

Die Versuchsreihen 1 und 2 mit Hefen-Nucleinsäure Boehringer und mit Harnsäure ergaben eine deutliche Hemmung, und zwar ist, besonders in Rücksicht auf die kleinen Konzentrationen der zugesetzten Stoffe, an der Spezifität dieser Hemmung kaum zu zweifeln. Auch diese Hemmungsversuche deuten also darauf hin, daß für die spezifische Bindung des Adenosins an die untersuchte Nucleosidase die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Adenosins bzw. die freie  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe der Ribose nicht unbedingt erforderlich sind.

**282. F. W. Semmler und H. von Schiller:**  
**Beiträge zur Kenntnis des ätherischen Öles aus den Kienstubben**  
**und Wurzeln von *Pinus silvestris* (Kiefernswurzelöl) und sein Vergleich**  
**mit Stamm- und Nadelölen dieser *Pinus*-Art.**

(Eingegangen am 8. Juni 1927.)

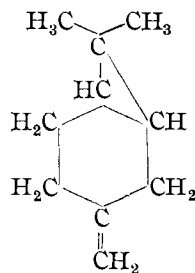
In letzterer Zeit war öfters die Vermutung aufgetaucht, daß das von Atterberg<sup>1)</sup> im deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Kienöl und im finnländischen Terpentinöl entdeckte und von Wallach näher untersuchte Silvestren gar nicht in der Natur und in den ursprünglichen Rohölen vorkommt, sondern erst bei der Isolierung desselben über das Dihydrochlorid oder durch Invertierung während der Herstellung gebildet wird.

So teilen Simonsen und Rao<sup>2)</sup> in einer kurzen Abhandlung mit, daß das von ihnen untersuchte schwedische Fichtennadelöl von *Pinus silvestris* kein Silvestren, wie früher angenommen, enthält, sondern daß ursprünglich in dem Öl *d*- $\Delta^3$ -Caren vorhanden sei, aus welchem durch die zur Isolierung des Silvestrens eingeleitete Salzsäure letzteres erst entstehe. Auch Schimmel & Co. hatten schon die Beobachtung gemacht, daß im Kiefernadelöl Caren enthalten ist.

Wenn man bedenkt, daß in sämtlichen ätherischen Ölen außer Silvestren kein Terpen vom *m*-Cymol-Typus enthalten ist, und wenn man ferner die bei der Gewinnung der Kienöle nötigen hohen Temperaturen und die dadurch mögliche Invertierung berücksichtigt, so scheint der Gedanke, daß Silvestren gar nicht in der Natur vorkommt, sondern, sei es bei der Herstellung der Öle, sei es durch die Isolierungsmethode, erst gebildet wird, sehr einleuchtend.

Als ursprüngliches Terpen kommt nur *d*- $\Delta^3$ -Caren (I)<sup>3)</sup>, *d*- $\Delta^4$ -Caren (II) oder das *ps*-Caren von nebenstehender Formel in Betracht. Alle drei liefern mit Salzsäure leicht ein Gemisch von Silvestren- und Dipenten-Dihydrochlorid<sup>4)</sup>. Also muß in den ursprünglichen Rohölen eines der drei Carene oder vielleicht ein Gemisch von allen dreien enthalten sein.

Caren ist ein bisher noch wenig erforschtes Terpen. Simonsen und Rao haben die *d*- $\Delta^3$ -Verbindung als Bestandteil des indischen Terpentins von *Pinus longifolia*<sup>5)</sup> und die *d*- $\Delta^4$ -Verbindung im ätherischen Öl von *Andropogon Iwarankusa*<sup>6)</sup> nachgewiesen und l. c. auch versucht, die Konstitution der beiden isomeren Terpene aufzuklären.



<sup>1)</sup> B. 10, 1202 [1877].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2494 [1925].

<sup>3)</sup> vergl. die Formeltabelle auf S. 1594/95.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 2294.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 123, 549—560.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 2294.

In unserer Absicht lag es nun: 1. nachzuweisen, daß in den Ölen von *Pinus silvestris* in der Tat kein Silvestren, sondern Caren vorkommt, und, 2. welches Caren vorliegt, bzw. durch gründliche Untersuchungen die Konstitution desselben möglichst weitgehend zu erforschen. 3. Sollte bei dieser Arbeit neben dem wissenschaftlichen auch ein praktischer Zweck verfolgt werden, indem die wichtige Frage beantwortet werden sollte, ob es möglich ist, die gewaltigen, aus dem Auslande bezogenen Mengen an Terpentinöl durch eigene Produktion in Deutschland zu ersetzen. Hierbei mußte auch die Frage zur Erledigung kommen, ob die Carene den Pinen bei der praktischen Verwendung gleichwertig sind.

Das hauptsächliche Material für die vorliegenden Untersuchungen war ein Roh-Terpentinöl, das aus Kienstubben durch Wasserdampf-Destillation gewonnen war. Bei dieser Herstellungsweise wird eine Invertierung durch zu hohe Temperatur verhindert.

Zum Vergleich, und um auch einen Einblick in die Unterschiede von Wurzel-, Stamm- und Nadelölen zu bekommen, wodurch die physiologische Seite der Frage Aufklärung finden würde, wurden auch solche Öle zu Versuchen herangezogen.

Der Verlauf der Versuche war so, daß die betreffenden Öle nach Feststellung ihrer physikalischen Konstanten sorgfältig fraktioniert und dann die für Caren in Frage kommenden Fraktionen näher untersucht wurden. Hierbei boten sich große Schwierigkeiten, da, wie festgestellt werden wird, in den Ölen beide Carene, sowohl  $d\text{-}\Delta^3$ , als auch  $d\text{-}\Delta^4$ , vorkommen, die die gleichen bzw. sehr nahe aneinanderliegende Siedepunkte haben und somit sich durch Destillation nicht trennen lassen. Man erhält daher bei vielen Reaktionen Gemische von isomeren Verbindungen, wodurch die Krystallisation, Ausbeute und Identifizierung naturgemäß sehr erschwert werden. In den Ölen sind außerdem von bicyclischen Terpenen  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen, von monocyclischen Terpinen enthalten. Es gelang jedoch, durch stete Wiederholung der teilweise sehr langwierigen Versuche zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, die in Folgendem näher beschrieben werden sollen.

#### A. Untersuchung von deutschem Kiefernwurzelöl.

Das hier untersuchte Öl war nach einem neuen Verfahren durch Wasserdampf-Destillation aus Kienstubben gewonnen worden. Das Rohöl war dunkel gefärbt und hatte einen schwach brenzlichen Geruch.  $d_{20} = 0.955$ , Säure-Zahl = 50.4. Acetyl-Zahl = 97.8 nach Abzug der Säure-Zahl.

Zur Reinigung wurde das Rohöl einer Behandlung mit Wasserdampf ausgesetzt, wobei 46% der angewandten Menge überdestillierten. Das Destillat wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hatte dann das spez. Gew. 0.858. Es war noch schwach gelb gefärbt (a).

Der Rückstand (b) der Wasserdampf-Destillation ist ein festes Harz, welches die Harzsäuren (Abietinsäure) enthält. Er wurde sowohl bei gewöhnlichem Druck (Krackung), als auch im Vakuum destilliert.

#### $\alpha$ ) Destillation bei gewöhnlichem Druck:

Angewandt: 86.5 g.

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Fraktion: 224—270° = 3 g                | } helles Öl, |
| 2. „ : 270—325° = 19.5 g                   |              |
| 3. „ : 325—340° = 40 g                     |              |
| 4. „ : 340—350° = 5 g, Geruch nach Carbol. |              |
- Rückstand fest = 4 g. Verlust 14 g durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

Da, wie weiter unten nachgewiesen wird, in dem Rückstand Abietinsäure vorliegt, so haben wir es in diesen Fraktionen mit denselben Verbindungen zu tun, wie sie in den Harzölen enthalten sind; d. h. es liegen hochsiedende Kohlenwasserstoffe (Abietin), Alkohole (Abietenol), Abietinsäure-anhydrid usw. vor, die alle aus der Abietinsäure durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Wir haben also dieselben Produkte, wie sie sich auch in den Harzölen finden, vor uns. Die Destillation der Kienstubben mit Wasserdampf von hoher Temperatur bildet demnach ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Herstellung der Harzöle.

