

Das Gallonitril schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 223° (korr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Äther und Alkohol und recht schwer in Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief blauviolette Färbung.

## 91. O. M. Halse und Herman Dedichen: Über das beim Sulfat-cellulose-Prozeß gewonnene Terpentinöl.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kristiania.]

(Eingegangen am 5. März 1917.)

### Einleitung.

Bei der Fabrikation von Cellulose nach der Sulfatmethode erhält man als Nebenprodukt nicht unerhebliche Mengen eines terpentinöl-ähnlichen Erzeugnisses, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt.

Dieses Öl wird nach Beendigung des Kochens von den Wasserdämpfen mitgerissen und in einem dazu passenden Behälter außerhalb des Kochers kondensiert.

Die in dieser Weise gewonnene Ölmenge ist eine sehr schwankende, da sie von dem Gehalt des Holzes an Harzstoffen abhängt. Gewöhnliches Fichtenholz ergibt in der Regel 1—1.5 kg auf die Tonne Cellulose, während man aus Kiefernholz bis zu 10 kg auf die Tonne Cellulose gewinnen kann.

In rohem Zustande hat das Öl einen abscheulichen Geruch, der von den Mercaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid herrührt. Diese Stoffe sucht man möglichst vollständig zu entfernen, damit das Öl als Ersatz für gewöhnliches Terpentinöl praktische Anwendung finden kann. In dieser Beziehung gibt es schon mehrere patentierte Reinigungsmethoden, und zwar beruhen die meisten auf einer vorsichtigen, z. B. durch die Einwirkung von Licht und Luft erzeugten Oxydation der Schwefelverbindungen. In einzelnen Fabriken kommt auch die fraktionierte Destillation zur Anwendung, und hierdurch können die Schwefelverbindungen, die einen niedrigeren Siedepunkt als das Öl besitzen, beinahe vollständig entfernt werden.

In der Literatur finden wir nur spärliche Angaben über die Untersuchung und die Zusammensetzung dieses Öles, auch stehen die Ergebnisse nicht immer im Einklang mit einander, was sich wohl dar-

aus erklären läßt, daß sich die verschiedenen Fabriken verschiedener Holzsorten, oft auch einer Mischung von Fichten- und Kiefernholz bedienen.

H. W. Fossé<sup>1)</sup> hat ein solches Öl aus einer norwegischen Sulfat-cellulose-Fabrik untersucht und dabei gefunden, daß es hauptsächlich aus Pinen, Nopinen, Dipenten, Terpinen und Silvestren besteht. Die Hauptmenge des gereinigten Öls destilliert zwischen 160—165°, das Eigengewicht ist  $d_{20}$ : 0.8717 und  $\alpha_D^{20}$ : + 14.70°.

In einer vorläufigen Mitteilung hat Aschan<sup>2)</sup> die Untersuchung eines Sulfat-cellulose-Terpentinöls aus einer finnischen Fabrik veröffentlicht, derzufolge es wahrscheinlich ein neues Terpen in erheblichen Mengen (bis zu 20 %) enthält. Dies Terpen ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem  $\beta$ -Pinen zum Verwechseln ähnlich, doch ist es rechtsdrehend und ergibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  keine Nopinsäure.

In den letzten Jahren haben Darmois<sup>3)</sup> und Vavon<sup>4)</sup> gründliche Untersuchungen über die Zusammensetzung gewöhnlicher amerikanischer, französischer und deutscher Terpentinoile vorgenommen und haben vermittels der physikalischen Konstanten berechnet, daß sie zwischen 27 % und 37 %  $\beta$ -Pinen enthalten. Das übrige ist  $\alpha$ -Pinen. Ihren Befunden nach kommt das  $\beta$ -Pinen in gewöhnlichen Terpentinoilen auch stets in linksdrehender Gestalt vor.

#### Experimenteller Teil.

Der Grundstoff dieser Untersuchungen war das rohe ätherische Öl, wie es, ohne einer Reinigung unterworfen zu sein, soeben aus der Fabrik kommt. Es roch sehr unangenehm nach Mercaptan und wurde zunächst, um die übelriechenden, schwefelhaltigen Stoffe zu entfernen, mit kleinen Mengen einer alkoholischen Sublimatlösung behandelt. Darauf wurde das Öl in üblicher Weise mit Wasserdampf destilliert und mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb in dem Destillationsgefäß ein dickflüssiger, brauner Rückstand, der etwa 8 % des rohen Öls ausmachte und der hauptsächlich aus den gewöhnlichen, harzähnlichen Oxydationserzeugnissen der Terpentinoile bestand.

