

## 220. Ossian Aschan: Ueber die Terpene der finländischen Fichten- und Tannen-Harze.

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Durch eine im Jahre 1894 zusammen mit Edv. Hjelt ausgeführte Untersuchung<sup>1)</sup> wurde festgestellt, dass das finländische Terpentinöl, nicht nur das aus dem ausgeflossenen Harzsaft der Pinusarten, sondern auch das durch Destillation in Retorten dargestellte — Kienöl — Pinen und Sylvestren enthält. Unentschieden blieb damals die Frage, ob dieselben Bestandtheile vorhanden waren in dem Harze der Fichte (*Pinus silvestris*) und der Tanne (*Pinus abies*), derjenigen einheimischen Nadelhölzer, deren ausgeflossener und eingedickter Harzsaft das Rohmaterial für die Terpentinherstellung bildet. Erst im letzten Sommer gelang es mir, durch die dankenswerthe Vermittelung des Fabrikanten M. Bonn in Kolho, ca. 1.5 kg der genannten, von den beiden Baumarten getrennt gesammelten Harze zu erhalten, wofür ich Hrn. Bonn auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Die beiden Proben wurden der Destillation mit Wasserdampf unterzogen, die Destillate mit Natronlauge durchgeschüttelt und von neuem mit Wasserdampf destillirt.

Die mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten Terpentinöle wurden anderthalb Stunden mit Natrium gekocht und schliesslich darüber destillirt. Bis auf ganz geringe Mengen gingen beide unterhalb 180° über. Die Menge der Terpene machte in dem halbflüssigen Harze der Fichte 9.2 pCt., in dem etwas härteren Tannenharz nur 4.5 pCt. aus.

Bei der Fractionirung wurden zunächst folgende Fractionen erhalten:

I. Terpene aus dem Fichtenharz.      II. Terpene aus dem Tannenharz.

Fraction	Menge in g	$\alpha_D^{2)}$	Menge in g	$\alpha_D$
155—160°	55.0	+ 4.38°	40.5	— 1.70°
160—165°	43.0	+ 3.71°	11.5	— 2.42°
165—170°	12.0	+ 2.42°	2.5	— 3.71°
170—175°	5.0	+ 1.44°	0.5	—
Rest	4.0	—	5.0	—

<sup>1)</sup> Finska Vetenskaps societetens Bidrag 54, 459 [1894]; Chem.-Zeitg. 18, 1566 [1894].

<sup>2)</sup> Im 2.5 cm-Rohr.

Unter Berücksichtigung der Dichte 0.8657 wurden für die beiden Fractionen 155—160° folgende specifische Drehungen erhalten:

1. Terpentin aus dem Fichtenharz  $[\alpha]_D = + 20.22^\circ$ ;
2. » » » Tannenharz »  $= - 7.87^\circ$ .

Das Ergebniss, welches dahin resultirte, dass die unterhalb 160° siedenden Bestandtheile des Tannenharzes (Pinene?) linksdrehend sind, war deshalb interessant, weil man bisher die Pinenfractionen des schwedischen <sup>1)</sup>, russischen <sup>2)</sup> und finländischen Terpentinöles <sup>3)</sup> immer rechtsdrehend gefunden hatte.

Von den beiden Fractionen 155—160° wurden je 10 g zur Identificirung des Pinens (vergl. unten) aufbewahrt. Der Rest sowie die übrigen Antheile wurden noch drei Mal fractionirt destillirt, wobei sie sich in folgender Weise vertheilten:

Fraction	Menge in g	$\alpha_D$ <sup>4)</sup>	spec. Gewicht <sup>5)</sup>	$[\alpha]_D$
I. Terpene aus dem Fichtenharz.				
155—157°	5.0	+ 10.3°	0.8650	+ 23.81°
157—159°	26.0	+ 9.7°	0.8660	+ 22.47°
159—161°	19.0	+ 8.2°	0.8676	+ 18.87°
161—163°	7.0	+ 7.3°	0.8698	+ 16.79°
163—168°	18.0	+ 5.6°	0.8736	+ 12.93°
168—173°	7.0	+ 3.2°	—	—
173—178°	2.0	+ 1.7°	—	—
II. Terpene aus dem Tannenharz.				
155—157°	1.0	— 0.45°	0.8650	— 1.03°
157—159°	13.0	— 1.19°	0.8660	— 2.74°
159—161°	10.0	— 2.73°	0.8676	— 6.29°
161—163°	4.5	— 4.68°	0.8698	— 10.76°
163—168°	7.0	— 6.23°	0.8736	— 14.26°
168—173°	4.0	— 9.40°	—	—
173—183°	1.5	— 11.44°	—	—

Auch das Ergebniss dieser Arbeit deutet darauf hin (vergl. die vorangehende Abhandlung), dass ausser Pinen andere Terpene in den niedriger siedenden Antheilen vorhanden sind. Sämmtliche Fractionen bis 161° hatten einen sehr angenehmen, citronenartigen Geruch.