### β) Destillation im Vakuum:

Angewandt: 95 g.  $p = 14$  mm.

1. Fraktion:	140—203° = 2 g	} grünes Öl,
2. „	: 203—250° = 15 g	
3. „	: 250—260° = 22 g	
4. „	: 260—300° = 38 g	
Rückstand = 15 g.		

Wir haben es hier mit denselben Produkten wie bei  $\alpha$  zu tun. Sie liegen nur in reiner Form vor.

### Untersuchung und Trennung von $\alpha$ .

Für die folgenden Versuche wurde ein schon am Herstellungsort mit Wasserdampf destilliertes Öl angewandt. Dieses Öl wird in der Folge als Kiefernwurzel-Terpentinöl bezeichnet. Es wurde sehr sorgfältig fraktioniert. Hierzu wurde es erst im Vakuum mit einer  $1\frac{1}{2}$  m langen, mit Birektifikator versehenen Kolonne destilliert und darauf nochmals in einer Perlkolonne bei gewöhnlichem Druck sorgfältig fraktioniert.

Es stellen sich dann folgende Hauptfraktionen heraus:

1. Fraktion:	Sdp. 152—158°, $d^{20} = 0.858$ , $n_D = 1.4672$ , $\alpha_D = +28^\circ 6'$ ,
2. „	: „ 159—164°, „ = 0.857, „ = 1.4685, „ = $+26^\circ 5'$ ,
3. „	: „ 165—172°, „ = 0.8563, „ = 1.4737, „ = $+14^\circ 45'$ .
4. „	: „ 173—176°, „ = 0.8560, „ = 1.4750, „ = $+11^\circ 95'$ .

Keine der Fraktionen gab mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure die Silvestren-Reaktion.

Fraktion 1 enthält  $\alpha$ -Pinen, wie durch Überführung in Bornylchlorid festgestellt werden konnte.

„ 2 enthält hauptsächlich  $\beta$ -Pinen.

„ 3 enthält  $d$ - $\Delta^3$ -Caren und weniger  $d$ - $\Delta^4$ -Caren.

„ 4 enthält  $d$ - $\Delta^4$ -Caren und weniger  $d$ - $\Delta^3$ -Caren.

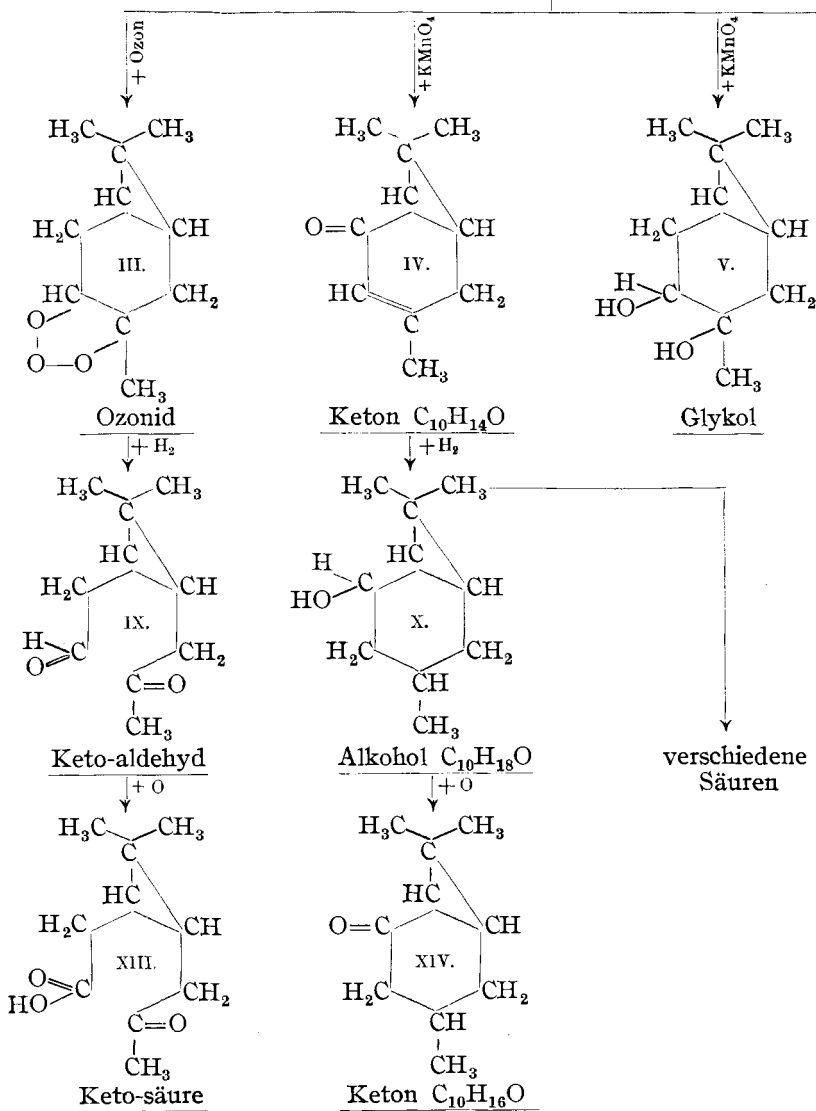
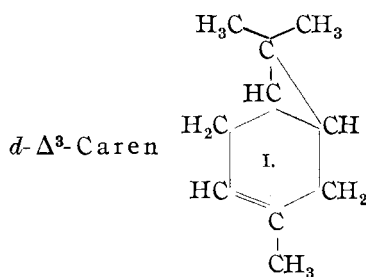
### Untersuchung der Haupt- (Caren-) Fraktion.

Die Fraktion vom Sdp. 166—175° ist also die Haupt-Caren-Fraktion. Sie ist zu 75 % in dem Kiefernwurzel-Terpentinöl enthalten und hat folgende physikalische Konstanten:

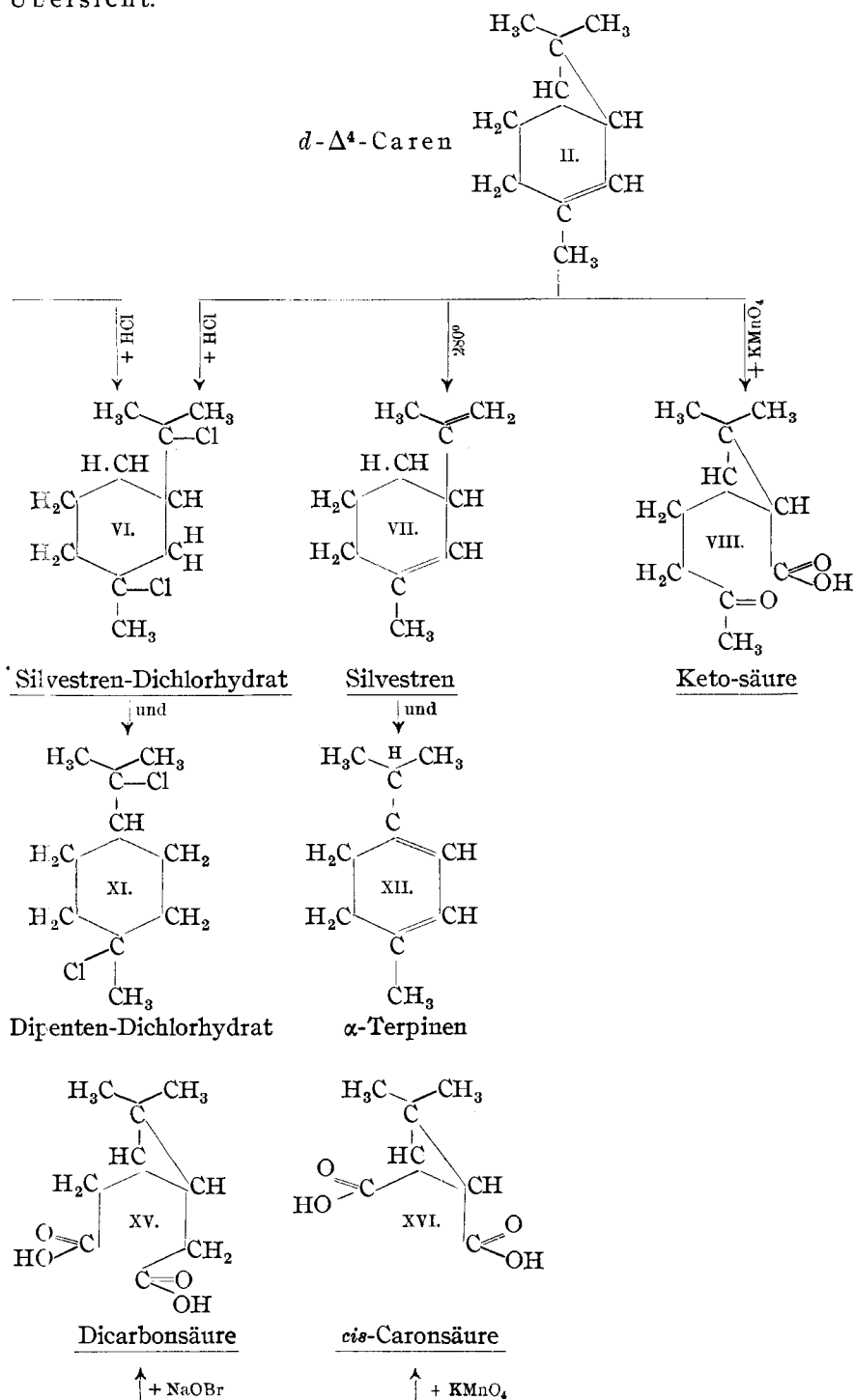
$$d^{20} = 0.8563, n_D = 1.4737, \alpha_D = +14^\circ 45'.$$

Die Molekularfraktion ist demnach = 44.62, für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  ber. 41.82. Man erhält also ein Inkrement, welches zwar etwas größer als das für eine doppelte Bindung, jedoch für zwei doppelte Bindungen zu klein ist und durch den vorhandenen Dreiring seine Erklärung findet.

## Systematische



Übersicht.



Nach der Destillation über metallisches Natrium ergab die Fraktion:

0.1143 g Sbst.: 0.3707 g CO<sub>2</sub>, 0.1232 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.87. Gef. C 88.41, H 12.06.

Zum Beweis für die Anwesenheit von *d*- $\Delta^3$ -Caren wurde das für dieses Caren charakteristische Nitrosat vom Schmp. 147° nach den Angaben von Simonsen und Rao<sup>7)</sup> dargestellt und auch in guter Ausbeute erhalten.

Es mußte jetzt noch festgestellt werden, daß auch *d*- $\Delta^4$ -Caren in der Fraktion enthalten sei. In der Einleitung ist erwähnt worden, daß das früher in den Kienölen festgestellte Silvestren wahrscheinlich durch die bei der Herstellung nötige hohe Temperatur durch Invertierung aus Caren entstanden sei. Von den bisherigen Fraktionen gab keine die Silvestren-Reaktion. Es mußte also möglich sein, durch hohes Erhitzen der Caren-Fraktion Silvestren zu erhalten. Betrachtet man die Formel des *d*- $\Delta^4$ -Carens (II, vergl. Formel-Tabelle), so kann man sich den Vorgang leicht erklären, da der Dreiring hier einer doppelten Bindung benachbart steht und somit voraussichtlich leicht gesprengt werden kann. Der Versuch bestätigte diese Auffassung. Durch 4-stdg. Erhitzen der betreffenden Fraktionen auf 280° wurde Silvestren (VII) erhalten. Neben Silvestren war auch  $\alpha$ -Terpinen (XII) entstanden, wie unter anderem durch die Beckmannsche Reaktion (Abscheidung von braunen Flocken mit Bichromat und Schwefelsäure) festgestellt wurde. Auch dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bekanntlich leicht aus isomeren Terpenen, und seine Entstehung ist ebenfalls ohne Schwierigkeit aus dem Formelbild zu ersehen.

Ferner wurden noch einige Invertierungsversuche durch Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit verd. Säuren ausgeführt. Hierbei wurde festgestellt, daß verd. Schwefelsäure sowohl bei mehrtägigem Schütteln, als auch beim Kochen den Kohlenwasserstoff nicht angreift. Er wurde stets unverändert zurückerhalten. Beim Kochen mit Essigsäure dagegen konnte in dem Reaktionsprodukt durch die Beckmannsche Reaktion  $\alpha$ -Terpinen (XII) nachgewiesen werden; Silvestren war jedoch nicht entstanden. Verd. Salzsäure zersetzt den Kohlenwasserstoff beim Erwärmen sofort vollständig.

#### Anlagerung von Salzsäure.

Die Anlagerung von Salzsäure haben Simonsen und Rao (l. c.) sowohl beim *d*- $\Delta^3$ -, als auch beim *d*- $\Delta^4$ -Caren durchgeführt und dabei festgestellt, daß aus beiden Carenen dabei ein Gemisch von Silvestren- (VI) und Dipenten-Dihydrochlorid (XI) entsteht, aus welchem man durch Abspaltung von Salzsäure die beiden freien Kohlenwasserstoffe Silvestren und Dipenten gewinnen kann.

Da diese Reaktionen also keinen Beweis für das Vorkommen beider Carene liefern, wurden sie nur vergleichshalber angestellt; die Beobachtungen von Simonsen und Rao konnten jedoch durch uns durchaus bestätigt werden.

#### Aboxydaton von Caren.

a) Ozonisation: Nachdem in Vorhergehendem einwandfrei festgestellt war, daß in dem betreffenden Öl Caren vorliegt, konnte man nun an die nähere Untersuchung zum Beweis der Konstitution des Kohlen-

<sup>7)</sup> Simonsen, Journ. chem. Soc. London **127**, 2494 [1925].

wasserstoffs durch Oxydation herangehen. Die meist angewandte Kaliumpermanganat-Methode, wie sie auch schon Simonsen (l. c.) ausgeführt hat, erwies sich hier als nicht sehr günstig. Sie wurde zwar auch ausgeführt und wird später beschrieben werden, jedoch erhält man dabei ein Gemisch von Säuren und indifferenten Produkten, die sehr schwer und langwierig zu trennen sind.

Es wurde daher die Ozonisation bevorzugt, durch welche eine glatte Sprengung des Moleküls an der Doppelbindung erreicht werden kann, und daher ein exakter Konstitutions-Beweis möglich ist.

Man ozonisiert am besten in Eisessig und reduziert sodann das entstandene Ozonid mit Zinkstaub<sup>8)</sup>. Hierbei wird eine Erwärmung und damit die sonst unvermeidliche Veränderung des entstehenden, sehr empfindlichen Keto-aldehyds vermieden.

