

und diese als wichtig hervorzukehren, statt die allein wichtige neue Heilwirkung in den Vordergrund zu stellen; sie zwang also den Anmelder oder seinen Vertreter zu einem unwürdigen Versteckspiel. Wo aber auch mit der größten Künstlichkeit keine solche an sich gleichgültige, neue, sogenannte technische Wirkung des angewandten Verfahrens oder des Mittels dargetan werden konnte, wurde die Patentierung des Verfahrens überhaupt abgelehnt und damit wiederum der für die Allgemeinheit unerwünschte Zustand herbeigeführt, daß das Interesse an der Einführung des wertvollen neuen Heilmittels für den Fabrikanten schwand und dieses dann unbenutzt blieb. Die Verkehrtheit dieser Praxis führte auf der Kasseler Hauptversammlung zur einstimmigen Annahme der von Fertig vorgeschlagenen Resolution:

„Es liegt keine Veranlassung vor, bei der Beurteilung chemischer Analogieverfahren den dem dadurch hergestellten neuen Produkt anhaftenden technischen Effekt patentrechtlich anders zu bewerten, wenn er auf therapeutischen Gebiet liegt, als wenn er z. B. auf koloretistischem läge.“

In neuester Zeit scheint die Praxis des Patentamts, wenn auch noch zögernd, dazu überzugehen, sich dieser Auffassung zu nähern, soweit der therapeutische Effekt bei Analogieverfahren in Betracht kommt. Dies ist als ein erster Schritt auf dem gewünschten Wege dankbar zu begrüßen. Aber hoffentlich bleibt es nicht bei diesem. Noch fehlt der zweite Schritt: die Anerkennung der patentbegründeten Eigenschaft des therapeutischen Effekts auch bei Mischverfahren.

Andererseits wieder erkennt das Patentamt für Desinfektionsmittel und die Verfahren zu ihrer Herstellung, auch soweit die Mittel zur Anwendung auf den lebenden Körper bestimmt sind, die höhere bakterizide Wirkung als patentbegründend an. Es tut dies, weil es sich hier um keine unmittelbare Einwirkung auf den Menschen- oder Tierkörper handele, sondern nur um eine solche auf die Mikroorganismen. Aber darin scheint mir eine gewisse Inkonsistenz zu liegen. Trotzdem müßte diese Anschauungsweise des Patentamts doch wenigstens dazu führen, daß man die Verfahren zur Herstellung von Zahnräumigungsmitteln u. dgl. auch dann als patentfähig anerkennen müßte, wenn diese Verfahren als solche nichts Eigenartiges bieten, also z. B. nur in einem Mischen bestehen, und die Patentfähigkeit ausschließlich begründet wird durch die besondere Wirkung der Produkte, nämlich z. B. durch die Wirkung der Beseitigung oder Verhütung von Zahnsteinansatz. Denn auch dabei handelt es sich ja nicht um eine unmittelbare Einwirkung auf den lebenden Körper, sondern nur um eine solche auf ein Ausscheidungsprodukt desselben. Aber das Patentamt scheint hier wieder anders zu denken. So erweist sich die bisherige Praxis als unhaltbar und widersprüchsvoll.

### VIII.

Zusammenfassend ist hiernach folgendes festzustellen:

Die richtige Würdigung der Ausnahmebestimmung des Patentgesetzes muß zu einer restriktiven Auslegung dieser und damit zu einer einschränkenden Definition des Begriffs Arzneimittel für das Patentgesetz führen, unter dem nur die Heilmittel im engeren Sinne zu verstehen sind. Dies hat zur Folge, daß die Grenzfälle, wie prophylaktische Mittel, Desinfektionsmittel für die Behandlung lebender Körper, der größere Teil der kosmetischen Mittel und die Arzneimittel für Tiere im Gegensatz zur bisherigen Praxis des Patentamts im Regelfalle nicht als Arzneimittel im Sinne des Patentgesetzes anzusprechen sind. Wenn jedoch derartige Mittel auch zur unmittelbaren Aufhebung von Krankheitsprozessen dienen, müssen sie als Heilmittel im engeren Sinne angesprochen werden, unterliegen dann also der Ausnahmebestimmung des Patentgesetzes. Zur richtigen Anwendung dieser wird man daher kommen, wenn man sich in jedem Einzelfalle die Frage vorlegt: Ist das Mittel geeignet oder bestimmt, bestehende Krankheitsprozesse aufzuheben oder nicht?

Bei den Desinfektionsmitteln müßte eine Unterscheidung in dem Sinne, ob es sich um solche für die Sterilisierung lebloser Gegenstände oder lebender Körper handelt, zu praktisch unhaltbaren Ergebnissen führen.

Die einschränkende Auslegung der Ausnahmebestimmung des Patentgesetzes muß weiter dazu führen, als ein „bestimmtes Verfahren“ im Sinne des Gesetzes mit Kühling jedes anzusprechen, das „nach Ausgangsstoffen, Ausführung und Erzeugnis so genau beschrieben“ ist, „daß seine Wiederholung durch andere Sachverständige ohne weiteres möglich“ erscheint. Auch das Mischen ist in diesem Sinne als ein bestimmtes Verfahren im Gegensatz zur Praxis des Patentamts anzusehen.

Zur Begründung der Patentfähigkeit der Herstellungsverfahren auch solcher Art müssen günstige Wirkungen der gewonnenen Produkte selbst dann herangezogen werden können, wenn es sich um wirkliche Heilmittel im engeren Sinne handelt, d. h. also auch die therapeutischen Wirkungen eines Heilmittels müssen die Patentfähigkeit begründen können.

Legt man die Ausnahmebestimmung des Patentgesetzes in dem von mir befürworteten einschränkenden Sinne aus, so bedarf es einer Änderung des Patentgesetzes in diesem Punkte kaum, weil dann den Erfordernissen der Praxis im wesentlichen Rechnung getragen werden kann. Glaubt man sich aber auf den Standpunkt stellen zu müssen, daß die gegenwärtige Fassung des Patentgesetzes diese einschränkende Auslegung nicht zulasse, so erscheint eine Änderung der gesetzlichen Bestimmung bei der bevorstehenden Reform dringend erforderlich. Diese Änderung könnte entweder in der Weise erfolgen, daß die Aus-

nahmebestimmung einfach fortbliebe, wie das in den Gesetzen mancher anderen Länder der Fall ist, so denen Englands und Amerikas; oder man könnte, wie es Kühling (l. c.) vorgeschlagen hat, die Bestimmung etwa folgendermaßen fassen: „Patente werden erteilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung oder eine Verwendung zu Ernährungs- oder Heilzwecken gestatten“ und vom Patentschutz dann ausschließen nur die natürlich vorkommenden Nahrungs-, Genuss- und Arzneimittel sowie die auf chemischem Wege hergestellten Stoffe.

Zu verwerfen aber ist unter allen Umständen die gegenwärtige Praxis des Patentamts, welche die Ausnahmebestimmung nicht nur restriktiv, sondern im Gegenteil noch extensiv auslegt. Man muß sich gegenüber dieser Praxis die Frage stellen: *cui bono?* Das Patentamt hat die Aufgabe, der Allgemeinheit zu dienen. Seine Praxis hat sich daher ihren berechtigten Wünschen im Rahmen des Gesetzes nach Möglichkeit anzupassen. Das aber ist bisher nicht der Fall. Denn das Verlangen der Allgemeinheit geht, wie die Literatur zeigt, auf die von mir befürwortete Auslegung. [A. 150.]