Das gereinigte ätherische Öl war klar und farblos und roch schwach nach frischem Holz; im übrigen war es dem gewöhnlichen

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1914; Norges Apotekerfor. Tidsskrift 1915.

<sup>2)</sup> »Teknikeren«, November 1915.

<sup>3)</sup> C. r. 147, 195; 149, 730; C. 1908, II, 947; 1910, I, 30.

<sup>4)</sup> C. r. 149, 997; 150, 127; C. 1910, I, 358; II, 83.

Terpentinöl sehr ähnlich. Auch bei der Betrachtung der physikalischen Konstanten tritt diese Ähnlichkeit deutlich zutage.

1 Tl. des Öls wird (klar) in 5.5 Tln. Alkohol von 90 Vol.-Proz., 25 Tln. Alkohol von 80 Vol.-Proz., 70 Tln. Alkohol von 70 Vol.-Proz. gelöst.

In zwei verschiedenen Ölproben derselben Fabrik wurden folgende Konstanten bestimmt:

	I.	II.
$d_{15}^{15}$	0.8657	0.8641.
$n_D^{20}$	1.47151	1.47270.
$\alpha_D^{20}$	+ 17.05	+ 18.55.
$[\alpha]_D^{20}$	+ 19.69	+ 21.47.

Die Probe II war nicht mit Sublimat behandelt, sondern direkt mit Wasserdampf destilliert worden.

Um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, wurde das Öl mit metallischem Natrium mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und darauf in einem Kolben mit einem etwa 30 cm hohen, direkt aufgeschmolzenen Dephlegmator nach Vigreux' System einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen. Dieser Apparat zeigte eine sehr gute Wirkung, denn schon nach der ersten Destillation konnten bestimmt abgeschiedene Bestandteile des Öls deutlich nachgewiesen werden.

Der Verlauf der ersten Destillation läßt sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Fraktion Grad	Menge Gramm	%
154	8	1.6
154—157	187	37.4
157—160	139	27.8
160—163	56	11.2
163—166	19	3.8
166—169	34	6.8
169—172	24	4.8
Rest	22	4.4
Verlust	11	2.2
	500	100.0

Durch eine graphische Darstellung dieser Fraktionierung mit der Temperatur als Ordinate und der destillierten Menge als Abszisse erhält man ein deutliches Bild der Destillation.

Jede der Fraktionen wurde mit metallischem Natrium behandelt und die Destillation zweimal wiederholt.

Nach der 3. Fraktionierung wurden die verschiedenen Fraktionen systematisch untersucht; das Ergebnis hiervon ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

758 mm Druck.

Fraktion Grad	Menge	$d_{15}^{15}$	Diff. d	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	Diff.	Rm.
154—155	132	0.8630	+0.0004	1.46761	+25.45	+29.49	-2.11	43.818
155—156	60	0.8634	+0.0003	1.46856	+23.64	+27.38	-2.05	43.874
156—157	40	0.8637	+0.0002	1.46934	+21.88	+25.33	-1.40	43.917
157—158	9	0.8639	+0.0004	1.46954	+20.67	+23.93	-1.98	43.923
158—159	25	0.8643	+0.0003	1.47033	+19.00	+21.98	-1.99	43.968
159—160	9	0.8646	+0.0002	1.47053	+17.28	+19.99	-0.81	43.966
160—161	22	0.8648	+0.0003	1.47102	+16.59	+19.18	-2.27	43.997
161—162	14	0.8651	+0.0003	1.47171	+14.63	+16.91	-2.79	44.038
162—163	15	0.8654	+0.0003	1.47280	+12.22	+14.12	-3.10	44.110
163—164								
164—165	12	0.8657	+0.0001	1.47348	+9.54	+11.02	-1.13	44.152
165—166	10	0.8658	+0.0001	1.47388	+8.56	+9.89	-1.54	44.179
166—167	10	0.8657	+0.0001	1.47388	+7.23	+8.35	-1.78	44.185
167—168	29	0.8656	+0.0002	1.47436	+5.69	+6.57	-2.12	44.230
168—169	19	0.8654	+0.0002	1.47486	+3.85	+4.45	-3.18	44.275
169—170	22	0.8652	+0.0002	1.47584	+1.10	+1.27		44.364
170—171								
171—172	5							
Rest								
Verlust	11							