Bei den häufig vorgenommenen Ozonisationen wurde folgendermaßen verfahren: 3 Portionen zu 10 g von Fraktion 165—172<sup>0</sup> wurden je in 30 ccm Eisessig gelöst und durch jede der Portionen so lange ein kräftiger Ozonstrom hindurchgeleitet — das Ozon wurde in einem Apparat von Siemens & Halske dargestellt —, bis Brom in Eisessig nicht mehr entfärbt wurde. Sowie die Substanz mit Ozon in Berührung kommt, treten weiße Nebel auf, die gegen Ende der Ozonisation wieder verschwinden. Dauer der Ozonisation für jede Portion 4—5 Stdn. Die 3 Portionen wurden in einem hohen Becherglas mit 200 ccm Äther verdünnt, und dann wurde unter dauerndem Rühren in kleinen Portionen Zinkstaub zugegeben, bis keine Blaufärbung mit Jodkalium-Stärke-Papier mehr eintrat und mithin alles Ozonid reduziert war. Bei der Reduktion wurde ab und zu etwas Wasser zugegeben, um sie zu beschleunigen; doch mußte man dann zeitweise kühlen, damit die Temperatur nicht über 30<sup>0</sup> stieg und der Äther nicht zu schäumen begann. Im Verlauf einer Stunde war meistens alles reduziert. Nach beendeter Reduktion wurde vom Zinkschlamm abgesaugt und dieser gut mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt, dann noch etwas Äther zugegeben und im Scheidetrichter vorsichtig mit fester Soda neutralisiert. Sobald die Flüssigkeit alkalisch reagierte, wurde die wäßrige Schicht, welche die nebenher entstehende Säure enthält, abgelaßen, der Äther getrocknet und abgesiedet.

Es hinterblieb eine braune Flüssigkeit, die im Vakuum ( $p = 12$  mm) destilliert wurde.

1. Vorlauf-Fraktion: 60—115<sup>0</sup> = 3 g,  $d_{20}^{20} = 0.9367$ ,  $n_D = 1.4566$ ,  $\alpha_D = + 4^{\circ} 20'$ ;
2. Haupt-Fraktion: 115—135<sup>0</sup> = 15 g, „ = 1.013, „ = 1.4651, „ =  $+ 3^{\circ} 40'$ ;
3. Fraktion: 135—160<sup>0</sup> = 3.3 g, „ = 1.057, „ = 1.4771.

Fraktion 1 ist ein farbloses, sehr stark riechendes Öl. Sie reduziert weder Fehlingsche Lösung noch alkalische Silber-Lösung und enthält demnach keine Aldehydgruppe. Mit Semicarbazid konnte dagegen ein Disemicarbazon vom Schmp. 210<sup>0</sup> erhalten werden. Es liegt in der Fraktion also anscheinend ein Diketon vor. Dieses könnte aus vorhandenem Terpinen entstanden sein. Jedoch wurde bei den Analysen stets zu viel Kohlenstoff gefunden. Zweifellos steckt hier neben dem Diketon ein kohlenstoffreicherer Bestandteil. Dieser könnte ein Monoketon sein, das aus dem semicyclischen Caren mit der Seiten-Doppelbindung herrührt. Bei der geringen

<sup>8)</sup> Harries, B. 48, 879 [1909]; Helferich, B. 52, 1124, 1811 [1919].

Menge des Materials mußte aber eine dahingehende Untersuchung, die mit einer umständlichen Trennung der beiden Körper verbunden wäre, vorläufig unterbleiben.

### 1. Keto-aldehyd, $C_{10}H_{16}O_2$ (IX).

Die Fraktion 115—135° reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und Fehlingsche Lösung und läßt sich leicht zu einer Keto-säure (X) oxydieren. Sie enthält demnach einen bisher unbekannten Keto-aldehyd, der sich aus  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren gebildet hat.

Nach nochmaliger Destillation zeigt der Keto-aldehyd, eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Stehen bald gelb färbt und leicht zersetzlich ist, den Sdp.<sub>12</sub> 125—130°. Seine physikalischen Konstanten sind:

$n_D^{20} = 1.013$ ,  $n_D = 1.4651$ ,  $\alpha_D = + 3^\circ 40'$ , Mol.-Refr. gef. 46.40, Mol.-Refr. ber. für Keto-aldehyd  $C_{10}H_{16}O_2 = 46.40$ .

Das Semicarbazon des Keto-aldehyds wurde nach den üblichen Methoden hergestellt und in guter Ausbeute erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigte es den Schmp. 198—199° (unt. Zers.).

0.1626 g Sbst.: 0.3048 g  $CO_2$ , 0.1127 g  $H_2O$ . — 0.1582 g Sbst.: 40.2 ccm N (18°, 763.5 mm).

$C_{12}H_{22}O_2N_6$ . Ber. C 51.06, H 7.80, N 29.8. Gef. C 51.14, H 7.76, N 29.94.

Man sieht aus der Analyse, daß ein Disemicarbazon vorliegt. Dieses stimmt mit der Theorie überein, da sowohl die Keto- als auch die Aldehydgruppe mit Semicarbazid reagieren muß. Eine Regenerierung aus dem Semicarbazon war leider nicht möglich, da auch bei Anwendung schwächster Säuren der Keto-aldehyd sofort beim Erwärmen verändert wurde. Andererseits wird durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure in der Kälte das Semicarbazon nicht zersetzt.

### 2. Oxydation des Keto-aldehyds zur Keto-säure $C_{10}H_{16}O_3$ (XIII).

Der Keto-aldehyd läßt sich, wie vorausszusehen war, mit Kaliumpermanganat sehr leicht oxydieren. Hierbei entsteht quantitativ eine Keto-säure, die zwar nicht krystallin erhalten werden konnte, deren Analysen aber stimmende Werte ergaben. Außerdem konnte sie durch ein Semicarbazon charakterisiert werden.

13 g Keto-aldehyd wurden in 100 ccm Aceton gelöst, mit 25 ccm Wasser versetzt und unter dauerndem Rühren allmählich ca. 11 g gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen eingetragen, bis die Rotfärbung bestehen blieb. Hierbei wurde mit Wasser gekühlt. Die Oxydation geht anfangs sehr rasch, später etwas langsam vonstatten. Nachdem alles Permanganat (in ca. 1 Stde.) verbraucht war, wurde mit Wasser verdünnt und das Aceton mit Wasserdampf abgetrieben. Die Lösung wurde dann heiß vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltriert und letzteres gut mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos war und nicht mehr alkalisch reagierte. Das Filtrat wurde dann erst alkalisch ausgeäthert, um noch anhaftendes Aceton und eine geringe Menge indifferenter Produkte zu entfernen, nachher mit verd. Schwefelsäure angesäuert und unter Zusatz von Ammoniumsulfat ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers verblieben 11 g eines braunen Öles, das im Vakuum destilliert wurde.

Sdp.<sub>12</sub> 175—182°, grünes Öl,  $n_D^{20} = 1.045$ ,  $n_D = 1.4691$ .

0.1448 g Sbst.: 0.3443 g  $CO_2$ , 0.1108 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_3$ . Ber. C 65.2, H 8.7. Gef. C 64.87, H 8.6.



Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 182—183° (unt. Zers.).

0.1747 g Sbst.: 0.3477 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1981 g Sbst.: 29.6 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.7, H 7.8, N 17.41. Gef. C 54.3, H 7.7, N 17.61.

Die gleiche Keto-säure konnte durch Oxydation des Keto-aldehyds mit ammoniakalischer Silber-Lösung erhalten werden, und war auch schon nebenher bei den Ozonisationen entstanden. Letzteres ließ sich wie folgt zeigen: Die wäbrig-alkalische Lösung, die bei den Ozonisationen nach dem Ausäthern übrig blieb, wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und gut ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Absieden des Äthers hinterblieb ein braunes, nach Eisessig riechendes Öl, das im Vakuum destilliert wurde.

p = 12 mm; destilliert 7 g.

1. Fraktion: —175°, meistens Eisessig = 3 g.

2. „ : 175—182° = 3.5 g,  $d^{20} = 1.045$ ,  $n_D = 1.4691$ .

Diese Keto-säure stellte ebenfalls ein grünes Öl dar, das nicht krystallisierte, aber dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 182—183° (Mischprobe) gab, wie aus dem Aldehyd durch Oxydation direkt erhaltene Säure.

Zur weiteren Charakterisierung der Keto-säure wurden ihr Methyl- und Äthylester hergestellt. Hierzu wurde die Säure zunächst in ihr Silber-salz übergeführt und dieses dann nach den üblichen Methoden mit Jod-methyl bzw. Jodäthyl behandelt.