## Über Bestandteile des Föhrenbalsams (Terpentins aus *Pinus silvestris*).<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. HENRICH.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Erlangen.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung von 13. Juni des Bezirksvereins Bayern in Nürnberg.)

(Eingeg. 20./6. 1921.)

Schon zu Anfang des Krieges trat an Deutschland die Frage heran, ob es ausreichende Mengen von Harz und Terpentinöl ohne die gewohnte Einfuhr aufbringen könne. Denn Lack-, Firniß-, Farben-, Seifen-, Papier- und Munitionsindustrie hatten diese Produkte für ihr Weiterbestehen nötig. Harz und Terpentinöl werden aus Nadelhölzern gewonnen und da nach einer statistischen Aufnahme vom Jahre 1900 Deutschlands Boden von acht Millionen Hektar Nadelwald bedeckt war, konnte man hoffen, die bisher aus dem Auslande bezogenen Produkte aus den deutschen Forsten zu gewinnen.

Bekanntlich sondern die Pinaceen an verletzten Stellen eine gelbliche, anfangs durchsichtige und stark lichtbrechende Masse ab, die man „Terpentin“ oder auch „Balsam“ nennt. Sie besteht aus einem Gemisch (Lösung) von festem „Harz“ und flüssiger Substanz, eben dem Terpentinöl, die sich leicht voneinander trennen lassen. Der Terpentin findet sich immer in sog. Harzgängen der Nadelhölzer und ist ein physiologisches Produkt, das sich infolge des Lebensprozesses auch im unverletzten Baum bildet. Im normalen Leben der Bäume bildet er sich aber nur in geringen Mengen, denn wenn sie angeschnitten, also verletzt werden, fließt nur wenig Terpentin aus. Unmittelbar nach dem Verwunden eines Baumes bilden sich rings um die Wundstelle am frischen Außenholz viele (sog. sekundäre) Harzgänge neu aus, und sie ergießen allmählich eine erheblich größere Menge Terpentin als sie vorher im Baume vorhanden war — gleichsam als Balsam — auf die Wunde. Diese Beobachtung nutzt man im großen zur Gewinnung des Terpentins aus. Durch Destillation mit Wasserdampf wird dann der Terpentin in das nicht flüchtige Harz und das flüchtige Terpentinöl getrennt. Wenn man den Rohterpentin einige Zeit etwa im Walde an den Bäumen offen liegen läßt, so findet eine teilweise Trennung in die Bestandteile insofern statt, als das Terpentinöl größtenteils verdampft. Dann trübt sich der Balsam und wird allmählich zu einer bröckeligen Kruste, die die wunde Stelle, besonders an den Rändern, überzieht. Entfernt man sie und verwundet den Baum von neuem, so kann der Harzfluß erneuert und vom Frühjahr bis zum Herbst ziemlich kontinuierlich gestaltet werden.

Kleinere Mengen Harz hatte man als „Rinnharz“, „Scharrharz“, „Wildharz“ in manchen Gegenden Deutschlands schon immer gesammelt, je nachdem es durch zufällige oder absichtliche Verwundungen aus den Nadelbäumen ausgeflossen war. Besonders Fichten werden durch Hirsche ziemlich regelmäßig „angerissen“. In Österreich und Polen war man schon seit längerer Zeit systematischer vorgegangen und hatte besonders aus der Schwarzföhre (*Pinus austriaca* = *laricio*) sowohl Harz als auch Terpentinöl in größerer Menge gewinnen können. Da nun die Fichte wenig Terpentinöl in ihrem Terpentin absondert und in Deutschland von den 8 Millionen Hektar Nadelwald 5—6 Millionen Hektar von Kiefern bedeckt sind, so richtete sich der Blick von selbst auf diese Baumart, die besonders als Weißföhre (*Pinus silvestris* L.) sehr verbreitet ist. Tatsächlich erwies diese sich als geeignet, obwohl ihr Harzfluß geringer ist als bei der Schwarzföhre. Da man an ihr die Harzgewinnung oder, wie der technische Ausdruck lautete, die „Harznutzung“ in größerem Maße noch nicht versucht hatte, so begann man mit einer in Österreich schon länger ausgebütteten Methode. Man brachte Föhren, die über 60 Jahre alt sind und wenige Jahre vor dem Abtrieb stehen in folgender Weise Verwundungen bei. Nach Entfernung der Rinde trieb man am unteren Teil des Stammes in die äußerste Holzschicht eine Fläche von etwa 12 qcm ein, die unten in eine ebenfalls ins Holz getriebene Höhlung (das Grandel) endete. Auf der frei gelegten (geplätzten) Fläche schied sich dann der Balsam in Tropfen ab und rann allmählich in das

<sup>1)</sup> Ein Beitrag zur Kenntnis der Harznutzung in Bayern.

Grandel, aus dem er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wurde. In gewissen Intervallen wurde das eingetrocknete Harz von der geplätzten Fläche entfernt und diese vergrößert. Dadurch konnte der Betrieb zu einem kontinuierlichen gestaltet werden. Die Erfahrungen, die man im Sommer 1916 mit dieser Methode machte, waren schlechte, stellenweise direkt entmutigende. Die Ausbeuten waren, besonders an Terpentinöl, gering. Von den offenen Flächen konnte sich eben zu viel davon verflüchtigen. Anfangs gewann man von den etwa 35% Terpentinöl im Balsam kaum 10–15%. Durch öfteres Entleeren der Grandeln konnte die Menge des gewonnenen Terpentinöls aber auf 20–30% (meist 23–25%) gesteigert werden. H. Wislicenus suchte die Ausbeute an dem besonders wertvollen Terpentinöl noch dadurch zu steigern, daß er den Bäumen die Verwundungen nicht außen sondern innen beibringen ließ. Es wurden mehrere Zentimeter breite, schief nach unten gerichtete Löcher so in die Stämme gebohrt, daß sie sich an einer Stelle nahe der obersten Holzschicht vereinigten. Hier wurde eine Flasche oder ein passendes geschlossenes Gefäß (sogenannter Harzbeutel) angebracht, in das jetzt ein Terpentin lief, aus dem bis zu 35% Terpentinöl gewonnen werden konnte. Aber auch dies Verfahren hat seine Nachteile. Ziemlich allgemein hat sich erst ein Verfahren eingeführt, das der Forstmeister Splettstößer ausarbeitete. Er hatte beobachtet, daß die Verwundungen quer zur Faserrichtung eingeschnitten werden müßten, um möglichst viele Harzkanäle zu treffen. Nach genügender Entfernung der Borke läßt er darum Rillen oder Risse<sup>2)</sup> von etwa 1½ cm Breite und Tiefe in den Baum einschneiden, von denen ein mittlerer von oben nach unten läuft, in den dann die anderen quer gebogen einmünden, so daß auf dem Stamm fischgrätenartige Zeichnung entsteht. Der abfließende Balsam wird in passenden Gefäßen aufgefangen, die Rillen öfters ausgekratzt, vertieft und vermehrt. Auf diese Weise hat man vom Frühjahr bis zum Herbst kontinuierlich „harzen“ können.