<sup>1)</sup> Vergl. Atterberg, diese Berichte 10, 1272 [1877]; Wallach, Ann. d. Chem. 230, 240, 247 [1885].

<sup>2)</sup> Wallach, loc. cit.

<sup>3)</sup> Aschan und Hjelt, loc. cit.

<sup>4)</sup> Bezieht sich auf eine Röhrenlänge von 5 cm.

<sup>5)</sup> Diese Zahlen wurden durch ein Versehen nicht in dieser vierten Fractionsreihe bestimmt, sondern sind durch Interpolation aus den Werthen einer anderen Reihe erhalten, wodurch die absolute Grösse der Constante  $[\alpha]$  allerdings etwas unsicher wird; jedoch resultiren vergleichbare Zahlen.

Der Nachweis des Pinens in dem Fichtenharze wurde vermittelst des Hydrochlorids und des Nitrosochlorids geführt, welche Körper in der gewöhnlichen Art dargestellt wurden.

Das Hydrochlorid schmolz bei  $126^{\circ}$ . Seine 5-procentige, alkoholische Lösung zeigte, bei  $\alpha_D = +0.377^{\circ}$ ,  $l = 0.5$  und  $d = 0.7967$ , die Constante  $[\alpha]_D = +18.93^{\circ}$ .

0.1994 g Sbst.: 0.1659 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$ . Ber. Cl 20.54. Gef. Cl 20.57.

Das Pinen-nitrosochlorid schmolz bei  $112^{\circ}$ ; Wallach giebt den Schmp.  $103^{\circ}$  und derselbe Werth wurde von mir früher<sup>1)</sup> für ein Pinennitrosochlorid aus finländischem Kienöl erhalten<sup>2)</sup>. Dagegen schmolz die gleiche Verbindung aus einem einheimischen Terpentin, durch Wasserdampfdestillation von Harz gewonnen, ebenfalls bei  $112-113^{\circ}$ . Worauf dieser Unterschied beruht, ist unaufgeklärt geblieben. Die Analyse des nun erhaltenen Productes ergab:

0.1434 g Sbst.: 0.1025 g AgCl.

$C_{10}H_{16}Cl(NO)$ . Ber. Cl 17.58. Gef. Cl 17.67.

Aus dem Nitrosochlorid wurde in bekannter Weise das Nitrosopinen,  $C_{10}H_{15}NO$ , dargestellt. Es krystallisirte aus Methylalkohol in grossen, blassgelben, schönen Krystallen vom Schmp.  $132-133^{\circ}$ , womit der von Wallach ermittelte Werth  $132^{\circ}$  gut übereinstimmt.

Nachweis des Pinens in dem Tannenhharze. Das Pinenhydrochlorid schmolz bei  $125-126^{\circ}$  und zeigte in 5-proc. Lösung bei  $\alpha_D = -0.182^{\circ}$ ,  $l = 0.5$  dcm und  $d = 0.7965$ , woraus sich die Constante  $[\alpha]_D = -9.14^{\circ}$  ergibt.

0.1944 g Sbst.: 0.1596 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$ . Ber. Cl 20.54. Gef. Cl 20.51.

Das Pinen-nitrosochlorid schmolz in diesem Falle bei  $113-114^{\circ}$  (vergl. oben). Daraus wurde ein Nitrosopinen vom Schmp.  $132-133^{\circ}$  erhalten.

Durch diese Resultate ist das Vorkommen eines linksdrehenden Pinens in dem Harzsaft des *Pinus abies* endgültig festgestellt worden. Dagegen stammt das früher nachgewiesene rechtsdrehende Pinen im finnländischen, schwedischen und höchstwahrscheinlich auch in dem russischen Terpentinöl von *Pinus silvestris*.

Die höher siedenden Fractionen. Die Untersuchung derselben war von erheblichem Interesse, besonders wegen der Frage, ob in den beiden untersuchten Terpentinen Sylvestren vorhanden ist. Wenn dies der Fall wäre, müssten die stark linksdrehenden Fractionen

<sup>1)</sup> Finska Vetenskaps-societetens Bidrag 54, 470, 478 [1894].

<sup>2)</sup> Ebenda 54, 484 [1894].

aus dem Tannenharz *l*-Sylvestren, den Antipoden des *d*-Sylvestrens von Atterberg, enthalten. Leider waren die zu Gebote stehenden Fractionen ziemlich klein, weshalb die bei 168—173° und 173—183° siedenden, und zwar getrennt, bearbeitet wurden. Zu dem Ende wurden sie mit der gleichen Menge trocknen Aethers verdünnt, die Lösung unter 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, nach 48 Stunden von dem Aether befreit, der stark abgekühlte und in allen Fällen dabei krystallinisch erstarrende Rückstand auf abgekühltes Porzellan gestrichen und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Aus den beiden genannten Fractionen des Terpentins aus *Pinus silvestris* wurden grosse, glasglänzende, platte Nadeln vom Schmp. 72° erhalten.