#### α) Methylester, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O.COOCH<sub>3</sub>.

Sdp.<sub>13</sub> 132—136°,  $d^{20} = 1.019$ ,  $n_D = 1.5021$ , Mol.-Refr. 52.80, ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = 52.60.

0.1332 g Sbst.: 0.3239 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.7, H 9.1. Gef. C 66.35, H 9.16.

Mit Semicarbazid liefert der Methylester ein Semicarbazon vom Schmp. 108—110° nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther.

0.1268 g Sbst.: 0.2696 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.0947 g Sbst.: 13.5 ccm N (21.5°, 749 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.4, H 8.2, N 16.5. Gef. C 56.1, H 8.4, N 16.3.

#### β) Äthylester, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Sdp.<sub>12</sub> 140—142°,  $d^{20} = 1.000$ ,  $n_D = 1.4531$ .

0.1606 g Sbst.: 0.3987 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.9, H 9.4. Gef. C 67.73, H 9.4.

Semicarbazon: Schmp. 150—151°.

Nachdem die Keto-säure durch die Ester und deren Semicarbazone genügend charakterisiert war, mußte noch bewiesen werden, daß sie einen Dreiring enthält. Aus Formel XIII ersieht man, daß die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen neben einer Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe stehen, also voraussichtlich durch Oxydationsmittel leicht angegriffen werden sollten; durch Oxydation der Keto-säure müßte dann die bekannte Caronsäure erhältlich sein. Dieses wurde auch erreicht. Allerdings ist die Keto-säure in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig; in saurer Lösung wird sie aber leicht zu *cis*-Caronsäure oxydiert.

3. Oxydation der Keto-säure mit saurer Permanganat-Lösung zu *cis*-Caronsäure (XVI).

10 g Keto-säure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 21 g Kaliumpermanganat und 21 g Schwefelsäure (entspr. 6 O) in 500 ccm Wasser oxydiert. Die Oxydation ging ziemlich rasch vonstatten, und die Lösung erwärmte sich am Schluß stark, so daß gut gekühlt werden mußte. Es wurde nach beendeter Oxydation unter Zusatz von Ammoniumsulfat mehrfach ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgesiedet. Hierbei hinterblieben 7 g eines hellgelben Öles, das stark nach Essigsäure roch. Um letztere zu vertreiben, wurde längere Zeit im Vakuum auf 40° erwärmt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Das Öl (5 g) war dann teilweise krystallisiert und blieb im Exsiccator über Kali stehen. Nach einigen Tagen war es ein krystalliner Brei geworden, dessen Rohanalyse ergab: C = 54.42%, H = 7.38%.

Um evtl. entstandene *cis*- und *trans*-Caronsäure zu trennen, wurde die Säure in das Ammoniumsalz übergeführt. Zu diesem Zweck wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein zähes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht krystallisierte. Dieses Öl wurde nun mit absol. Alkohol gekocht, wobei es sich größtenteils löste und nur eine ganz geringe Menge unlösliches Ammoniumsalz der *trans*-Caronsäure in feinen, weißen Nadeln zurückblieb.

Die alkohol. Lösung wurde im Vakuum eingedampft und das zurückbleibende Öl in Wasser gelöst, filtriert und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter Zusatz von Ammoniumsulfat gründlich ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb wiederum ein Öl, das nach längerem Stehen im Exsiccator fast vollkommen erstarrte. Es wurde dann auf Ton getrocknet. Die erhaltenen Krystalle zeigten, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 174–175° der *cis*-Caronsäure.

0.1212 g Sbst.: 0.2375 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.2, H 6.3. Gef. C 53.4, H 6.6.

Durch die Entstehung der Caronsäure war der Beweis erbracht, daß die Keto-säure, und somit auch der Keto-aldehyd, einen Dreiring enthält. Es blieb nun noch nachzuweisen, daß die Säure eine Methyl-ketosäure ist. Ist dieses der Fall, so muß sie sich mit alkalischer Brom-Lösung genau wie Pinonsäure und ähnliche Methyl-ketosäuren unter Bromoform-Abspaltung oxydieren und dabei eine Dicarbonsäure XV entstehen lassen.

4. Oxydation der Keto-säure zur Dicarbonsäure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (XV).

12 g Keto-säure wurden in einer 10-proz. Lösung von 3.5 g Natronlauge gelöst und zu einer alkalischen Brom-Lösung, die aus 47 g Brom und 37 g Natronlauge in 600 ccm Wasser bereitet war, in der Kälte unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort gelb und blieb dann 1 Stde. unter öfterem Durchschütteln stehen. Hierbei hatten sich Tetrabromkohlenstoff und Bromoform ausgeschieden. Es wurde sodann die überschüssige unterbromige Säure in der Kälte mittels schwefliger Säure entfernt und die Lösung filtriert. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und unter Zusatz von Ammoniumsulfat 4–6-mal ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein zähes Öl (9 g), das mit einigen Krystallen durchsetzt war.

Das Öl krystallisierte nur sehr langsam und erst nach langem Stehen im Exsiccator. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen aus Wasser umkrystallisiert. Sie hatten dann den konstanten Schmp.  $112-113^{\circ}$ .

0.1266 g Sbst.: 0.2700 g  $\text{CO}_2$ , 0.0864 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 58.0, H 7.5. Gef. C 57.72, H 7.6.

Die Säure gibt nach genauer Neutralisation mit normaler Natronlauge und Fällen mit Silbernitrat ein schönes weißes Silbersalz. Ferner gibt sie beim Erwärmen mit Kupferacetat-Lösung, genau wie die Pinsäure, ein hellblaues Kupfersalz. Zur weiteren Charakterisierung der Dicarbonsäure wurde ihr Dimethylester hergestellt. Dieser wird durch Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl in guter Ausbeute gewonnen.

#### Dimethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ .

Sdp.<sub>13</sub>  $145-150^{\circ}$ ,  $d^{20} = 1.076$ ,  $n_D = 1.4571$ , Mol.-Refr. gef. 54.17, ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  54.30.

0.1063 g Sbst.: 0.2462 g  $\text{CO}_2$ , 0.0800 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 61.7, H 8.4. Gef. C 61.38, H 8.4.

#### b) Oxydation von Caren mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation von  $d\text{-}\Delta^3$ - und  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren ist schon von Simonsen und Rao (l. c.) durchgeführt worden. Sie geben dabei Folgendes an: Arbeitet man bei der Oxydation von  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren in wäßriger, stark alkalischer Lösung unter Eiskühlung, so erhält man in der Hauptsache ein Glykol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  neben einigen Säuren, darunter Dimethyl-malonsäure. Wählt man jedoch die Versuchs-Bedingungen anders und arbeitet in wasser-freiem Aceton, so entstehen neben indifferenten Produkten, die sie nicht untersucht haben, die aber von mir späterhin untersucht werden sollen, ein Gemisch von Säuren, und zwar: Dimethyl-malonsäure,  $\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure, *cis*- und *trans*-Caronsäure, Homo-caronsäure und zwei Oxydicarbonsäuren. Diese Säuren trennen sie über ihre Ester. Man sieht also, daß die Oxydation von  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren sehr verwickelt verläuft.

Dagegen liefert  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren unter den gleichen Versuchs-Bedingungen nur eine Keto-säure, nämlich die  $\alpha$ -1.1-Dimethyl-2- $\gamma$ -oxobutyl-cyclopropan-3-carbonsäure, während bei der Oxydation von  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren keine Keto-säure nachgewiesen werden konnte. Betrachtet man die Formeln des  $d\text{-}\Delta^3$ - und  $d\text{-}\Delta^4$ -Carens, so erkennt man ohne weiteres den Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden Kohlenwasserstoffe bei dieser Art von Oxydation; denn während bei  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren der doppelten Bindung eine Methylengruppe benachbart steht, die somit leicht angreifbar erscheint, ist dieses bei  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren nicht der Fall. Beim  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren tritt bei der Oxydation eine Verschiebung der doppelten Bindung ein, während beim  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren nur die doppelte Bindung gesprengt wird.