Die ersten Erfahrungen mit der Harznutzung im Jahre 1916 waren, wie gesagt, keine günstigen, woran außer den unvollkommenen Methoden auch eine ungünstige Witterung schuld war. In dem Maße aber wie eine planmäßige, mit wissenschaftlichen Methoden durchgeführte Forschungsarbeit einsetzte, wurden die Erfolge besser und die Harznutzung der Föhre wenigstens für Kriegszeiten rentabel. E. Münch konnte daraufhin die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Kiefernharznutzung in einer Abhandlung niedergelegt<sup>3)</sup>, in der Bau und Anordnung der Harzgänge, alle die Balsambildung berührenden Fragen, die Untersuchungsmethoden, die Höhe des Harzertrags in seiner Abhängigkeit von Vegetationsbedingungen und anderes besprochen werden. Danach nimmt die Größe der Harzgänge im Stamm von innen nach außen zu. Ist der Baum unverletzt, so sind sie so weit gefüllt, daß die Sekretionszellen zu einer schmalen Auskleidung des Harzganglumens zusammengedrückt erscheinen. Bei einer Verwundung nehmen diese Zellen aber Wasser auf und schwollen an bis sie den Kanal völlig erfüllen. Da die Längs- und Quergänge an allen Kreuzungspunkten durch Öffnungen miteinander kommunizieren, so kann der Balsam sich durch weite Strecken im Baum bewegen. Bei einer Verwundung vermehren sich nun die Harzgänge im neuen Jahresring um das Mehrfache, wobei die Zahl der Längsgänge von der Breite der Jahresringe abhängt. Ein Zusammenhang zwischen der Zahl der Harzgänge und der Ertragsfähigkeit der einzelnen Stämme an Balsam war nicht nachweisbar. Ein Kubikmeter Kiefernholz hat bei 1 mm Breite der Jahresringe einschließlich der Quergänge etwa 4 l Balsam. Der für einen Anschnitt mögliche Höchstertrag wird erst bei acht- bis vierzehntägigen und längeren Pausen erzielt. Seichte Schnitte lieferten im Frühjahr und bei kurzen Pausen mehr Harz als 1 cm tiefe. Im Spätsommer und Frühjahr ergaben dagegen tiefere Schnitte bei längeren Pausen die höheren Erträge. Zwei Schnitte übereinander am gleichen Stamm gleichzeitig anzubringen, hat keinen Zweck und erhöht den Harzertrag des Stammes auf die Dauer nicht. Der Harzertrag steigt mit der Lichtenbreite.

Nach dem ersten Anschnitt ergibt sich bei tiefen Schnitten ein starker Rückschlag im Harzertrag, der jedoch ausbleibt, wenn eine drei- bis vierwöchige Pause nach dem ersten Anschnitt eingelegt wird. Ob man die Rillen übereinander oder untereinander reiht oder die Schnitte lückenlos nach unten fortführt, ist für den Harzertrag ohne Einfluß. Das deutsche Verfahren wird als das beste empfohlen. Standarnaum, Kronen- und Wurzelentwicklung beeinflussen den Harzertrag.

Pro Hektar werden jährlich 1000–2000 kg Harz gewonnen. Hohe Wärme scheint die Harzbildung günstig zu beeinflussen, wenn auf wärmeres Wetter eine Regenzeitz folgt. Mangel an Niederschlägen und Lufttrockenheit wirken ungünstig.

Schon vor mehreren Jahren habe ich über einen Balsam berichtet<sup>4)</sup>, der in der Nähe von Erlangen aus *Pinus silvestris* gewonnen wurde. Seine Verarbeitung hatte ergeben, daß das Terpentinöl daraus in der Hauptsache aus d- $\alpha$ -Pinen besteht, das bis zu einem Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = +28 \cdot 14$  ( $d_4^{20} = 0.8588$ ) herausfraktioniert werden konnte. Daneben wurde nur wenig Höhersiedendes, darunter sehr geringe Mengen von Estern höherer Fettsäuren erhalten. Das

Harz war linksdrehend und bestand in der Hauptsache aus Abietinsäure. Daneben wurde aber auch eine flüssige Säure erhalten, die nun durch längeres Stehen an der Luft fest geworden ist, aber noch nicht kristallisiert werden konnte.

Es war wünschenswert, noch mehr Balsam zu verarbeiten, um auch hier den Einfluß der Jahreszeit, der Bodenverhältnisse und anderes zu studieren. Nachdem Herr Forstrat Wiedemann vom Forstamt Erlangen-Ost in liberalster Weise die in Betracht kommenden Mengen Balsam zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, unternahm es Herr Pfotenhauer auf meine Veranlassung hin die Verarbeitungen bis ins einzelne durchzuführen und alle Konstanten einschließlich Säure- und Esterzahl genau zu bestimmen. Dabei bestätigten sich zunächst meine früheren Angaben und sie wurden durch weitere, im Versuchsteil aufgeführte, ergänzt.

Auch diesmal schwankte der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil des Balsams zwischen 22 und 25%. Die Untersuchung ergab weiter, daß Balsame, die im Laufe der Jahre 1917 und 1918 in verschiedenen Monaten geflossen waren, im allgemeinen die gleiche Zusammensetzung hatten, mit Ausnahme eines, der im August 1918 von Bäumen gesammelt war, die auf fetterem Boden aufwuchsen. Hier war Ester in noch merklich geringerer Menge vorhanden als in den anderen Balsamen, die ihn auch nur spärlich enthielten.

Nach den Angaben der Literatur zeigten die reinsten, bisher dargestellten d- und l- $\alpha$ -Pinene ein  $[\alpha]_D$  von rund  $\pm 48^\circ$ . Aus unserem Terpentinöl gelang es nicht noch höher drehende Fraktionen als eine solche mit  $[\alpha]_D^{20} = +28 \cdot 41$  zu erhalten, ja für gewöhnlich wurden selbst bei gereinigtem und über met.-Natrium destillierten Fraktionen erheblich niedrigere Werte gemessen. Es mußten darum noch andere, die Drehung herabsetzende Bestandteile vorhanden sein. Experimentell sicher nachzuweisen war das linksdrehende  $\beta$ -Pinen, denn aus einer bei 160–170° siedenden Fraktion entstand durch Oxydation mit Permanganat außer dem Oxydationsprodukt des  $\alpha$ -Pinens, der Pinonsäure, noch das Oxydationsprodukt des  $\beta$ -Pinens, die Nopinsäure. Die Menge derselben war freilich so gering, daß die Rechtsdrehung des  $\alpha$ -Pinens nur wenig beeinflußt werden konnte. Da zudem die ganz konstant bei 156,5° (739 mm) siedenden Fraktionen ihr Drehungsvermögen auch bei mehrfacher Destillation nur unbedeutend ändern, so liegt wohl ein Gemisch von d- und l- $\alpha$ -Pinen vor, in dem das d- $\alpha$ -Pinen entsprechend überwiegt.

