

Dialysator unter einer Glaskugel. Schon nach ein paar Tagen war die Bildung einer orangefarbenen, gallertigen Schicht auf der Membran (Pergamentpapier) wahrzunehmen. Im Diffusat fand sich nur wenig Aethenyltricarbon-säureester. Natrium und Chlor waren im Diffusat nicht nachweisbar.

Die auf der Membran abgeschiedene Gallerte wurde wiederholt mit Benzol ausgewaschen, dann das Benzol durch Petroläther verdrängt, die Masse abfiltrirt und getrocknet.

Das Gel stellte eine amorphe, leicht zerreibliche, dunkelorange gefärbte Substanz dar, die sich mit Orangefarbe ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung reagirte neutral. Beim Ansäuern trübt sie sich milchig unter Entfärbung.

0.3047 g Sbst.: 0.598 g AgCl. Gef. NaCl 80.07.

VI. Versuch. Es wurde genau wie vorstehend verfahren. Das Gel besass die oben angegebenen Eigenschaften und war nur ein wenig heller gefärbt.

0.2098 g Sbst.: 0.3958 g AgCl. Gef. NaCl 73.51.

Hrn. E. Weidenkaff bin ich für die Ausführung der Analysen zu bestem Danke verpflichtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Bromide und Jodide ausgedehnt. Ferner soll versucht werden, die Halogenide anderer Alkalimetalle in colloidaler Form zu gewinnen.

**219. Bertel Ahlström und Ossian Aschan:
Ueber die Pinen-Fractionen des französischen und amerikanischen Terpentinöles.**

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Das Terpentinöl des Handels ist bekanntlich kein einheitliches und constant siedendes Product¹⁾. Es erhielt beispielsweise der Eine von uns nach längerem Fractioniren eines amerikanischen Terpentinöles (von Schimmel & Co. bezogen) folgende Fractionen:

¹⁾ Vergl. z. B. J. H. Long, Chem. Centralblatt 1892, II, 174; 1893, I, 835; 1899, II, 557; eine bei Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 299, erwähnte Abhandlung von Kremers (Pharmac. Review 15, 7 [1897]), welche dieses Thema behandelt, haben wir leider nicht zur Verfügung gehabt.

Fraction in ° C. (Barom. 760 mm)	d $\frac{15}{4}$	[α]D	Gewicht der Fraction in g
Das Terpentinöl selbst	0.8673	+ 6.90	1900
155—156	0.8628	+ 11.78	80
156—156.5	0.8647	+ 10.73	210
156.5—157	0.8654	+ 9.77	460
157—158	0.8662	+ 6.93	325
158—159	0.8669	+ 4.52	250
159—160	0.8677	+ 1.16	230
160—162	0.8694	- 3.59	85
162—165	0.8716	- 8.24	40

In den älteren Arbeiten, z. B. von Berthelot, Tilden und von Wallach, wird der Siedepunkt des Pinens zu ca. 160° angegeben. Erst nachdem Wallach¹⁾ gelehrt hatte, durch Erhitzen des Nitrosochlorides mit Anilin ein einheitliches, inactives Pinen darzustellen, wurde der Sdp. 155—156° des Letzteren allgemeiner auch für die Pinene des Handels angegeben, und die älteren Angaben geriethen in Vergessenheit.

Unter Berücksichtigung des zuletzt angegebenen Siedepunktes zeigen die Zahlen der obigen, schon im Jahre 1899 aufgestellten Tabelle, dass das amerikanische Terpentinöl zum grössten Theile bei einer Temperatur siedet, welche den Siedepunkt des reinen Pinens zum Theil recht beträchtlich übersteigt. Ausserdem ist es leicht ersichtlich, dass die beobachtete, recht beträchtliche Verminderung der Rechtsdrehung und der Uebergang derselben in Linksdrehung nicht, wie Long annimmt, auf einem beigemischten *l*-Pinen beruht. Vielmehr musste das angewandte Material, ausser *d*- bzw. *i*-Pinen, recht beträchtliche Mengen wenigstens eines anderen Terpens in den um 159° siedenden Anteilen enthalten. Letzteres könnte, gemäss den damaligen Kenntnissen, das Nopinen von Baeyer's²⁾ sein, welches in diesem Falle in dem amerikanischen Terpentinöl reichlich vertreten sein müsste.