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß das Öl hauptsächlich zwei Bestandteile hat, nämlich einen größeren, der zwischen 154—155°, und einen kleineren Teil, der zwischen 167—168° siedet. Dies steht in gutem Einklang mit der Zusammensetzung der gewöhnlichen Terpentinoile, und diese Ähnlichkeit macht sich auch deutlich bemerkbar, wenn man die physikalischen Konstanten dieser Fraktion mit den entsprechenden Konstanten des  $\alpha$ -Pinens und  $\beta$ -Pinens vergleicht.

	Sdp.	$d_{15}^{15}$	$[\alpha]_D^{20}$	$n_D^{20}$	Rm	
$\alpha$ -Pinen	155—156°	0.858 <sup>1)</sup>		1.46553	43.86	Wallach
"	156°	0.8642	+46.73°	1.46565		Gildemeister
Fraktion	154—155°	0.8630	+29.49°	1.46761	43.82	
$\beta$ -Pinen	162—163°	0.866 <sup>2)</sup>	22.20°	1.4724	44.01	Wallach
"	164—166°	0.865	19.29°	1.47548		Gildemeister
Fraktion	167—168°	0.8656	+6.57°	1.47436	44.23	

Hieraus ersieht man, daß die beiden Hauptfraktionen des Öls wahrscheinlich identisch sind mit  $\alpha$ -Pinen und einem rechtsdrehenden  $\beta$ -Pinen, und aus der Tabelle der fraktionierten Destillation läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß die übrigen Fraktionen eine Mischung dieser beiden Kohlenwasserstoffe sind. Wahrscheinlich ist auch, daß

<sup>1)</sup>  $d_{20}^{20}$ .<sup>2)</sup>  $d_{20}^{20}$ .

die letzten Fraktionen von 169—172° kleine Mengen Dipenten enthalten, da nämlich das Eigengewicht, nachdem es ungefähr bei der  $\beta$ -Pinen-Fraktion einen Höchstpunkt erreicht hat, wieder abnimmt:

$\alpha$ -Pinen	Sdp. 155—156°	$d_{15}^{15}$ 0.8642.
$\beta$ -Pinen	» 164—166°	» 0.8650.
Dipenten	» 175—176°	» 0.8500.

Merkwürdig ist es, daß das  $\beta$ -Pinen hier in rechtsdrehender Gestalt vorzukommen scheint, da dies Terpen in allen bisher untersuchten ätherischen Ölen ähnlicher Art sonst nur in linksdrehender Gestalt gefunden worden ist.

In der vorerwähnten Mitteilung von Aschan<sup>1)</sup> wird ein neues Terpen beschrieben, das ebenfalls rechtsdrehend ist, sonst aber dem  $\beta$ -Pinen gleicht und in Sulfat-cellulose-Terpentinöl als  $\beta$ -Pinen vorzukommen scheint.

	Sdp.	d	$[\alpha]_D^{20}$	Rm
Aschans Terpen	163—165°	$\frac{20}{4}$ 0.8628	+ 7.70	43.96.
Fraktion	167—168°	$\frac{15}{15}$ 0.8656	+ 6.57	44.23.

Zwar läßt sich ausschließlich nach diesem Vergleich die Entscheidung, ob die Fraktion identisch mit Aschans Terpen ist, nicht treffen, doch gelang es, durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach mehreren vergeblichen Versuchen kleine Mengen einer Säure herzustellen, die den Schmp. 123° zeigte. Diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Nopinsäure (Schmp. 126°) identisch, aber die Mengen waren für eine eingehendere Beweisführung zu gering. Wie erwähnt, konnte Aschan eine solche Oxydation nicht erzielen.

#### Versuche zur Identifizierung der Pinene.

Um einen Beweis für die Identität der beiden Hauptfraktionen mit  $\alpha$ -Pinen bzw.  $\beta$ -Pinen zu liefern, wurden die Fraktionen in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert. Zum Überfluß wurde noch ein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt der ersten Fraktion dargestellt, das sich als identisch mit Bornylchlorid erwies.