Von anderen Bestandteilen ergaben sich Anzeichen für Dipinen, doch kann seine Anwesenheit nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Bekanntlich ist Pinen ein sehr leicht autoxydables Produkt. Um den Verlauf seiner Oxydation durch Luft gut studieren zu können, untersuchten wir zuerst, ob es auch im hermetisch verschlossenen Gefäß Polymerisation oder andere Änderungen erleidet. Darum wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 156,5 in ein Glasrohr eingeschmolzen und meist im Dunkeln stehengelassen. Von Zeit zu Zeit wurde dann das Gefäß wieder geöffnet, Dichte und spezifische Drehung gemessen und dann sogleich wieder eingeschmolzen. Im Verlaufe von vier Jahren konnte so gar keine Änderung der Dichte und des Drehungsvermögens beim d- $\alpha$ -Pinen festgestellt werden.

Ohne Luftzutritt verändert sich also  $\alpha$ -Pinen auch nach langer Zeit nicht. Läßt man es aber an der Luft stehen, so nimmt es allmählich mehr und mehr Sauerstoff auf, wird dickflüssiger und verharzt nach und nach so, daß das entstehende Produkt im Aussehen Ähnlichkeit mit frischfließendem Föhrenbalsam hat. Schon mehrfach kam man darum auf den Gedanken, daß das Harz des Balsams durch eine Oxydation des ätherischen Öls entsteht. A. Tschirch und E. Brüning<sup>5)</sup> haben darum schon 1900 französisches Terpentinöl sechs Monate lang an der Luft stehenlassen. Nach dieser Zeit war völlige Verharzung eingetreten. Sie untersuchten dies Produkt nach einer Methodik, die Tschirch ausgearbeitet hatte. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Oxydation hauptsächlich ein resenartiger Körper und nur sehr wenig Resinolsäure entstanden war. Auch ich suchte mit dem von uns verarbeiteten rechtsdrehenden Material einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Wir ließen Terpentinöl an der Luft sich allmählich oxydieren und untersuchten zunächst von Monat zu Monat die Änderung der Dichte und des spezifischen Drehungsvermögens sowie mehrfach auch die Sauerstoffaufnahme durch die Ausführung einer Analyse. Die Resultate waren die folgenden<sup>6)</sup>:

Datum	$d_4^{20}$	$d_4^{25}$	$[\alpha]_D^{20}$
13. XII. 1920	0,8624	0,8623	17,13
10. I. 1921	0,8697	0,8662	16,82
2. II. 1921	0,8881	0,8848	16,27
2. III. 1921	0,9277	0,9240	13,51
20. IV. 1921	1,0033	1,0001	5,86
20. V. 1921	1,0494	1,0451	1,44°
21. VI. 1921	1,0584	1,0544	1,44°

Nun hatte ich schon vor mehr als drei Jahren eine Probe gereinigtes Terpentinöl aus Föhrenharz bei etwas beschränktem Luftzutritt in einem Erlenmeyer sich oxydieren lassen. Es war in dieser

<sup>2)</sup> Danach heißt das Verfahren auch das Rissverfahren.

<sup>3)</sup> Arbeiten der biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 10, 1ff. [1919], s. a. Bericht von Schimmel u. Comp. 1920, S. 58f.

<sup>4)</sup> Chem. Zeitschr. 1916, 673.

<sup>5)</sup> Archiv der Pharmazie 238, 645 [1900].

<sup>6)</sup> von Herrn Pensel erhalten.

langen Zeit zu einer gelben, zähflüssigen Masse geworden, die ich dann mit Herrn Pensel verarbeitete. Zunächst stellten wir durch die Reaktion mit Jodkalium fest, daß sie noch geringe Mengen von Peroxyden enthielt. Dann wurden rund 8 g des oxydierten Öles nach den Methoden behandelt, die Tschirch für den analogen Fall<sup>1)</sup> bei französischem Terpentinöl ausgearbeitet hatte. Es gingen dabei über:

in 1° <sub>o</sub> Ammoniumcarbonatlösung	2,2 g
„ 1° <sub>o</sub> Sodalösung . . . . .	0,5 g
„ 1° <sub>o</sub> Kalilauge . . . . .	0,8 g

Diese Produkte zeigten intensiv saure Reaktion auf Lackmuspapier, gaben aber nicht die Liebermannsche Cholesteroleaktion.

Die so erschöpfte Ätherlösung hinterließ beim Verdampfen des Äthers eine zähflüssige, gelbe Masse, die mit Wasserdampf destilliert wurde. Das Destillat ergab nach dem Ausschütteln mit Äther noch 2,3 g eines mentholartig riechenden Öles, das rechtsdrehend war, aber nicht kristallisierte und darum nicht fruchtbringend weiter untersucht werden konnte.

Als der Rückstand dieser Dampfdestillation nun nochmals unter Zusatz von Ätzkali mit Wasserdampf destilliert wurde, ging nichts mehr über. Nun wurde die Lauge vom Rückstand abgegossen, dieser mit Wasser dekantiert, mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung nach nochmaligem Waschen mit Wasser getrocknet und vom Äther befreit. Es blieben so 1,6 g eines zu einer kolophoniumartigen Masse erstarrenden Rückstandes, der die Eigenschaften eines Resens zeigte.

Während das sechs Monate lang autoxydierte französische Terpentinöl von Tschirch vorzugsweise einen resenartigen Körper neben wenig Resinolsäure gab, fanden sich in dem mehrere Jahre lang oxydierten Produkt aus d- $\alpha$ -Pinen erheblich mehr säureartige Bestandteile und nur 20% Resen. Die so erhaltenen Säuren erstarrten aber bisher nicht und zeigten auch nicht die Reaktionen der Abietinsäure. Sie sollen untersucht werden, wenn mehr Material vorhanden ist. Die weitere Untersuchung muß auch lehren, ob das von Tschirch und Brüning abweichende Resultat daher röhrt, daß d- $\alpha$ -Pinen sich bei der Oxydation abweichend verhält wie sein optischer Antipode, oder ob vielleicht Resen während der viel längeren Einwirkung von Sauerstoff weiter oxydiert wird und dabei Säuren gibt usw.

#### Versuchsteil.

(In Gemeinschaft mit A. Pfotenhauer und mehrfacher Mitwirkung von F. Pensel.)

Die untersuchten Balsame stammen aus den Jahren 1916, 1917 und 1918. Sie wurden zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelt, ihre Verarbeitungsprodukte verglichen und ihre wichtigsten Konstanten (Dichte, Drehungsvermögen, Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl) bestimmt. Das gleiche geschah mit einem Balsam aus dem Jahre 1918, der aus Föhren gewonnen wurde, die auf fetterem Boden wuchsen.

#### Untersuchung der Balsame aus dem Jahre 1916 u. 1917.

424 g Balsam des Jahrgangs 1917 ergaben bei der Wasserdampfdestillation 105 g Rohterpentinöl (Ausbeute 24,7%). Dieses Rohterpentinöl zeigte folgende Eigenschaften:

$$d_{4}^{20} = 0,8464; \alpha = +9,58^{\circ} \quad [a]_D^{20} = +11,32^{\circ}.$$

Das Rohöl wurde nun in zwei Hälften geteilt. Die eine Portion wurde dann direkt der fraktionierten Destillation unterworfen, die andere erst nach vorhergehender Verseifung mit alkoholischer Kalilauge; denn es war von Interesse, zu erfahren, ob die eigentlichen Terpene reiner darzustellen sind, wenn die Ester vorher entfernt wurden.