0.091 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ . Ber. Cl 34.03. Gef. Cl 34.18.

Es lag also Sylvestren-dihydrochlorid vor, dessen angenehmer Geruch auch an dem Präparat beobachtet wurde. Es war, da eine alkoholische Lösung bei  $c = 0.8$  und  $l = 0.5$  dem den Winkel  $\alpha_D + 0.181^\circ$  zeigte, rechtsdrehend.

In den Mutterlaugen waren nicht unbedeutende Mengen eines schon bei Handwärme (ca. 34°) schmelzenden Dihydrochlorides vorhanden.

0.0944 g Sbst.: 0.1303 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ . Ber. Cl 34.03. Gef. Cl 34.13.

Die Drehung dieses Präparates wurde zu  $[\alpha]_D = +15.88^\circ$  gefunden ( $\alpha_D = +0.037^\circ$ ,  $c = 0.586$ ,  $d = 0.7953$ ,  $l = 0.5$  cm). Nach Beobachtungen von Wallach<sup>1)</sup> über russisches und schwedisches, die von Hjelt und mir<sup>2)</sup> bei dem finnländischen Terpentinsel bestätigt wurden, erhält man aus den höher siedenden Fractionen niedrig schmelzende Gemenge von Sylvestren- und Dipenten-Dihydrochlorid, aus denen die Componenten, obwohl schwierig, durch wiederholtes Krystallisiren getrennt werden können. Bei den jetzt vorhandenen kleinen Mengen war daran nicht zu denken. Das Auftreten des niedrig schmelzenden Dihydrochlorids zeigt, dass Dipenten oder vielleicht der eine seiner Componenten, in diesem Falle wahrscheinlich das *l*-Limonen vorhanden ist. Ferner muss die Entscheidung darüber einer künftigen Untersuchung überlassen werden, ob in der grossen, bei etwa 159° siedenden Fraction ein viertes, noch unbekanntes Terpen vorhanden ist (vergl. die vorangehende Mittheilung).

In den bei 168—173° und 173—183° siedenden Fractionen des Terpentins von *Pinus abies* wurde dagegen direct ein auch im kalten

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 24 [1887].

<sup>2)</sup> loc. cit.

Methylalkohol leicht lösliches Dihydrochlorid erhalten. Es krystallisiert in silberglänzenden Schuppen und zeigt gleich den Schmp. 50° des Dipenten-dihydrochlorids.

0.0368 g Sbst.: 0.051 g AgCl.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ . Ber. Cl 34.08. Gef. Cl 34.26.

Soweit es sich mit der geringen Menge entscheiden liess, war das Hydrochlorid in alkoholischer Lösung inaktiv. Aus der starken, zunehmenden Linksdrehung der höheren Fractionen des Tannen-Terpentinöles lässt sich vielleicht der Schluss ziehen, dass dieses verhältnissmässig reich an *l*-Limonen ist, welches nach Addition von Chlorwasserstoff als Dipentendihydrochlorid auftritt.

Das Terpentinöl des in Finnland wachsenden *Pinus abies* enthält also *l*-Pinen und wahrscheinlich *l*-Limonen, ist aber frei von Sylvestren. Letzterer Kohlenwasserstoff entstammt also dem Harzsaff von *Pinus silvestris*. Ob ein weiteres Terpen in den um 159° siedenden, grösseren Fractionen des Tannen-Terpentinöles vorhanden ist, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Zum Schluss danke ich meinem Privatassistenten Hrn. Oscar Forsman für die werthvolle Hülfe bei dieser Untersuchung.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

## 221. Hans Meyer: Verkettung von Aminosäuren.

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Die eben zu meiner Kenntniss gelangende Abhandlung von Mohr und Köhler<sup>1)</sup> veranlasst mich zu nachfolgender vorläufigen Mittheilung.

Vor einigen Monaten kam ich in die Lage, eine Substanz zu untersuchen, welche bei der Anthranilsäure-Darstellung nach dem D. R.-P. 55988 unter gewissen Umständen als Nebenproduct erhalten worden war.

Diese Substanz, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96-proc. Alkohol leicht rein in Form schöner, langer Nadeln vom Schmp. 203° gewonnen werden kann, gab bei der Analyse auf die Formel  $C_{14}H_{18}O_3N_2$  stimmende Werthe.

0.2001 g Sbst.: 0.4829 g  $CO_2$ , 0.0854 g  $H_2O$ . — 0.199 g Sbst.: 19.8 ccm N (19°, 743 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1057 [1906].