In unserem Fall war nun Folgendes zu bedenken: Sind im Öl von *Pinus silvestris* tatsächlich  $d\text{-}\Delta^3$ - und  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren enthalten, so mußten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sowohl die verschiedenen Säuren aus  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren, als auch die Keto-säure aus  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren gebildet werden. Dies ist auch der Fall; jedoch entsteht die Keto-säure nur in geringer Menge, woraus zu schließen ist, daß in der untersuchten Fraktion nur wenig  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren anwesend ist. Es genügte, hier festzustellen, ob überhaupt eine Keto-säure entstanden war, was durch Bildung des Semicarbazons vom Schmp.  $182-183^{\circ}$

nachgewiesen werden konnte. Allerdings hat dieses Semicarbazon den gleichen Schmelzpunkt wie das der Keto-säure aus dem Roh-Keto-aldehyd von  $d\text{-}\Delta^3$ ; da aber  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Spur einer Keto-säure ergibt, so kann das Semicarbazon nur aus  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren herkommen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger, stark alkalischer Lösung erhielten auch wir, genau wie Simonsen und Rao, das Glykol (V) aus  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren vom Schmp.  $69\text{--}70^\circ$  (lange Nadeln).

### 1. Oxydation in trockenem Aceton.

Die Reaktion wurde genau nach Simonsen und Rao (l. c.) ausgeführt; sie lieferte uns aus 100 g Kohlenwasserstoff 100 g Säure.

Nachweis der Keto-säure aus  $d\text{-}\Delta^4$ -Caren: 5 g dieses Säure-Gemisches wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 5 g Natriumacetat in Wasser versetzt. Nach einigem Stehen fiel ein Semicarbazon aus. Es wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute = 0.5 g. Schmp.  $182\text{--}183^\circ$ .

Die 100 g Säure wurden nach Ingold und Nikoll<sup>9)</sup> verestert und dabei 80 g Ester-Gemisch gewonnen. Letzteres wurde im Hochvakuum ( $p = 2$  mm) destilliert:

- |              |                                     |                    |                 |
|--------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------|
| 1. Fraktion: | $60\text{--}95^\circ = 4.5$ g,      | $d^{20} = 1.000$ , | $n_D = 1.446$ , |
| 2. „         | $: 95\text{--}116^\circ = 14.0$ g,  | „ = 1.015,         | „ = 1.454,      |
| 3. „         | $: 116\text{--}126^\circ = 18.0$ g, | „ = 1.024,         | „ = 1.4575,     |
| 4. „         | $: 126\text{--}140^\circ = 19.0$ g, | „ = 1.041,         | „ = 1.4620,     |
| 5. „         | $: 140\text{--}182^\circ = 5.0$ g,  | „ = 1.056,         | „ = 1.4700.     |

Rückstand ca. 20 g, verharzt.

Verseift man diese Ester, so ergeben sich Säuren, die im wesentlichen identisch sind mit den von Simonsen und Rao erhaltenen, also mit  $\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure, *cis*- und *trans*-Caronsäure, Homo-caronsäure und den beiden Oxy-dicarbonensäuren. Da diese Säuren weniger wichtig sind für die Aufklärung der vorhandenen Kohlenwasserstoffe, wurde das Hauptaugenmerk auf die gleichzeitig entstandenen indifferenten Produkte gerichtet.

### 2. Untersuchung der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehenden indifferenten Produkte.

Wie erwähnt, entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, außer den beschriebenen Säuren, auch indifferente Produkte. Diese sind in dem nach der Oxydation abgesaugten Aceton enthalten und bleiben nach Absieden desselben zurück. Da vermutet wurde, daß in ihnen außer unangegriffenem Kohlenwasserstoff das aus  $d\text{-}\Delta^3$ -Caren intermediär entstehende Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  oder ein Keto-aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  enthalten ist, wurden sie näher untersucht.

Zu diesem Zweck wurde das nach Absieden des Acetons gesammelte Öl sämtlicher Oxydationen mit Kaliumpermanganat im Vakuum ( $p = 11$  mm) destilliert:

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1643.

1. Fraktion: 60—63° = 34 g;  $d^{20} = 0.8670$ ,  $n_D = 1.4720$ ,  $\alpha_D = +12^\circ$ ;
2. „ : 63—69° = 38 g; „ = 0.8675, „ = 1.4751, „ = +11° 75' ;
3. „ : 69—90° = 17.5 g; „ = 0.885, „ = 1.477, „ = + 8° 25' ;
4. „ : 90—110° = 3 g; „ = 0.913, „ = 1.4832;
5. „ : 110—123° = 17 g; „ = 1.005, „ = 1.5000, „ = —94°.

Die Fraktionen 1—3 enthalten, wie man schon aus den Konstanten erkennt, unveränderten Kohlenwasserstoff und wurden gemeinsam bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das meiste siedete dann bei 168—174° (67 g) und hatte die Eigenschaften des unveränderten Kohlenwasserstoffs:

$$d^{20} = 0.8673, n_D = 1.4691, \alpha_D = +12^\circ 50'.$$

Eine Probe dieses Kohlenwasserstoffs wurde ozonisiert und dabei derselbe Keto-aldehyd erhalten wie sonst, nur polarisierte er in entgegengesetzter Richtung, nämlich  $\alpha_D = -3^\circ 40'$ . Dieselbe Umkehrung der Drehung des Keto-aldehyds war schon einmal beobachtet worden, als der bei dem Invertierungs-Versuch durch Erhitzen in der Bombe unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff ozonisiert und in den Keto-aldehyd verwandelt wurde.

#### Keton $C_{10}H_{14}O$ (IV).

Ist in der Fraktion vom Sdp.<sub>11</sub> 110—123° enthalten. Zwar entsprachen die Analysen nicht genau der angenommenen Formel: gef. C = 76.99%, H = 9.8%, während sich für  $C_{10}H_{14}O$  ber. C = 80.0%, H = 9.3%, jedoch stimmte die Analyse des daraus gewonnenen Semicarbazons gut mit den berechneten Werten überein. Das Manko im Kohlenstoff-Gehalt kann man sich dadurch erklären, daß nebenher ein Keto-alkohol entstanden ist (vergl. Verbenon und Bucco-campher aus Menthonen).

Um die genauen Daten des Ketons festzustellen, wurde dann die Fraktion vom Sdp.<sub>11</sub> 110—123° nochmals im Vakuum ( $p = 11$  mm) destilliert:

1. Fraktion: kleiner Vorlauf bis 110°;
2. „ : 110—123° (119—123°),  $d^{20} = 1.020$ ,  $n_D = 1.498$ ,  $\alpha_D = -5^\circ 25'$ .

Das Semicarbazon des Ketons  $C_{10}H_{14}O$  bildete sich erst nach längerem Stehen des Ketons mit Semicarbazid; nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol besaß es den Schmp. 159—161°.

0.1388 g Sbst.: 0.3229 g  $CO_2$ , 0.1054 g  $H_2O$ . — 0.4621 g Sbst.: 26.9 ccm N (20°, 742.6 mm).

$C_{11}H_{17}ON_3$ . Ber. C 63.8, H 8.2, N 20.3. Gef. C 63.48, H 8.5, N 20.6.

Hierdurch war bewiesen, daß die Fraktion das Keton  $C_{10}H_{14}O$  enthält, und gleichzeitig ein neuer Beweis für das Vorhandensein von  $d$ - $\Delta^3$ -Caren erbracht. Da in dem Keton noch eine doppelte Bindung vorhanden ist, mußte bei der Reduktion desselben ein Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  (X) erhalten werden.