Die fraktionierte Destillation des ersten Teils (44 g) ergab folgende Fraktionen:

Barometerstand b = 745 mm.

Vorlauf bis	155°	2,0 g	4,6%
Fraktion I	155–158°	22,1 g	50,2%
II	158–161°	13,1 g	29,8%
„	III über 161°	6,8 g	15,4%

Die beiden Fraktionen I und II ergaben nun folgende Konstanten:

$$\text{Fraktion I} \quad d_{4}^{20} = 0,8603 \quad [a]_D = +14,88^{\circ}$$

$$\text{Fraktion II} \quad d_{4}^{20} = 0,8610 \quad [a]_D = +12,20^{\circ}$$

Der zweite Teil des Rohöls wurde vor der Fraktionierung verseift. Zu diesem Zweck wurden 60 ccm = 50 g Rohöl in 100 ccm Äthylalkohol gelöst (mit Methylalkohol zu arbeiten erwies sich als weniger vorteilhaft, weil sich das Öl in diesem Alkohol schlechter löste) und mit alkoholischem Alkali 15 Minuten lang am Rückflußküller gekocht. Dann wurde der Alkohol abgetrieben. Es zeigte sich nun, daß dieser abgetriebene Alkohol beim Versetzen mit Wasser Öl abschied. Es war also solches mit den Alkoholdämpfen hinübergerissen worden.

Dieses Öl wurde isoliert und ergab folgende Werte:

Siedeintervall (b = 742 mm) 157–160°;  $d_{4}^{20} = 0,8550$ ;  $[a]_D = +16,51^{\circ}$ .

Dann wurde auch das Öl isoliert, das in der von der Verseifung nach dem Abtreiben des Alkohols übriggebliebenen alkalischen Flüssigkeit enthalten war. Dieses ergab bei der fraktionierten Destillation:

Barometerstand b = 742 mm
Fraktion I 159–161°; $d_{4}^{20} = 0,8579$ $[a]_D = +13,35^{\circ}$
Fraktion II 161–164°; $d_{4}^{20} = 0,8594$ $[a]_D = +10,44^{\circ}$

Sämtliche verseiften Fraktionen wurden nun noch einmal fraktioniert und zwar derart, daß zum Rückstand einer Fraktion die nächstfolgende Fraktion hinzugegeben und von neuem destilliert wurde.

So wurden folgende Fraktionen erhalten:

Barometerstand b = 739 mm.

157–158°	6,5 g	18,2%
158–160°	13,2 g	26,8%
160–162°	13,0 g	26,4%
162–165°	13,0 g	26,4%
über 165°	3,5 g	3,5%

Die Untersuchung der drei Hauptfraktionen ergab:

Fraktion 158–160°; $d_{4}^{20} = 0,8591$ $[a]_D = +14,44^{\circ}$
„ 160–162°; $d_{4}^{20} = 0,8597$ $[a]_D = +12,18^{\circ}$
“ 162–165°; $d_{4}^{20} = 0,8617$ $[a]_D = +8,97^{\circ}$

Da nun die Fraktion des unverseiften Rohterpentinöls eine etwas größere Dichte als die verseifte Fraktion aufwies, so ist wohl hier durch bereits nachgewiesen, daß irgendwelche Bestandteile des Rohöls mit größerer Dichte durch die Verseifung zerstört wurden.

Da andererseits durch die Verseifung das optische Drehungsvermögen nicht merklich beeinflußt wurde, und jetzt auch die fraktionierte Destillation des Rohöls regelmäßiger verlief, wurden fernerhin die Rohölproben stets erst einer Verseifung unterworfen.

Es erhob sich nun die Frage, aus welchen Bestandteilen die verseiften Produkte bestehen. Zu diesem Zwecke wurde die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit von der Wasserdampfdestillation des verseiften Rohterpentinöls zunächst ausgeäthert, dann angesäuert und wiederum ausgeäthert. Aus der angesäuerten Lösung wurden auf diese Weise geringe Mengen eines zähflüssigen Rückstandes von gelber Farbe gewonnen, mit dem nichts weiter anzufangen war.

Nach einstweiliger Feststellung dieser Untersuchungsergebnisse war es nun von Interesse, näher zu betrachten, wie sich dagegen ein Rohöl verhielt, das im Winter 1916/17 aus einem Balsam des Jahres 1916 durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, durch fraktionierte Destillation gereinigt und seitdem in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt worden war.

Die drei damals erhaltenen Fraktionen gaben folgende Werte:

Barometerstand b = 736 mm.
Fraktion 157–160°; $D_{4}^{20} = 0,8596$ $[a]_D = +17,41^{\circ}$
“ 160–163°; $D_{4}^{20} = 0,8613$ $[a]_D = +12,42^{\circ}$
“ 163–166°; $D_{4}^{20} = 0,8624$ $[a]_D = +8,66^{\circ}$

Dann wurde auch dieses Rohöl einer Verseifung unterworfen und hierauf fraktioniert destilliert:

Barometerstand b = 741 mm.		
Vorlauf bis 130°		
Fraktion 130–159°	6,5 g	6,0%
“ const. 159°	84,0 g	77,0%
“ 159–160°	8,5 g	7,8%
“ 160–162°	5,0 g	4,6%
“ 162–165°	5,0 g	4,6%

Von der konstant bei 159° siedenden Fraktion wurde eine besonders reine Menge Öl in der mittleren Periode des ganzen Siedeverlaufs aufgefangen und untersucht. Sie zeigte aber gegenüber dem anderen Teil der gleichen Fraktion keine bemerkbaren Unterschiede.

Fraktion 159° (ganz rein) $D_{4}^{20} = 0,8605$ $[a]_D = +17,40^{\circ}$
“ 159° (Hauptteil) $D_{4}^{20} = 0,8607$ $[a]_D = +16,36^{\circ}$

Die Fraktionen von 159° wurden nun noch einmal fraktioniert und eine Fraktion 161–164° (b = 741 mm) untersucht. Sie ergab:

$$D_{4}^{20} = 0,8614 \quad [a]_D = +10,18^{\circ}$$

Zur genaueren Charakterisierung der beiden letzten Fraktionen 159° und 161–164° wurden nun noch weitere Konstanten, nämlich deren Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} \text{Fraktion 159°} & \text{S. Z.} = 0,5 & \text{E. Z.} = 1,0 \\ & 161–164° & \text{S. Z.} = 0,4 \quad \text{E. Z.} = 3,6 \quad \text{V. Z.} = 4,0 \end{array}$$

Es war also nur eine sehr geringe Menge von Säure und Ester in dem verseiften Terpentinöl vorhanden.