Die weitere Verfolgung des Gegenstandes wurde darnach auf einige Zeit durch die interessante Mittheilung Semmler's³⁾ über die Pseudoterpene abgebrochen. Nach dem Letztgenannten giebt es Pinene, die

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 132 [1889]; 258, 343 [1890].

²⁾ Diese Berichte 29, 25 [1896]; Villiger, ebenda 29, 1923 [1896].

³⁾ Diese Berichte 33, 1458 [1900].

hauptsächlich aus Pseudopinen bestehen, einem höher siedenden Kohlenwasserstoff, welcher gewöhnlich anders als das gewöhnliche Orthopinen polarisiert und eine höhere Ausbeute an Nopinsäure, dem von Baeyer entdeckten Oxydationsprodukt des Nopinens, liefert. Semmler erklärte das Pseudopinen mit dem Nopinen identisch. Nach ihm würde Erstes mit Säuren dasselbe Additionsprodukt wie Orthopinen geben, also z. B. mit Chlorwasserstoff Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid).

Da seitdem in vier Jahren keine experimentelle Bestätigung dieser Angaben erfolgte, haben wir vor kurzem die Untersuchung wieder aufgenommen.

Die durch sorgfältiges Fractionieren grösserer Mengen sowohl amerikanischen wie französischen Terpentinöles vermittelst des sehr wirksamen Diphlegmators von Sidney Young gewonnenen Fraktionen wurden mit einander polarimetrisch verglichen. So auch die daraus entstandenen festen Hydrochloride. Die erhaltenen Zahlen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt¹⁾:

I. Amerikanisches Terpentinöl.

Fraction Grad	d_{4}^{15}	Differenz	$[\alpha]_D$	Differenz	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$	Differenz	Ungefähr Menge in Grammen
153—155	0.8635		+ 14.61		+ 4.36		64
155—156	0.8643	0.0008	+ 13.72	0.89	+ 2.63	+ 1.73	323
156—157	0.8652	0.0009	+ 10.67	3.05	+ 3.81	- 1.18	243
157—158	0.8663	0.0011	+ 7.07	3.60	+ 1.29	+ 2.52	92
158—159	0.8655	- 0.0008	+ 3.58	3.49	- 4.26	+ 5.55	225
159—160	0.8686	0.0031	- 0.36	3.94	- 8.62	+ 4.36	275
160—161	0.8700	0.0014	- 4.60	4.24	- 10.62	+ 2.00	217
161—162	0.8707	0.0007	—	—	—	—	verloren gegangen
162—163	0.8715	0.0008	- 10.58	—	- 19.92	—	112
163—164	0.8722	0.0007	- 13.88	2.80	- 24.33	+ 4.41	49
164—175	0.8745	0.0023	- 13.17	- 0.29	—	—	134

¹⁾ Unsere Zahlen sind auch bei O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 929, 930 [1905] zu finden, doch sind diejenigen der Spalte » $[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$ « leider in dieser Arbeit mit einem systematischen Rechenfehler behaftet, der hier berichtigt ist.

²⁾ Die geklammerten Zahlen sind nur Verhältniszahlen; in Wirklichkeit machten diese Fractionen mehrere Kilogramme aus.

II. Französisches Terpentinöl.

Fraction Grad	$d \frac{15}{4}$	Differenz	$[\alpha]_D$	Differenz	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$	Differenz	Menge der Fraction in Grammen
153—155	0.8637	+ 0.0017	— 42.30	1.79	— 30.32	+ 1.93	1005
155—156	0.8654	— 0.0005	— 40.51	1.02	— 28.39	— 0.49	983
156—157	0.8649	+ 0.0014	— 39.49	2.11	— 28.88	+ 0.24	757
157—158	0.8663	+ 0.0011	— 37.38	2.24	— 28.64	— 1.52	284
158—159	0.8674	+ 0.0018	— 35.14	3.20	— 30.16	+ 0.88	297
159—160	0.8692	+ 0.0010	— 31.94	2.05	— 29.28	— 1.09	280
160—161	0.8702	+ 0.0014	— 29.89	3.01	— 30.37	+ 0.69	180
161—162	0.8716	+ 0.0014	— 26.88	2.96	— 29.68	+ 0.25	123
162—163	0.8730	+ 0.0108	— 23.92	5.58	— 29.43	—	58
163—173	0.8842	—	— 18.34	—	—	—	197

