

Ich habe nun bei wiederholten Versuchen gefunden, dass die genannten 4 Säuren bezw. die für diese Reaktion allein in Betracht kommenden Alkalisalze derselben Fehling's Lösung nicht reduciren. Eine Mischung von 5 ccm Fehling'scher Lösung (entsprechend 0.025 g Dextrose) und 10 ccm Wasser, versetzt mit einer concentrirten Auflösung von 0.1 — 0.2 g der betreffenden reinen Kali- oder Natronsalze blieb bei 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbade und darauf folgenden 2—3 Minuten langem Kochen völlig klar. Bei längerem Kochen wurde manchmal eine Spur Kupferoxydul abgeschieden, wie dies ja überhaupt beim längeren Kochen von Fehling'scher Lösung vorkommen kann.

Auf Grund dieser Versuche halte ich die oben erwähnte, von Michael als willkürlich bezeichnete Annahme für eine sehr berechnigte.

Das Reduktionsvermögen der Levulose dagegen dürfte dem Vorhandensein einer Ketongruppe im Molekül derselben zuzuschreiben sein; denn bei der Oxydation derselben entsteht weder Gluconsäure noch Zuckersäure, sondern Glycolsäure und inaktive Weinsäure¹⁾; ausserdem erhält man bei der Oxydation mit Silberoxyd aus Levulose mehr als $\frac{1}{3}$ des Kohlenstoffs in Form von Glycolsäure²⁾: Die Levulose enthält also im Molekül jedenfalls zweimal das Radikal CH_2OH .

München, den 9. November 1881.

470. Albert Atterberg: Das ätherische Oel von Pinus Pumilio.
(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus den Nadeln der Kiefern hat man an vielen Orten ein wohlriechendes Oel seit längerer Zeit fabrikmässig dargestellt, und dieses Oel schon mehrmals chemischer Prüfung unterworfen (Wöhler 1833, Hagen 1844, Mikolasch 1861, Tilden 1878), ohne dass man jedoch sagen konnte, welcher Bestandtheil des Oeles der Träger des Wohlgeruchs wäre. Da ich vor vier Jahren die Terpene des Fichtenholzes näher studirte, stellte ich auch einige Versuche über das Oel der Fichtennadeln an; es fehlte mir aber zu einer vollständigeren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 165. — Ich habe diese Säure früher für Traubensäure gehalten, aber schon damals auf die wahrscheinliche Identität des von mir erhaltenen Kalksalzes mit Kekulé's „künstlichem traubensauren Kalk“ hingewiesen. Nachdem nun Kekulé und Anschütz (diese Berichte XIV, 713) gezeigt haben, dass diese Verbindung das Kalksalz der inaktiven Weinsäure ist, haben mich neuere Versuche überzeugt, dass auch ich nicht Traubensäure, sondern inaktive Weinsäure in Händen hatte.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 192.

Untersuchung genügendes Material. Später habe ich jedoch durch die Güte des Hrn. E. Mack in Reichenhall eine Probe des ätherischen Oels aus den Nadeln der Zwergkiefer, Latschenkiefer, Pinus Pumilio, bekommen und habe ich darüber folgende Untersuchung angestellt.

Zur Trennung der verschiedenen Verbindungen dieses Oeles wurde dasselbe erst durch Destillation fraktionirt. Es wurde aber alsbald gefunden, dass die Destillate den Wohlgeruch ganz verloren, und musste darum die Trennung der verschiedenen Bestandtheile durch fraktionirte Destillation mit Wasserdampf ausgeführt werden, was mit einiger Mühe auch gelang. Die unter 200° siedenden Verbindungen konnten jedoch durch fraktionirte Destillation über direktem Feuer getrennt werden. Das Oel zeigte sich dadurch aus folgenden vier Verbindungen bestehend:

1) Ein Terpen von dem Siedepunkt $156-160^{\circ}$, welches ganz den Geruch des gut gereinigten Terpentinöls zeigte und bei der Analyse die folgende Zusammensetzung ergab.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.14	88.24 pCt.
Wasserstoff	11.90	11.76. -

Das Volumgewicht der Verbindung bei 17.5° war 0.871. Das Rotationsvermögen für polarisirtes Licht war -6.66 . Mit Chlorwasserstoffgas lieferte das Terpen ein Chlorhydrat, welches, erst durch Destillation mit Wasserdampf (weil es leichtflüchtiger ist als die Nebenprodukte) und dann durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, ganz das Aussehen, den Geruch und den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Monochlorhydrats des Terpentinöls zeigte. Da das Terpen sich linksdrehend zeigte, ist es als identisch mit der linksdrehenden Modification des Terpentinöls, dem Terebenten, zu erklären.