#### Untersuchung der Balsame aus dem Jahre 1918.

Von der Terpentineinte des Sommers 1918 waren vom Forstamt drei Portionen Balsam zur Verfügung gestellt worden. Die beiden ersten stammten aus gleichen Walldagen, waren aber zu verschiedener Zeit, nämlich am 15. Juli und am 19. August gesammelt worden. Es sollte nun festgestellt werden, ob diese unter sonst gleichartigen Bedingungen gesammelten Terpentine eventuell voneinander verschiedene Eigenschaften aufweisen.

## a) Probe vom 15. Juli 1918.

495 g Balsam ergaben bei der Wasserdampfdestillation 107 g Rohöl (Ausbeute 21,8%).

$$d_4^{20} = 0,8560; [\alpha]_D^{20} = +16,1^\circ.$$

## b) Probe vom 19. August 1918.

535 g Balsam ergaben bei der Wasserdampfdestillation 130 g Rohöl (Ausbeute 24,3%).

$$d_4^{20} = 0,8573; [\alpha]_D^{20} = +13,6^\circ.$$

Nun wurden beide Rohölproben vereinigt und ihre Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt. Zwei vorgenommene Versuche ergaben:

1. S. Z. = 0,61	E. Z. = 1,67	V. Z. = 1,73
2. S. Z. = 0,40	E. Z. = 1,58	V. Z. = 1,62

Zur genaueren Charakterisierung der beiden Balsame vom 15. Juli und vom 19. August des Jahres 1918 wurden nun auch die Harzrückstände, die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgeblieben waren, näher untersucht. Es waren weißlichgelbe Harzmassen, welche nach längerem Trocknen über Schwefelsäure hart und spröde wurden.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab keinen scharf ausgeprägten Schmelzpunkt; denn das Schmelzen der Substanz trat innerhalb eines Intervales von einigen Graden ein, während vorher schon ein Zusammensintern derselben statigfunden hatte. Bei beiden Harzrückständen lag der Schmelzpunkt zwischen 105–110°. Dann wurde von den Rückständen auch die Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt und folgende Werte erhalten:

Harzrückstand 15. Juli S. Z. = 164,40 E. Z. = 13,99 V. Z. = 178,39  
, 19. August S. Z. = 164,86 E. Z. = 14,11 V. Z. = 178,97

Es zeigte sich also, daß sowohl das flüchtige Öl wie der Harzrückstand der beiden Portionen vom 15. Juli und vom 19. August keine prinzipiellen Verschiedenheiten zeigten.

Vom Harzrückstand wurde nun auch noch das spezifische Drehungsvermögen ermittelt. Im Gegensatz zum Terpentinöl erwies sich daselbe als linksdrehend.

$$[\alpha]_D^{20} = -39,77^\circ \text{ (in 10,48%iger alkohol. Lösung).}$$

Nun war noch festzustellen, wie sich gegenüber dieser eben untersuchten Gruppe von Balsam die dritte Portion Terpentin des Jahres 1918 verhielt, die am 30. August in einer Waldlage gewonnen worden war, die sich durch einen besseren, nämlich fetteren Boden auszeichnete.

## c) Probe vom 30. August 1918.

330 g Balsam ergaben bei der Wasserdampfdestillation  
75 g Rohöl (Ausbeute 22,8%).

$$d_4^{20} = 0,8567; [\alpha]_D^{20} = +10,58^\circ \text{ S. Z. = 0,32 E. Z. = 2,05 V. Z. = 2,37}$$

$$0,39 \quad 1,94 \quad 2,33$$

Der über conc. Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Harzrückstand ergab

S. Z. = 167,00	E. Z. = 3,44	V. Z. = 171,04
167,10	2,97	170,07

Das Drehungsvermögen war

$$[\alpha]_D^{20} = -44,24^\circ \text{ (in 11,18%iger alkohol. Lösung).}$$

Der Schmelzpunkt lag zwischen 120–125°.

Die Untersuchung ergab also, daß der Harzrückstand der Kiefern, die auf fetterem Boden gewachsen waren, eine viel geringere Esterzahl gab als die auf weniger fettem Boden gewachsenen. Dieser Erscheinung wird nachgegangen werden.

Das aus dem Terpentin vom 30. August gewonnene Rohöl wurde nun der gebrochenen Destillation unterworfen und folgende Fraktionen erhalten:

bis 155°	2 g	3%
155–158°	4 g	6%
158–161°	39 g	59%
161–165°	11 g	17%
über 165°	10 g	15%

Es zeigte sich also, daß die einzelnen Anteile ungefähr im gleichen Verhältnis zueinander standen wie bei den früheren Balsamen.

Weitere gemeinsame Verarbeitung der drei Rohölanteile aus den Terpentinien vom 15. Juli, 19. und 30. August 1918.

Die drei Rohölanteile vom Jahr 1918 wurden nun vereinigt und wie die früheren der Verseifung unterworfen.

An der Wand des Gefäßes, in welchem die Wasserdampfdestillation ausgeführt worden war, blieb eine klebrige, ölige Masse haften. Dieselbe wurde isoliert und ein hellgelbes Öl von sehr dicker Konsistenz erhalten, das wahrscheinlich aus Verharzungsprodukten des Rohöls bestand, welche sich im Verlauf der Verseifung gebildet hatten.

Um nun die bei der Verseifung freigewordene und in der alkalischen Flüssigkeit zurückgebliebene Säure eventuell nachzuweisen zu können, wurde die alkalische Flüssigkeit angesäuert und ausgeäthert.

Der aus der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand bildete eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit, die im Gegensatz zu dem früheren Befund von Henrich<sup>8)</sup> keinen Geruch nach höheren Fettsäuren aufwies. Da Henrich deren Vorhandensein bei sofortiger Verarbeitung der alkalischen Flüssigkeit festgestellt hatte, ich dagegen die Lösung erst nach längerem Aufbewahren im verschlossenen Kolben weiterbehandelte, so könnte eine Zerstörung der Fettsäuren stattgefunden haben.

Das verseifte Rohöl wurde nun der gebrochenen Destillation unterworfen und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Barometerstand b = 743 mm

bis 150°	3,5 g	1,6%
150–156°	71,0 g	32,1%
156–157°	44,0 g	19,9%
157–158°	35,0 g	15,8%
158–159°	12,5 g	5,7%
159–160°	5,0 g	2,3%
160–162°	11,0 g	5,0%
162–165°	18,0 g	8,1%
über 165°	21,0 g	9,5%

Mit steigendem Siedepunkt nahm also wieder das optische Drehungsvermögen ab.

Um nun die einzelnen Anteile in noch reinerer Form zu erhalten, wurde das gesamte Öl noch zweimal hintereinander der gebrochenen Destillation unterworfen und zwar so, daß immer erst zum Rückstand der niedersiedenden Fraktion die nächst höhersiedende zugegeben wurde. Den Verlauf beider Destillationen geben die folgenden Tabellen:

I. Destillation b = 738 mm.

154–156°	51,0 g	24,2%
156–157°	37,5 g	17,8%
157°	28,0 g	13,3%
157–158°	25,0 g	11,8%
158–159°	14,5 g	6,9%
159–160°	10,0 g	4,7%
160–165°	16,0 g	7,6%
über 165°	29,0 g	13,7%

II. Destillation b = 737 mm.

155–156°	43,0 g	20,5%	$d_4^{20} = 0,8583$	$[\alpha]_D^{20} = +22,69^\circ$
156–157°	33,5 g	16,0%	0,8598	+21,52°
157–158°	22,0 g	10,5%		+17,43°
158–159°	32,5 g	15,5%		+15,00°
159–160°	25,0 g	11,9%		+13,95°
160–162°	13,0 g	6,1%		
162–165°	9,0 g	4,3%		
über 165°	32,0 g	15,2%		

Da nach früheren Erfahrungen bei weiteren Fraktionierungen der Drehungswinkel nur sehr allmählich steigt, so wurde von einer weiteren Fraktionierung abgesehen und nun die einzelnen Fraktionen analysiert. Die Öle wurden dabei verschlossen gewogen.