#### Reduktion des Ketons zum Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (X).

5 g Keton wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 10 g Natrium-Scheiben, die durch den Kühler eingeworfen wurden, versetzt. Nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. war alles Natrium verbraucht. Das Gemisch wurde dann auf Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther abgesiedet. Es hinterblieb ein farbloses Öl, das im Geruch stark an Menthon erinnerte. Der Alkohol wurde im Vakuum destilliert:

Sdp.<sub>11</sub> 103—108°,  $d^{20} = 0.9481$ ,  $n_D = 1.487$ .

0.1154 g Sbst.: 0.3283 g  $CO_2$ , 0.1166 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}O$ . Ber. C 77.9, H 11.6. Gef. C 77.6, H 11.31.

Wie man sieht, entsteht in der Tat der erwartete Alkohol. Dieser läßt sich leicht oxydieren, wobei man das gesättigte Keton  $C_{10}H_{16}O$  (XIV) erhält.

Oxydation des Alkohols zum gesättigten Keton  $C_{10}H_{16}O$  (XIV).

3 g des Alkohols wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.6 g Chromsäure in Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich von selbst auf  $50^{\circ}$ , und die Farbe ging in ein reines Grün über. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde auf Wasser gegossen und ausgeäthert. Beim Absieden des Äthers hinterblieb ein schwach gelbes Öl, das im Vakuum destilliert wurde:

Sdp.<sub>11</sub>  $88-100^{\circ} = 2$  g;  $d^{20} = 0.9262$ ,  $n_D = 1.476$ .

0.2092 g Sbst.: 0.6034 g  $CO_2$ , 0.1951 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O$ . Ber. C 78.9, H 10.5. Gef. C 78.7, H 10.4.

Semicarbazon des Ketons  $C_{10}H_{16}O$ : Das Keton wurde in alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat angesetzt. Nach einigen Tagen waren kleine Mengen Semicarbazon ausgefallen, die sich aber beim Reiben mit einem Glasstab stark vermehrten. Das Semicarbazon wurde abgesaugt; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei  $223-224^{\circ}$  (unt. Zers.).

Durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat ist also bewiesen worden, daß in dem Öl von *Pinus silvestris* beide Carene enthalten sind.

Die Anwesenheit von  $d$ - $\Delta^3$ -Caren ergibt sich aus dem Vorhandensein des Ketons  $C_{10}H_{14}O$ , dessen Konstitution wiederum durch Reduktion zum Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  und Oxydation zum Keton  $C_{10}H_{16}O$  offensichtlich ist.

Die Anwesenheit von  $d$ - $\Delta^4$ -Caren folgt aus dem Vorhandensein der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur aus ihm entstehenden Ketsäure.

## B. Untersuchung verschiedener Öle und Harze von *Pinus silvestris*.

### 1. Deutsches Scharrharz.

Wie schon in der Einleitung erwähnt ist, wurden zum Vergleich auch Stamm- und Nadelöle von *Pinus silvestris* untersucht.

Das hier zu untersuchende Harz war uns liebenswürdiger Weise von der Deutschen Harz-Gesellschaft in Berlin-Charlottenburg zur Verfügung gestellt worden. Es war in üblicher Weise durch Anzapfen der Kiefern gewonnen und vollkommen farblos. Es wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei sich 20 g eines Terpentins mit:

$d^{20} = 0.854$ ,  $n_D = 1.471$ ,  $\alpha_D = +17^{\circ} 50'$

ergaben. Durch sorgfältige Destillation bei gewöhnlichem Druck wurde es in zwei Hauptfraktionen zerlegt:

Die erste Fraktion Sdp.  $156-167^{\circ}$  enthält  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen und machte ca. 80% des Öles aus:

$d^{20} = 0.8560$ ,  $n_D = 1.470$ ,  $\alpha_D = +19^{\circ} 5'$ .

Die zweite Fraktion siedete von  $167-172^{\circ}$  und war die Caren-Fraktion mit den Daten:

$d^{20} = 0.8561$ ,  $n_D = 1.472$ ,  $\alpha_D = +13^{\circ} 5'$ .

Die zweite Fraktion gab das Caren-nitrosat vom Schmp.  $147^{\circ}$ , aber keine Silvestren-Reaktion mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure.

## 1a) Deutsches Balsam-Terpentinöl.

Das hier untersuchte Öl wurde uns in dankenswerter Weise vom Hrn. Dr. Kurt Albert, Biebrich am Rhein, zur Verfügung gestellt. Es ist ein durch Wasserdampf-Destillation aus Balsamharz (Scharrharz, s. o.) gewonnenes Terpentinöl. Das Öl war vollkommen farblos und hatte einen angenehmen Geruch.

$$d_{20}^0 = 0.865, n_D = 1.4709, \alpha_D = + 16^0 25'.$$

Es wurde sorgfältig bei gewöhnlichem Druck destilliert und zuerst in folgende zwei Fraktionen zerlegt:

1. Fraktion: 158—168° = 45 %;  $d_{20}^0 = 0.861, n_D = 1.4693, \alpha_D = + 21^0$ .
2. „ : 168—175° = 50 %; „ = 0.864, „ = 1.4721, „ = + 14° 8'.

$$\text{Rückstand} = 5 \%, \alpha_D = + 5^0 2'.$$

Diese beiden Fraktionen wurden nochmals zerlegt, und zwar wurde immer nach je 100 ccm die Vorlage gewechselt und die Drehung bestimmt.

1. Fraktion: 158 —161°,  $\alpha_D = + 25^0 50'$ ,
2. „ : 161 —162.5°, „ = + 24°,
3. „ : 162.5—165°, „ = + 21° 4',
4. „ : 165 —168°, „ = + 17° 4'.

## Fraktion 168—175°.

1. Fraktion: 168 —168.5°,  $\alpha_D = + 16^0 8'$ ,
2. „ : 163.5—170°, „ = + 14°,
3. „ : 170 —173°, „ = + 13° 2',
4. „ : 173 —174°, „ = + 11° 1'.

Keine der Fraktionen zeigte die Silvestren-Reaktion. Dagegen gaben die Fraktionen von 165° an das Caren-nitrosat vom Schmp. 147°.

Man sieht also, daß in diesen beiden Stammölen gegenüber den Wurzelölen der Pinen-Gehalt bedeutend überwiegt.

## 2. Amerikanisches Balsam-Terpentinöl (Hercules Naval Stores).

Das zu untersuchende Öl stammte aus derselben Quelle wie das vorhergehende. Das Material hierfür liefern Baumstümpfe und beim Fällen der Bäume zurückgelassene Holzteile, sog. „Top“-Holz.

Das vorliegende Terpentinöl war vollkommen farblos und hatte einen angenehmen Geruch:

$$d_{20}^0 = 0.8611, \alpha_D = 1.4663, \alpha_D = + 17^0 70'.$$

1 l des Öles wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck in Fraktionen zu 150 ccm zerlegt, von denen jedesmal die optische Drehung bestimmt wurde.

1. Fraktion: 155 —157°,  $\alpha_D = + 20^0 35'$
2. „ : 157 —157.5°, „ = + 20° 35'
3. „ : 157.5—158°, „ = + 20° 30'
4. „ : 158 —159°, „ = + 20°
5. „ : 159 —162°, „ = + 18°,  $n_D = 1.4641$ ,
6. „ : 162 —171°, „ = + 15° 7',  $n_D = 1.4654$ ,
7. „ : 171 —178°, „ = + 10° 9', „ = 1.4691.

Auch hier gab keine der Fraktionen die Silvestren-Reaktion, dagegen wurde aus den beiden letzten Fraktionen das Caren-nitrosat erhalten.

Das Öl verhält sich also im wesentlichen genau so wie das entsprechende deutsche Terpentinöl.

3. Deutsches Kiefernadelöl von *Pinus silvestris*.

Um nun auch noch einen Einblick in ein Nadelöl von *Pinus silvestris* zu bekommen, wurde ein solches untersucht. Das Öl war von Schimmel & Co. bezogen. Es war schwach gelb gefärbt und hatte folgende Daten:

$$d^{20} = 0.8680, n_D = 1.4741, \alpha_D = + 1^0 6'.$$

Es wurde bei gewöhnlichem Druck mit einem  $1\frac{1}{2}$  in langen Fraktionier-Aufsatz sorgfältig destilliert.