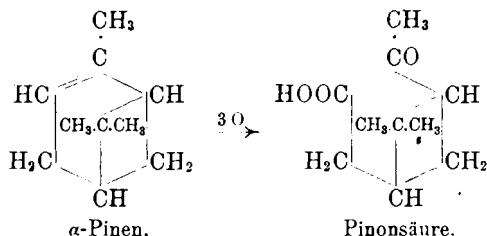
#### Pinonsäure<sup>2)</sup>.

Am leichtesten wird  $\alpha$ -Pinen in der Regel als Nitrosochlorid oder als Pinonsäure nachgewiesen, doch pflegt, wenn es stark aktiv ist, die Darstellung von Nitrosochlorid meistens zu mißlingen. Am sichersten ist stets die Oxydation zu Pinonsäure, die auch leicht ausführbar

<sup>1)</sup> »Teknikeren«, November 1915.

<sup>2)</sup> Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Öle, I, 313; Wallach: Terpene und Campher, 236; A. 368, 5 [1909].

ist, da die Säure in ihrer Eigenschaft als Ketonsäure ein sehr charakteristisches Semicarbazon ergibt.



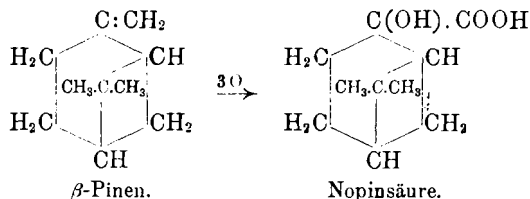
30 g der Fraktion 154–155° und 70 g Kaliumpermanganat in 900 ccm Eiswasser gelöst, wurden unter Abkühlung in einer Flasche geschüttelt. Nach mehreren Stunden war die Oxydation beendet, und das ausgeschiedene Manganhyperoxyd-Hydrat wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde etwa bis zur Hälfte eingedampft und die Pinonsäure durch Zusatz von Schwefelsäure freigemacht und darauf mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers blieb die Pinonsäure als ein dicker Sirup zurück. Dieser wurde in Wasser gelöst und durch den Zusatz einer Lösung von 5 g Semicarbazid, 5 g Kaliumacetat und 15 ccm Wasser als Semicarbazon ausgefällt. Das Semicarbazon wurde mit Methylalkohol gewaschen und aus verdünnter Essigsäure mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 203°. Ausbeute 12.5 g.

0.200 g gaben 30.0 ccm feuchten Stickstoff,  $P = 766$ ,  $t = 14^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 17.42. Gef. N 17.79.

#### Nopinsäure<sup>1)</sup>.

Der Nachweis von  $\beta$ -Pinen geschieht am sichersten durch die Oxydation zu Nopinsäure, die ein sehr schwerlösliches Natriumsalz besitzt.



15 g der Fraktion 167–168° wurden mit einer Lösung von 35 g Kaliumpermanganat und 7.5 g Natriumhydroxyd in 450 ccm Eiswasser geschüttelt. Nach einer halben Stunde war die Lösung entfärbt und das unveränderte Terpen wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Auf diese Weise wurden etwa 10 g wiedergewonnen. Das Filtrat des ausgeschiedenen Manganhyperoxyd-Hydrats wurde unter gleichzeitiger Zufuhr von Kohlendioxyd auf ein kleines Volumen eingedampft, und nachdem es abgekühlt war und längere Zeit

<sup>1)</sup> Gildemeister, I, 315; Wallach, A. 356, 228; 363, 11.

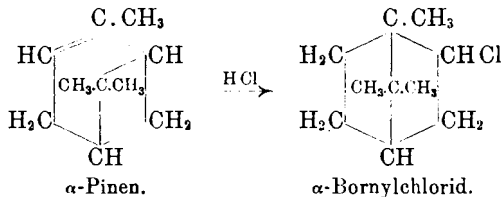
gestanden hatte, krystallisierte eine kleine Menge des schwerlöslichen Natriumsalzes der Nopinsäure aus. Dies wurde aus Wasser umkrystallisiert und zuletzt vermittlems verdünnter Schwefelsäure gespalten. Die freie Nopinsäure wurde mit Äther ausgezogen; nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus warmem Benzol krystallisiert. Schmp. 123°. Ausbeute 0.10 g.

