur Hand ist, soll sich eine Bestimmung des Brechungsindex empfehlen. Reines Terpentinöl zeigt bei 15⁰ einen Index von 68 bis 72 des Zeiss'schen Butterrefraktometers ($n_{D_{15}^0}$ 1,471 bis 1,474).

Nach der Ansicht von Wolff könnte im D. A. B. V die Angabe über die Löslichkeit fortfallen, wenn man die Bromzahl aufnehmen würde, die seiner Ansicht nach selbst in ihrer primitiven Form sehr viel mehr sagt, als eine Bestimmung der Löslichkeit. Schliesslich empfiehlt er, bei *Oleum Terebinthinae rectificatum* das spezifische Gewicht auf 0,863 bis 0,870 (15⁰) (gegen 0,860 bis 0,870 D. A. B. V) festzusetzen und die Siedegrenze etwas zu erweitern, etwa so, dass mindestens 95⁰/₁₀ bis 162⁰ übergehen sollen. Der Text des D. A. B. V lautet in dieser Beziehung: »Gereinigtes Terpentinöl siedet bei 155 bis 162⁰.«

Ich habe oben eine Methode von Klason besprochen, die zur Begutachtung von Terpentinöl die Reaktion zwischen Pinenperoxyd und Cymolmerkaptan benutzt und bei welcher Cymoldisulfid als Endprodukt entsteht. Krummhaa²⁾ hat mittels dieses Verfahrens den Peroxyd-

¹⁾ Pharm. Ztg. 58, 470 (1913); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1913, S. 99. — ²⁾ Farben-Ztg. 18, 1280 (1913); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1913, S. 100.

gehalt und damit auch die trocknende Wirkung des Terpentins geprüft. Aus den Versuchen von Krumbhaar geht hervor, dass sich der Gehalt an Peroxydsauerstoff durch heftiges Durchrühren des Terpentins mit Luft bedeutend steigern lässt. Beim Erhitzen sinkt der Peroxydgehalt. Das Benzoylsuperoxyd zeigt eine grosse Trocknungswirkung auf Firnisse, die beim Erhitzen ebenfalls abnimmt. Sowohl Terpentins, wie Benzoylsuperoxyd brauchen zur Ausübung ihrer Trocknungswirkung ein Sikkativ.

Ich habe oben das von Walbum angegebene Verfahren zur Prüfung von Lärchenterpentin (venetianischem Terpentin) besprochen, welches von Schimmel & Co. einer kritischen Prüfung mit negativem Erfolge unterworfen worden ist. C. Sütöla¹⁾ hat sehr zahlreiche Muster von Lärchenterpentin nach der Walbum'schen Methode untersucht; aus seinen Versuchen ergibt sich, dass er dieses Verfahren ebenso wenig wie Schimmel & Co. zur Untersuchung von Lärchenterpentin empfehlen kann.

Vor längerer Zeit haben Engler und seine Mitarbeiter nachgewiesen, dass sich das Amylen unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu Polyolefinen polymerisiert, die alsdann in wasserstoffreichere Paraffine, in Naphthene (Zyklohexane) von gleicher prozentualer Zusammensetzung und in wasserstoffärmere Schmieröle zerfallen. W. Steinkopf und M. Freund²⁾ haben nachgewiesen, dass das französische Terpentins und das reine 1-Pinen sich ähnlich verhalten. Versetzt man Terpentins ohne Verdünnungsmittel mit frisch hergestelltem Aluminiumchlorid, so wird die Reaktion unter Selbsterwärmung so heftig, dass Explosionen eintreten, wenn man nicht sehr vorsichtig arbeitet. Trägt man dagegen das Aluminiumchlorid nach und nach unter Kühlung und Zentrifugieren ein, so resultiert eine aus Polymerisationsprodukten des Pinen bestehende zähe Masse in guter Ausbeute. Um diese Produkte zu zersetzen, erhitzt man sie mit Aluminiumchlorid am Rückflusskühler; dabei bilden sich Gase, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und höher siedende Anteile. Die Gase bestehen vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, welchen auch zyklische Kohlenwasserstoffe und in sehr geringer Menge ungesättigte Kohlenwasserstoffe beigemischt sind. Die höher siedenden Anteile enthalten neben wenig Benzol hauptsächlich Naphthene und Polynaphthene, sowie andere gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die höchst siedenden Anteile sind ähnlich wie die verschiedenen natürlichen und künstlichen Schmieröle zusammengesetzt.