Fraktion 155–156°: 0,1817 g Substanz, 0,6073 g CO<sub>2</sub>, 0,1979 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C = 88,57%	H = 11,84%
Für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ber. C = 88,2%	H = 11,8%

Diese Fraktion 155–156° bestand also aus Terpenen.

Die Analyse der weiteren Fraktionen ergab:

Fraktion 156–157°: 0,2116 g Substanz, 0,6840 g CO<sub>2</sub>, 0,2276 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C = 88,16%	H = 12,03%
Für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ber. C = 88,2%	H = 11,8%

Fraktion 157–158°: 0,2015 g Substanz, 0,6537 g CO<sub>2</sub>, 0,2106 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C = 88,48%	H = 11,69%
Für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ber. C = 88,2%	H = 11,8%

Fraktion 158–159°: 0,2617 g Substanz, 0,8437 g CO<sub>2</sub>, 0,2713 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C = 87,93%	H = 11,60%
Für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ber. C = 88,2%	H = 11,8%

Fraktion 162–165°: 0,2346 g Substanz, 0,7583 g CO<sub>2</sub>, 0,2426 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C = 88,15%	H = 11,57%
Für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ber. C = 88,2%	H = 11,8%

Man sieht, daß die untersuchten Fraktionen aus reinen Terpenen bestehen.

Um nun jede eventuell noch vorhandene Spur von sauerstoffhaltigen Körpern zu entfernen und vielleicht Anteile von noch höherem optischen Drehungsvermögen zu erhalten, wurden sämtliche Fraktionen über metallischem Natrium destilliert. Dabei schied sich beim Sieden des Terpentinöls eine braungefärbte, flockige Masse ab, die allmählich dichter wurde, dafür sich im Kolben zu Boden setzte, und über die später noch berichtet wird. Die Fraktionierung verlief wie folgt:

<sup>8)</sup> Chemiker-Ztg. 1916, Nr. 96.

Barometerstand b = 746 mm.						
155—156°	4 g	2,0%				
156—157°	29 g	14,5%	$d_4^{20} = 0,8592$	$[\alpha]_D^{20} = +21,53^{\circ}$		
157°	24 g	12,0%	0,8603	+ 20,54° ( $\alpha = 17,67^{\circ}$ )		
157—158°	14 g	7,0%	0,8607	+ 18,79°		
158—159°	43 g	21,5%	0,8616	+ 17,03°		
159—160°	23 g	11,5%				
160—161°	12 g	6,0%				
161—165°	6 g	3,0%				
165—170°	12 g	6,0%				
170—175°	8 g	4,0%				
175—180°	5 g	2,5%				
180—190°	2 g	1,0%				
190—200°	1 g	0,5%				
über 200°	17 g	8,5%				

Bei einer nochmaligen Destillation der Fraktion 157° über Natrium bildeten sich zwar wieder jene braunen Schlieren, aber in viel geringerer Menge als vorher. Die optische Drehung war etwas gestiegen und betrug  $\alpha = +18,33^{\circ}$ .

Bei einer dritten Destillation über Natrium lieferte diese Fraktion keine braungefärbten Flocken mehr, und auch das optische Drehungsvermögen hatte keine weitere wesentliche Steigerung erfahren; es betrug  $\alpha = +18,50^{\circ}$ .

Die Analyse dieser Fraktion 157° ergab:

0,2149 g Substanz, 0,6952 g CO<sub>2</sub>, 0,2238 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C = 88,23% H = 11,65%  
Für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ber. C = 88,2% H = 11,8%

Diese Fraktion bestand also aus ganz reinem Terpen.

In derselben wurde nun die Anwesenheit von  $\alpha$ -Pinen zunächst nachgewiesen durch die Darstellung des Pinen-Nitrosochlorids C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOCl nach Vorschrift von Wallach, A. 245, 251.

Die so erhaltenen weißen, glänzenden Kristallblättchen zeigten den für das Nitrosochlorid des  $\alpha$ -Pinens charakteristischen Schmelzpunkt von 103°. Das Nitrosochlorid wurde nun noch aus Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol umkristallisiert. Es zeigte wieder den Schmelzpunkt 103°.

Durch die Darstellung des Nitrosochlorids wurde dann  $\alpha$ -Pinen noch nachgewiesen in den Fraktionen 155—156° und 157—158°. Die Ausbeute war unter gleichen Arbeitsverhältnissen jedesmal die gleiche.

Dann wurde die Fraktion 180—190° näher untersucht. Die Analyse ergab bei

0,2797 g Substanz, 0,8807 g CO<sub>2</sub>, 0,2844 g H<sub>2</sub>O  
Gef. C = 85,88% H = 11,37%  
Für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ber. C = 88,2% H = 11,8%  
0,2015 g Substanz, 0,6358 g CO<sub>2</sub>, 0,2013 g H<sub>2</sub>O  
Gef. C = 86,05% H = 11,18%.

Diese Fraktion bestand also nicht mehr aus reinen Terpenen.

Es gelang zwar, auch aus ihr eine Nitrosochloridverbindung zu gewinnen, aber diese betrug nur etwa  $1/10$  der aus den früheren Fraktionen gewonnenen Menge, und der Schmelzpunkt war etwas höher, nämlich 105°.

Weiter wurde  $\alpha$ -Pinen durch Oxydation zu Pinonsäure nachgewiesen:

19,5 g einer bei 157° siedenden Terpenfraktion von der Dichte  $d_4^{20} = 0,8603$  und dem spezifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +20,45^{\circ}$  wurden in 300 ccm Wasser emulgiert und bei stetem Röhren tropfenweise mit einer Auflösung von 47 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser versetzt. Die Temperatur wurde auf 30° gehalten. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurde vom Braунstein abfiltriert, das Filtrat kalt mit Kohlensäure gesättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um etwa unverändertes Terpen abzutreiben. Es gingen nurmehr Spuren über. Die Flüssigkeit wurde dann unter stetem Einleiten von Kohlensäure eingeengt, angesäuert und unter Sättigung mit Ammoniumsulfat wiederholt ausgeäthert. Das extrahierte Öl war nicht zum Kristallisieren zu bringen. Es wurde deshalb zur Herstellung eines Semicarbazons und eines Oxims mit Semicarbazidchlorhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat behandelt.