Diese Zahlen lassen erkennen, dass dem in den beiden Sorten vorhandenen Pinen ein weiteres Terpen (vielleicht ein Gemisch von mehreren) beigemengt ist, welches ein dem zugehörigen Pinen entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt. In dem französischen Terpentinöl wird die Linkspolarisation successive vermindert, in dem amerikanischen ändert das Polarisationsvermögen schon bei 158° sein Zeichen. Doch ist Folgendes zu bemerken: Während das Pinenhydrochlorid, welches bei höherem Siedepunkt der Fractionen in immer kleineren Mengen erhalten wird, in dem französischen Product ein ziemlich constantes, specifisches Drehungsvermögen von etwa -29° aufweist, geht dieselbe Constante bei dem aus den Fractionen des amerikanischen Terpentineiss erhaltenen Hydrochlorid bei etwa 158° von Rechts- in Links-Drehung über und erreicht in der Fraction 163—164° den Werth -24.33° . Die beiden Terpentinölsorten müssen deshalb zum Theil an verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen zusammengesetzt sein. Ein directer Versuch zeigte, dass sogar die eigentlichen Pinenfractionen $155—156^{\circ}$ nicht ausschliesslich aus Pinen bestanden. Ein durch Zusammenmischen geeigneter Theile dieser Fractionen von amerikanischem und französischem Ursprung künstlich inaktivirtes Gemisch hätte nämlich sonst ein inactives Hydrochlorid liefern müssen; statt dessen zeigte das so erhaltene Product ein $[\alpha]_D$ von -2.92° .

Die äusserliche Aehnlichkeit der aus den beiden Terpentinölen erhaltenen Hydrochloride, obwohl sie ziemlich weit von einander liegenden Fractionen entstammen¹⁾), wäre mit der Annahme Semm-

¹⁾ Die Schmelzpunkte fallen jedoch nicht constant aus. Die aus der Fraction $155—156^{\circ}$ schmelzen ziemlich durchgehends bei $125—126^{\circ}$ (Long hat sogar 131° bei einem amerikanischen Product beobachtet). Die Hydrochloride aus den höheren Fractionen schmelzen variirend bei $118—122^{\circ}$.

ler's von einem Pseudopinen vereinbar. Dass aber die Hydrochloridmengen in den höher siedenden Fractionen stark abnehmen, obwohl das Pseudopinen nach dem Letztgenannten Additionsproducte geben sollte, welche mit denen des Pinens identisch sind, wird durch diese Annahme nicht erklärt.

Zur Orientirung hierüber wurden Oxydationsversuche mit einigen Fractionen des amerikanischen Terpentinöles gemacht. Vorversuche zur Festlegung der geeigneten Bildungsbedingungen der Nopinsäure wurden mit einer Fraction vom Sdp. 153—157° ausgeführt. Sie zeigten, dass die beste Ausbeute mit einer 1-prozentigen Kaliumpermanganatlösung ohne Abkühlung erhalten wird. Dabei entstanden nämlich aus 100 g der Pinenfraction 0.49 g nopinsaures Natrium (Reactionsdauer 1/2 Stunde; höchste einzuhaltende Temperatur ca. 50°), während dieselbe Menge, nach Tiemann und Semmler mit 1-prozentigem Kaliumpermanganat bei 0° behandelt, einen Tag erforderte und 0.37 g des Salzes lieferte; 0.33-prozentige Kaliumpermanganatlösung giebt unter letzteren Bedingungen, aber ohne Abkühlung (sofern die Temperatur 50° nicht überstieg), 0.4 g nopinsaures Natrium.