Das sogenannte Holzterpentins, welches aus Holzabfällen und Kieferstümpfen auf verschiedene Weise dargestellt wird, betrachtet man oft als ein dem Kienöl etwa gleichwertiges Erzeugnis. Man trifft

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 55, 2 (1914); durch Schimmel & Co., Ber., April 1914, S. 94. — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 47, 411 (1914); durch Schimmel & Co., Ber., April 1914, S. 93.

nun tatsächlich im Handel Holzterpentinöle von minderwertiger Beschaffenheit an; nach M. Adams¹⁾ kann man aber auch solche herstellen, die dem Harzterpentinöl in Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich sind. Im Handel mit diesen Ölen ist es ein grosser Fehler, dass sie ohne jede Klassifizierung, sowohl gute als auch schlechte, unter derselben Bezeichnung verkauft werden.

Adams hat die Terpentinöle aus dem Holze der im Westen der Vereinigten Staaten vorkommenden Kiefern untersucht. Hierhin gehören *Pinus ponderosa* Laws. (Western yellow pine), *Pinus Jeffreyi* Murray (Jeffrey pine) und *Pinus monophylla* Torr. (Single leaf nut pine). Die Darstellung des Öles erfolgte nach dem Verfahren von Adams und Hilton²⁾ durch Destillation des Holzes aus einer Retorte, die von heissem Öl umspült war. Das Destillat zerlegte Adams in drei Fraktionen: 1. Siedepunkt bis 160°; 2. Siedepunkt 160 bis 220°; 3. Siedepunkt über 220°. Zur Untersuchung gelangte nur Fraktion 1. Die zweite Fraktion enthielt grössere Mengen Zersetzungsprodukte, die durch Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge und darauf folgende Dampfdestillation entfernt werden konnten. Da durch solche Eingriffe die chemische Zusammensetzung des Öles leicht eine Änderung erfährt, kamen die zweite und dritte Fraktion nicht zur Untersuchung.

Das Holzterpentinöl von *Pinus ponderosa* besass den charakteristischen Geruch des Holzes dieser Kiefer. D_{15}^0 0,8626; α_D — 13,15°; n_D 1,4727. Das Öl enthielt α Pinen, β -Pinen und Limonen. β -Pinen bildet den Hauptbestandteil dieses Öles.

Die Untersuchung des Holzterpentinöles von *Pinus Jeffreyi* erstreckte sich besonders auf die botanische Bestimmung des Ausgangsmaterials, weil *Pinus monophylla* und *Pinus Jeffreyi* schwer zu unterscheiden sind; viele Autoren betrachten *Pinus Jeffreyi* als eine Varietät von *Pinus monophylla*, auch sollen Übergangsformen bekannt sein. Die chemische Zusammensetzung der Öle beider Kiefern ist recht verschieden; es wäre deshalb die Untersuchung des Öles einer Übergangsform sehr interessant. Das Holzterpentinöl von *Pinus Jeffreyi* bestand aus n-Heptan zu 90—95% (Siedepunkt 99 bis 100,5°; D_{15}^0 0,6877; α_D + 0; $n_{D_{20}^0}$ 1,3890). Möglicherweise enthält das Öl auch Limonen und Zitronellal, doch war die zur Untersuchung verfügbare Menge so gering, dass auf diese Körper nicht näher geprüft werden konnte. Holz- und Balsamterpentinöl von *Pinus Jeffreyi* zeigen ähnliche Eigenschaften und Zusammensetzung.

Das Holzterpentinöl von *Pinus monophylla* war nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf farblos und besass einen sehr charakteristischen aromatischen Geruch. Es zeigte folgende Eigenschaften: D_{15}^0 0,9702; $\alpha_{D_{20}^0}$ + 21,15°; $n_{D_{15}^0}$ 1,4771. Adams konnte in einer Fraktion vom Siedepunkt 50 bis 60° (15 mm) (D_{15}^0 0,8691; $\alpha_{D_{20}^0}$ + 29,76°:

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 957 (1915); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1910, S. 58. — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 378 (1914).

$n_{D_{15}^0}$ 1,4693); die 77,9% des Öles ausmachte, α -Pinen nachweisen; β -Pinen konnte er nicht mit Sicherheit identifizieren; er erhielt zwar ein kleines Quantum eines Salzes, das anscheinend mit nopsäurem Natrium identisch war, doch war eine Reinigung nicht durchführbar. Ferner erhielt Adams aus der Fraktion vom Siedepunkt 80 bis 135° (15 mm) (D_{15}^0 0,8982; $n_{D_{15}^0}$ 1,4856) durch Behandeln mit Salzsäuregas Cadinen-chlorhydrat; er schliesst hieraus auf einen Gehalt an Cadinen in dem ursprünglichen Öle. Das Holzterpentinöl von *Pinus monophylla* zeigt wie das vorübergehende von *Pinus Jeffreyi* eine grosse Übereinstimmung in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus dem Terpentin des entsprechenden Baumes destillierten Öle.