Ein Teil wurde in destilliertem Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat einige Kubikzentimeter einer konzentrierten Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung durch ein Filter tropfen lassen. Bald beginnt die reichliche feinkristalline Abscheidung des Carbazons, das aus viel heißem Wasser umkristallisiert den richtigen Schmelzpunkt von 196° zeigt.

Ein anderer Teil des Öles wurde in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine filtrierte gesättigte Lösung von salzaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat in Eisessig gegeben. Nach eintägigem Stehen scheiden sich klare Kristallchen des Oxims ab, das richtig bei 150° schmilzt.

Um die Anwesenheit von  $\beta$ -Pinen (Siedep. 164—166°) nachzuweisen, wurden 17,5 g einer unserer Pinenfraktionen vom Siedepunkt 161—170° mit 42 g Kaliumpermanganat und 8,9 g Natriumhydroxyd zusammen in 530 ccm Wasser unter lebhaftem Schütteln oxydiert. Die Flüssigkeit erwärmt sich erheblich und ist in 20 Minuten entfärbt. Nun wurde Wasserdampf durch die Lösung geleitet, filtriert und das Filtrat unter Kohlensäureeinleiten eingeengt. Es schied sich beim Erkalten ein schwerlösliches Natriumsalz aus, das sich aus verdünntem Alkohol

umkristallisierte ließ. Schon dies deutete auf die Anwesenheit von Nopinsäure, die dann aus ihrem schwerlöslichen Natriumsalz abgeschieden wurde. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdampfen desselben hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die mit Benzol ausgekocht wurde. Aus der Benzollösung kristallisiert beim Einengen die Nopinsäure in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die scharf bei 126° schmolzen.

Von Interesse war es nun noch zu wissen, welcher Natur die in dem so erhaltenen Terpentinöl enthaltenen Ester sind. Zu dem Zweck war einerseits die bei der Verseifung mit alkoholischem Kali erhaltene alkalische Flüssigkeit schon früher auf die darin enthaltenen Säuren hin untersucht worden. Es hatte sich gezeigt, daß Säuren in Spuren vorhanden waren, die in ihrem Geruche an Butter- und Valeriansäure erinnerten. Um sie zu identifizieren, müßten viel erheblichere Mengen, als sie uns zur Verfügung standen, verarbeitet werden. Ebenso war es mit dem zugehörigen Alkohol. Er dürfte in sehr geringer Menge erhalten worden sein, als das von der verseifenden Lauge getrennte Terpen nach der Fraktionierung mit metallischem Natrium gekocht wurde. Dabei bildete sich, wie gesagt, um das Natrium herum eine braungefärbte, flockige Masse, die allmählich dichter wurde und sich im Kolben zu Boden setzte. Sie wurde durch Filtration gesammelt und dann mit Wasser erhitzt. Dabei trat ein erfrischender borneolartiger Geruch auf. Als dann mit Wasserdampf destilliert wurde, gingen Spuren von Öl über, die auch beim längeren Einstellen in Eis nicht erstarrten und darum nicht weiter charakterisiert werden konnten. Hoffentlich erhalten wir bald so viel Terpentinöl aus Pinus silvestris, daß sich auch die Bestandteile des Esters darstellen lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[A. 137.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

### Versammlung des Reichsbundes deutscher Technik in Essen 4.—6. Juni 1921.

Nach einem Begrüßungsabend am Sonnabend, den 4./6. wurde die eigentliche Tagung am Sonntag vormittag vom Vorsitzenden des Bundes und Mitglied des Reichswirtschaftsrats Dahl, Berlin, mit einer längeren Ansprache eröffnet, in der er berichtete über die Arbeit des Bundes, über das bisher damit Erreichte und über die Widerstände, die ihr noch immer bereitet würden. Er meinte, daß alle Techniker unabhängig von ihrer parteipolitischen Richtung die Wahl des Technikers Walter Rathenau zum Wiederaufbauminister freudig begrüßen müßten. Sozialisierte Betriebe seien als unwirtschaftlich abzulehnen und der Abbau der Zwangswirtschaft sei mit aller Entschiedenheit anzustreben. Von der Planwirtschaft sei nur zu sagen, daß schon früher jedes gutgeleitete Privatunternehmen eine gutgeleitete Planwirtschaft darstellte. Zuerst müsse der Staat selbst einmal anfangen, sein eigenes Wirtschaftsgebilde im Rahmen einer richtigen Planwirtschaft nach den Grundsätzen der Vereinfachung und Verbilligung wirtschaftlich zu gestalten. Dann sind bald Wirtschaftsbezirke zu schaffen; in den Betriebsräten muß nicht nur der Handarbeiter, sondern der Kopfarbeiter mehr zur Geltung kommen als bisher. Erst dann können diese Stellen positive Arbeit zum besten des Gemeinwohls leisten. Dann werden auch die Qualitätsleistungen der deutschen Industrie gehoben werden. Die deutsche Technik, vertreten durch die deutschen Techniker, muß an erster Stelle beim wirtschaftlichen und moralischen Wiederaufbau unseres Landes und Volkes stehen.

In öffentlicher Sitzung sprach dann Stadtbaurat a. D. Beuster-Berlin über „Das Reparationsproblem und die deutsche Technik“. Vortr., der Mitglied des Sachverständigenausschusses beim Wiederaufbauministerium ist und die Wiederaufbaufrage auf mehreren Reisen durch die zerstörten Gebiete und durch direkte Verhandlungen in Paris aufs eingehendste studiert hat, sieht die allein mögliche und erträgliche Lösung des Reparationsproblems in der Steigerung der Produktivität der deutschen Wirtschaft, der privaten wie der öffentlichen. Die Höhe der Annuität des ersten Jahres auf 2 Milliarden feste Abgabe und 1,5 Milliarden als 26%ige Abgabe von der Ausfuhr, zusammen 3,5 Milliarden Goldmark zu veranschlagen, was etwa 40 Milliarden Papiermark bedeutet, das sei eine ungeheure Belastung, aber der theoretische Streit darüber, ob wir eine solche Zahlung jahraus, jahrein überhaupt zu leisten imstande sind, führe zu nichts. Das deutsche Volk habe sich verpflichtet, und es sei ein Gebot politischer Klugheit, uns für die Erfüllung der Verpflichtungen bis zur äußersten Grenze einzusetzen, um Freiheit und Einheit für das Reich zu retten. Der Friedensvertrag verlange von uns Wiedergutmachung nach Maßgabe unserer Leistungsfähigkeit, und es kann uns niemand zumuten, unsere Wirtschaft durch Ausraubung selbst zu zerstören. Das deutsche Volk sei also vor die Aufgabe — wohl die größte nach dem Kriege — gestellt, eine Lösung für die weitgehendste Erfüllung des Londoner Ultimatums zu finden, ohne die deutsche Wirtschaft durch Überlastung mit Steuern und Abgaben auszuzehren und zu zerstören.

Der Artikel VII des Londoner Ultimatums schreibt vor, daß unsere Zahlungen in Gold und Devisen geleistet werden müssen. Das bedeutet, daß alle Zahlungen in der Hauptsache nur aus einer Quelle kommen könnten, nämlich aus dem Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr. Jeder Eingriff in die Substanz der deutschen Wirtschaft setze ihre Zahlungsfähigkeit herab. Deshalb gälte es, den Aus-