Angewandt: 250 g.

1. Fraktion: 154—162° = 160 g;  $d^{20} = 0.8566$ ,  $n_D = 1.4660$ ,  $\alpha_D = + 4^0 3'$ .
2. „ : 162—168° = 40 g; „ = 0.8584, „ = 1.4690, „ =  $- 6^0 3'$ ,
3. „ : 168—180° = 10 g; „ = 0.8699, „ = 1.4746, „ =  $- 21^0$ ,

$$\text{Rückstand} = 40 \text{ g; } d^{20} = 0.9270, n_D = 1.5000, \alpha_D = + 12^0.$$

Dieses Öl verhält sich also offensichtlich ganz anders als die untersuchten Stammöle. Es scheint hauptsächlich  $\beta$ -Pinen zu enthalten<sup>10)</sup>. Caren konnte jedenfalls in keiner Fraktion nachgewiesen werden. Ebenso ist auch kein Silvestren in ihm enthalten.

## Zusammenfassung.

1. Das Wurzelöl von *Pinus silvestris* enthält: wenig  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen, hauptsächlich  $d$ - $\Delta^3$ -Caren, außerdem  $d$ - $\Delta^4$ -Caren und  $\alpha$ -Terpinen, dessen Gehalt wechselt je nach der bei der Herstellungsweise angewandten Temperatur. Wahrscheinlich findet sich in dem Öl auch nebenher das semicyclische Caren. Außerdem sind in dem Wurzelöl enthalten: Zersetzungsprodukte der Cellulose, Lignine, Fettsäuren, Abietinsäure usw.
2. Die Hauptfraktion:  $d$ - $\Delta^3$ -Caren hat folgende physikalische Daten: Sdp. 165° bis 172°,  $d^{20} = 0.8563$ ,  $n_D = 1.4737$ ,  $\alpha_D = + 14^0 45'$ .
3. Derivate des  $d$ - $\Delta^3$ -Carens:
  - a) Keto-aldehyd  $C_{10}H_{16}O_2$ , Sdp.<sub>12</sub> 125—130°,  $d^{20} = 1.013$ ,  $n_D = 1.4651$ ,  $\alpha_D = + 3^0 40'$ ; Semicarbazon: Schmp. 198—199°.
  - b) Keto-säure  $C_{10}H_{16}O_3$ , Sdp.<sub>12</sub> 175—182°,  $d^{20} = 1.045$ ,  $n_D = 1.4691$ ; Semicarbazon: Schmp. 182—183°.  
 Methyl ester: Sdp.<sub>13</sub> 132—136°;  $d^{20} = 1.019$ ,  $n_D = 1.5021$ ; Semicarbazon: Schmp. 108—110°.  
 Äthyl ester: Sdp.<sub>13</sub> 140—142°,  $d^{20} = 1.000$ ,  $n_D = 1.4531$ ; Semicarbazon: Schmp. 150—151°.
  - c) Dicarbonsäure  $C_9H_{14}O_4$ , Schmp. 112—113°; Dimethyl ester: Sdp.<sub>13</sub> 145—150°,  $d^{20} = 1.076$ ,  $n_D = 1.4571$ .
  - d) Caronsäure  $C_7H_{10}O_4$ , Schmp. 174—175°.
  - e) Glykol  $C_{10}H_{18}O_2$ , Schmp. 69—70°.
  - f) Keton  $C_{10}H_{14}O$ , Sdp.<sub>11</sub> 119—123°;  $d^{20} = 1.020$ ,  $n_D = 1.498$ ,  $\alpha_D = - 5^0 25'$ ; Semicarbazon: Schmp. 159—161°.
  - g) Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Sdp.<sub>11</sub> 103—107°;  $d^{20} = 0.9481$ ,  $n_D = 1.4770$ .
  - h) Keton  $C_{10}H_{16}O$ , Sdp.<sub>11</sub> 88—100°;  $d^{20} = 0.9262$ ,  $n_D = 1.4760$ ; Semicarbazon: Schmp. 223—224°.
4. Durch Invertierung von  $d$ - $\Delta^4$ -Caren entsteht Silvestren, während  $d$ - $\Delta^3$ -Caren nur sehr schwer invertiert wird.

<sup>10)</sup> Außerdem monocyclische Terpene wie Limonen usw. Da die Herkunft dieses Öls jedoch nicht ganz einwandfrei feststand, müssen erst weitere Versuche mit neuem einwandfreien Öl, das uns liebenswürdiger Weise in letzter Zeit von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt werden.

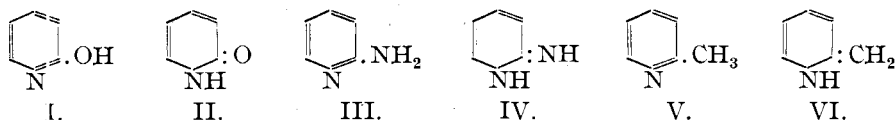


5. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Gemisch von Silvestren- und Dipenten-Dihydrochlorid, aus welchen durch Abspaltung von Salzsäure Silvestren und Dipenten gebildet werden.
6. Andere Kiefernöle zeigen große Ähnlichkeit mit dem Wurzelöl, in ihnen überwiegt etwas der Pinen-Gehalt.
7. Im Nadelöl von *Pinus silvestris* konnte bisher kein *d*- $\Delta^8$ -Caren nachgewiesen werden, jedoch müssen weitere Versuche mit anderem Material diese Frage entscheiden.
8. Für die technische Verwendung ist das deutsche Kiefernwurzel-Terpentinöl dem ausländischen Terpentinöl vollständig gleichwertig, falls es nicht zur Darstellung von künstlichem Campher verwandt werden soll.

### 283. A. E. Tschitschibabin: Tautomerie in der Pyridin-Reihe<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 16. Februar 1927.)

Die von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über das  $\alpha$ -Amino-pyridin, zum Teil auch über das  $\gamma$ -Amino-pyridin und deren Derivate, erbrachten viele Beweise dafür, daß diese Substanzen in zwei tautomeren Formen reagieren können, z. B. das  $\alpha$ -Amino-pyridin in den Formen III und IV.



Die Tautomerie dieser beiden Formen des  $\alpha$ -Amino-pyridins hat eine große Analogie mit der schon lange bekannten Tautomerie der beiden Formen des  $\alpha$ -Oxy-pyridins (I und II), doch gibt es auch einen wesentlichen Unterschied im chemischen Verhalten der tautomeren Formen dieser beiden Verbindungsklassen, der durch die Verschiedenheiten in der Valenz und im chemischen Charakter des Sauerstoff- und des Stickstoffatoms verursacht wird. So ist z. B. die Bildung von bicyclischen Verbindungen, welche so leicht aus dem  $\alpha$ -Pyridon-imid (IV) erhalten werden, beim  $\alpha$ -Pyridon (II) selbst unmöglich.

Schon vor längerer Zeit bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß die Zahl der tautomeren Substanzen in der Pyridin-Reihe noch größer sein dürfte, im besonderen, daß auch die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -alkylierten Pyridine, vor allem das  $\alpha$ - und das  $\gamma$ -Picolin, ebenfalls in zwei tautomeren Formen reagieren sollten, das  $\alpha$ -Picolin z. B. als eigentliches  $\alpha$ -Methyl-pyridin (V) und als  $\alpha$ -Pyridon-methid (VI). Die starke Reaktivität von Seitenketten in den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellungen des Pyridinkerns würde dann durch die Existenz der tautomeren Formen vom Typus VI bedingt erscheinen.

Bei den normalen Formen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -alkylierten Pyridinen müssen Anagerungs-Reaktionen sich vorzugsweise auf das Stickstoffatom,

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung s: Tagesbericht des IV. Mendelejew-Kongresses im August 1925 zu Moskau.