H. W. Fosse¹⁾ bezeichnet mit dem Namen «Norwegisches Terpentinöl» ein Öl, das man in den Zellulosefabriken als Abfallprodukt erhält. Schimmel & Co. haben schon wiederholt darauf hingewiesen, dass man den Namen Terpentinöl nur dem aus Terpentin durch Destillation mit Wasserdampf dargestellten Präparate geben darf, und dass es nicht zweckmässig ist, Öle wie das von Fosse beschriebene ohne weiteres Terpentinöl zu nennen.

Die Darstellung des »Norwegischen Terpentinöles« geschieht in folgender Weise: Man bringt geschnittenes Holz von Kiefer und Tanne in geschlossene, eiserne Gefässe zusammen mit der sogenannten Sulfitlauge und kocht unter einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären, wobei man die entweichenden Dämpfe kondensiert. Durch das Sulfitkochen bilden sich übelriechende Verbindungen, die dem rohen Öle einen sehr unangenehmen Geruch verleihen. Durch einen Reinigungsprozess, bei welchem Chlorkalk und Salzsäure Anwendung finden, kann man es grösstenteils von diesen Körpern befreien.

Das rohe Öl zeigt folgende Eigenschaften: D_{15}^0 0,8918; $\alpha_{D_{20}^0} + 7,05^0$. Das Öl enthält schwefelhaltige Körper von bisher unbekannter Natur. In einer rechts drehenden Fraktion (+ 0,12%), die den Hauptteil des Öles ausmachte, konnte Fosse α -Pinen nachweisen, durch die Darstellung des Nitroschlorids vom Schmelzpunkt 102° und des Hydrochlorids vom Schmelzpunkt 123 bis 124°. In einer Fraktion vom Siedepunkt 177 bis 185° war möglicherweise Sylvestren anwesend; Fosse konnte zwar die Reaktion mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten, es entstand aber ein Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt der Verfasser nicht mitteilt, von dem er aber sagt, dass er nicht genau mit dem des Sylvestrenchlorhydrates übereinstimmte. In der Fraktion vom Siedepunkt 155—220° (18 mm) konnte der Verfasser Cadinen nicht nachweisen; in gleicher Weise blieb ein Versuch erfolglos, kienöhlhaltige Bestandteile mittelst der Reaktion von Herzfeld mit Natriumsulfit und Schwefelsäure nachzuweisen. Das gereinigte Öl besitzt folgende Eigenschaften: D_{20}^0 0,8717; $\alpha_{D_{20}^0} + 12,8^0$; es ist fast farblos.

¹⁾ Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 25, 303 (1915); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1916, S. 59.

Über galizisches Kienöl hat K. Ihnatowicz¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Das galizische Kienöl, das man in Nisko durch trockenē Destillation von Kiefernholzabfällen (von *Pinus silvestris* L.) darstellt, riecht scharf durchdringend und ist rot gefärbt. D_{15}^0 0,8828; Siedepunkt 155 bis 186°; $\alpha_D + 21^0 46'$; n_D 1,47515; Säurezahl 6,61. Beim Stehen scheidet sich aus dem Öl ein dunkelbrauner Körper aus und zwar besonders reichlich aus der Fraktion von 50 bis 155°. Das Öl enthält keine Phenole, aber Aldehyde und Ketone in einer Menge von 5%; das von diesen Verbindungen befreite Öl riecht mild und angenehm. An Säuren enthält das Öl wahrscheinlich Essigsäure und geringe Mengen höherer Fettsäuren. Die Destillation über Kaliumhydroxyd und Natrium war durch die Ausscheidung von braunen flockigen Massen sehr erschwert. Es gelang schliesslich, einen sauerstofffreien Anteil darzustellen vom Siedepunkt 157 bis 158° (D_{22}^0 0,8594; $\alpha_D + 25^0 48'$; n_D 1,46757), der aus α -Pinen bestand. Der Schmelzpunkt des aus diesem hergestellten Nitrosochlorids lag bei 103°, der des Nitrolpiperidids bei 110°. In der Fraktion vom Siedepunkt 156 bis 166° fand sich β -Pinen, das sich durch Oxydation zu Nopinsäure vom Schmelzpunkt 128° identifizieren liess. In einer Fraktion die von 159,5 bis 161,5° übergang (D_{22}^0 0,8597; $\alpha_D + 24^0 51'$; n_D 1,46811) konnte der Verfasser Kamphen durch Überführung in Isoborneol vom Schmelzpunkt 211,5° nachweisen. Die Fraktion vom Siedepunkt 163—166° lieferte ein Nitrolbenzylamin vom Schmelzpunkt 121—122°, was auf die Gegenwart von α -Pinen hinweist.

1) *Czasopismo Techniczne* 1911, Nr. 23 u. 24; durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1916, S. 60.