Das unveränderte Terpen, das durch Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen wurde, zeigte ein wenig höhere Werte für Dichte, Brechungsvermögen und Drehungsvermögen, ist aber wahrscheinlich nur unverändertes  $\beta$ -Pinen, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Ursprüngliches Terpen	Nach der Oxydation mit $\text{KMnO}_4$
$d_{15}^{15}$	0.8656	0.8666.
$n_D^{20}$	1.47436	1.47589.
$[\alpha]_D^{20}$	+ 6.57°	+ 6.67°.
Rm	44.23	44.30.

#### Bornylchlorid<sup>1)</sup>

Pinen bildet mit Chlorwasserstoff ein Additionsprodukt bei gleichzeitiger Umlagerung des Moleküls:



25 g der Fraktion 154—155° wurden in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlt und ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffs zugeleitet. Um jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden, war der Kolben mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen. Nach kurzer Zeit waren im Kolben reichliche Mengen eines campherähnlichen Chlorids ausgeschieden, das abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Schmp. 118—120°. Ausbeute 8 g.

0.100 g verbrauchten nach längerem Stehen mit konzentrierter Salpetersäure 5.80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ . Ber. Cl 20.55. Gef. Cl 20.59.

<sup>1)</sup> Gildemeister, I, 311; Wallach: Terpene und Campher, 237; Barbier, Grignard: Bull. Soc. [4] 15, 26 [1914]; Ch. Z. 139, 978 [1916]

## Zusammenfassung.

Das ätherische Öl, das in den Sulfat-cellulose-Fabriken als Nebenprodukt gewonnen wird, scheint den als Handelsware gehenden gewöhnlichen Terpentinen nahestehen.

Ebenso wie diese besteht es hauptsächlich aus  $\alpha$ -Pinen und einer geringen Menge  $\beta$ -Pinen, das aber Rechtsdrehung zeigte.

Wahrscheinlich kommen auch noch Spuren von Dipenten vor, das sich während des langwierigen Erhitzens in den Kochern gebildet haben mag. Merkwürdig ist es, daß  $\alpha$ -Pinen, das sonst nicht zu den stabilsten Terpenen gehört, diese Behandlung, ohne Umlagerung zu erfahren, erträgt. Beim Sulfat-cellulose-Prozeß wird es z. B. quantitativ in den stabileren Kohlenwasserstoff *p*-Cymol übergeführt. Ob die Veränderung der Drehungsrichtung des  $\beta$ -Pinsens eine Folge des Sulfat-cellulose-Prozesses ist, oder ob sich das rechtsdrehende  $\beta$ -Pinen schon im Holze findet, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen.

Bei der Destillation des Rohöls mit Wasserdampf bleiben als Rückstand etwa 8 % einer dicken, braunen Flüssigkeit, die ebenso wie ein ähnlicher Rückstand der Cymol-Destillation zum Gegenstand einer späteren Untersuchung gemacht werden soll.

Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt sind wir für das lebhafteste Interesse, mit dem er die Arbeit begleitet hat, sehr zum Dank verpflichtet.

## 92. Hugo Kauffmann: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

(Eingegangen am 19. Februar 1917.)

1. Im vorletzten Hefte der Berichte<sup>1)</sup> beschreibt H. Ley wichtige und bedeutungsvolle Untersuchungen über den eigentümlichen Einfluß, welche ein an die Äthylenbindung des Stilbens oder der Zimtsäure angekettetes Methyl oder Phenyl auf das Absorptionsspektrum ausübt. Der Einfluß dieser Ankettung besteht im wesentlichen in einer Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellen.

Erscheinungen derselben Art, nur daß sie sich nicht im Ultraviolett, sondern bereits im sichtbaren Spektralgebiet abspielen, sind mir schon vor 8 Jahren aufgefallen und seitdem wiederholt begegnet. Der von Ley verfolgte Gedanke, daß die Absorptionsveränderung mit dem Sättigungszustand der Doppelbindung zusammenhänge, liegt gewiß sehr nahe; er wurde von mir damals schon in Erwägung ge-

<sup>1)</sup> B. 50, 243 [1917].