2) Ein Terpen von dem Siedepunkte $171-176^{\circ}$. Dieses Terpen besass ganz den Geruch des von mir aus dem Fichtenholztheer gewonnenen Sylvestren, besonders wenn es einige Zeit bei Zutritt der Luft aufbewahrt war, wo das Sylvestren genau den Geruch von neuen Föhrenbrettern annimmt. Die Zusammensetzung war nach der Analyse:

Kohlenstoff	88.20 pCt.
Wasserstoff	11.70 -

Das Volumgewicht des Terpens war 0.8598 bei 17.5° . Das Rotationsvermögen war -5.38 . Ein krystallisirendes Chlorhydrat konnte aus der Verbindung nicht dargestellt werden. Nach den äusseren Eigenschaften und dem Siedepunkte zu beurtheilen, ist jedoch die Identität der Verbindung mit Sylvestren sehr wahrscheinlich.

3) Eine wohlriechende, gegen 250° siedende Flüssigkeit. Dieser Bestandtheil konnte wie oben gesagt nicht unzersetzt destillirt

werden, sondern wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Gleich destillirt war die Flüssigkeit farblos. Durch Sauerstoffaufnahme wurde sie aber bald gelblich. Die Analyse ergab wegen der Oxydirbarkeit durch die Luft ein kleines Deficit.

	1)	2)
Kohlenstoff	26.60	87.11 pCt:
Wasserstoff	11.54	11.28 -

Auch dieses Oel ist darum als ein Terpen aufzufassen. Wegen des hohen Siedepunktes gehört es aber zu den Terpenen von der Formel $C_{15}H_{24}$, das heisst zu den sogenannten Sesquiterpenen. Das Rotationsvermögen des Oeles im polarisirten Lichte wurde in alkoholischen Lösung zu -6.2^0 gefunden.

4) Eine dickflüssige, in der Kälte fast erstarrende nicht flüchtige Flüssigkeit. Diese wurde als Rückstand bekommen bei dem Abdestilliren der vorigen Verbindungen durch Wasserdampf. Sie war sehr dickflüssig, der Farbe nach grünlich braun. Für die Analyse wurde sie mit Chlorcalcium bei 100^0 von Wasser befreit. Die Analyse ergab:

	1)	2)
Kohlenstoff	86.12	86.05 pCt.
Wasserstoff	12.31	12.21 -
Asche	0.07	0.07 -
	98.50	98.33 pCt.

Auch diese Verbindung war darum ein durch die Luft etwas oxydirtes Terpen, und zwar ein polymeres Terpen. Sämmtliche untersuchten Verbindungen gehören also zu den Kohlenwasserstoffen der Terpen-Gruppe.

Aus dem Fichtennadelnöl von *Pinus sylvestris* hat vor drei Jahren Tilden (Journal of the chemical Society 1878) zwei Terpene dargestellt und zwar von denselben Siedepunkten wie die beiden erstgenannten. Die Drehung für polarisirtes Licht wurde aber für diese beiden Kohlenwasserstoffe zu $+18^0$, 48^0 und -4^0 gefunden. Wahrscheinlich sind die Kohlenwasserstoffe der beiden Oele nur in der Drehung verschieden, sonst identisch. Das wohlriechende Terpen scheint aber mit keiner früher bekannten Verbindung identisch zu sein.

Hr. Dr. J. Kjeldahl in Carlsberg's Laboratorium in Kopenhagen hat mir gütigst die oben citirten Drehungs-Bestimmungen ausgeführt, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank sage.

Kalmar, Oktober 1881.