100 g der folgenden, höher siedenden Fractionen lieferten dann, in Portionen von 25 bzw. 12.5 g in der zuerst angegebenen Weise behandelt, folgende Mengen:

Fraction	nopinsaures Natrium	Fraction	nopinsaures Natrium
153—157°	0.49 g	162—163°	7.60 g
159—160°	3.60 »	164—175°	5.44 »
160—161°	6.96 »		

Dieses Ergebniss, welches wohl auch bei künftigen Darstellungen der Nopinsäure bezw. des Nopinons Beachtung verdienen, bestätigt die Angabe Semmler's, dass die höheren Pinenfractionen weit mehr Pseudopinen enthalten. Die unbeträchtlichen, absoluten Mengen der gebildeten Nopinsäure deuten jedoch auch darauf dahin, dass das Pseudopinen nicht der einzige fremde Bestandtheil dieser Fractionen ist. Auffallend war, dass die kleine Endfraction 164—175° soviel Nopinsäure lieferte.

Einige Versuche, den unbekannten Bestandtheil eventuell als Rückstand bei der Pinennitrosochlorid-Darstellung zu erhalten, verliefen ohne Resultat, indem die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes mit dem Aethylnitrit reagirte¹⁾.

¹⁾ Es verdient vielleicht Beachtung, dass man eine etwa doppelt so grosse Ausbeute an Pinennitrosochlorid erhält, wenn man das Gemisch von gleichen Theilen Pinen, Eisessig und Aethylnitrit nicht nach Wallach mit wässriger, concentrirter Salzsäure versetzt, sondern trocknen Chlorwasserstoff unter Eis- und Kochsalz-Kühlung in das Gemisch bis zum Sättigen einleitet.

Andere Versuche, die von dem Einen von uns weitergeföhrt wurden, sollen vielleicht die gewünschte Entscheidung über die Natur der unbekannten Bestandtheile des Rohpinens aus amerikanischem und französischem Terpentinöl bringen. Ausser Pseudopinen könnte vielleicht noch Cymol vorliegen, welches nach einer Angabe von Tilden¹⁾ ein Bestandtheil des Terpentinöls ist und, weil einer anderen Reihe angehörig, vielleicht mit dem Pinen ein niedrig und ziemlich constant siedendes Gemenge bilden könnte, wie dies Young und Fortey²⁾ für Gemenge anderer Flüssigkeiten nachgewiesen haben; geradezu wahrscheinlich ist dies aber nicht. Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass der gesuchte Bestandtheil Limonen wäre, welches, da es ebenfalls einer anderen Kohlenwasserstoffreihe angehört, vielleicht mit Pinen niedrig siedende Gemische liefern könnte. Letztere Annahme wäre von vornherein deshalb wahrscheinlich, weil das Rohpinen — wie man früher glaubte, unter Einwirkung der Feuchtigkeit — nicht unbeträchtliche Mengen eines flüssigen Hydrochlorides liefert, welches nach Tilden aus einem Gemenge von Pinenhydrochlorid und Dipentenhydrochlorid besteht. Vorläufige Versuche von dem Einen von uns haben indess ergeben, dass auch trocknes, reines, aus Pinennitrosochlorid dargestelltes *i*-Pinen (Sdp. 155—156°) nicht beträchtliche Mengen des flüssigen Hydrochloridgemisches liefert. Seine Bildung beruht also nicht auf einer Beimengung von Limonen bezw. Dipenten, sondern, wenn letzteres wirklich als Dihydrochlorid in dem Gemisch vorhanden ist, so beruht dies auf einer directen Aufspaltung des 4-Ringes in dem Pinenkern durch den Chlorwasserstoff. Schliesslich könnte man, worauf ich neulich von Hrn. Dr. K. Stephan freundlichst aufmerksam gemacht wurde, an das Vorkommen eines flüssigen Camphens in den höheren 10 Pinenfractionen denken; in diesem Falle würden die Pinenhydrochloridfractionen Camphenhydrochlorid enthalten, welches bei seiner leichten Dissociation schon beim Kochen mit alkoholischem Kali in Camphen und Chlorwasserstoff zerfallen müsste.

Ueber diese Möglichkeiten können nur weitere ausgedehnte Versuche entscheiden.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1131 [1879].

²⁾ Chem. Centralbl. 1902, I, 1317.
