

251. Heinrich Wienhaus und Kurt Mucke: Zur Chemie der Harze, IV. Mitteil.*): Untersuchung des Edeltannen-Terpentins von *Abies pectinata* DC.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforsch. d. Techn. Hochschule Dresden, Fakultät Forstl. Hochschule Tharandt.]
(Eingegangen am 16. November 1942.)

Im Gegensatz zu den Terpentinarten der Pinus-Arten ist das Tannenharz von *Abies pectinata* DC. (*Abies alba* Mill.) selten und unzureichend untersucht worden. Früher als „Straßburger Terpentin“ officinell, ist es schon seit etwa 60 Jahren aus den Apotheken verschwunden. Im Holz der Tanne bilden sich Harzgänge erst nach Verwundung. Dagegen sind kleine Beulen unter der Borke mit dem wohlriechenden Harz gefüllt, das mühsam durch Anstechen und Ausaugen oder Auskratzen gewonnen werden muß. Das gleiche gilt vom Canada- und Oregonbalsam. Tannen- und Lärchen-Terpentin bleiben amorph, während Fichten- und Kiefern-Terpentin reichlich krystallisierte Harzsäuren ausscheiden.

Die einzigen eingehenderen Untersuchungen sind die von A. Cailliot¹⁾ und A. Tschirch und G. Weigel²⁾. Sie destillierten mit Wasserdampf 33.5 bzw. etwa 30% Terpentingöl über. In der wäßrigen Lösung fand Cailliot geringe Mengen (bis zu 0.85%) Bernsteinsäure. Als er den gekochten Terpentin in Alkohol aufnahm, blieb ein neutrales „Sous-résine“ oder „Résinule“ (6.2%) ungelöst. Aus dem in Alkohol löslichen Teil trennte er mit Hilfe von Kaliumcarbonat eine amorphe Harzsäure (46.39%) und eine „Abietin“ genannte krystallisierte Verbindung (10.85%) ab, auf die wir nachher zurückkommen. Tschirch und Weigel zerlegten den nichtflüchtigen Teil des Terpentin nach einem (auch auf andere Harze angewandten) Schema der folgeweisen Ausschüttlung mit 1-proz. Lösungen von Ammonium- und Natriumcarbonat und Kalilauge und gaben den Säure-Fractionen und dem neutralen Rest Namen und Bruttoformeln. Als einheitlich kann man aber allenfalls nur die Abietol-

Tafel 1.

Angaben nach	Herkunft	Dichte	n_D^{20}	$[\alpha]_D$	S.Z.	V.Z.	Gehalt an Harzsäure
Schimmel & Co.	Bozen	1.0033 (15°)	1.52359	—7° 22'	83.1	91.5	
E. Günther ...	Tirol	0.988 (15°)	1.5160	+3° 4'	72.8	83.1	
eigener Prüfung	Nieder-Österreich	0.981 (20°)	1.51483	+3.38°	72	88	39%
	Gegend von Wien	0.980 (20°)	1.52124	+4.83°	68	86	37%
	Fleimstal	0.993 (20°)	1.5231	—2.10°	85	97	46%

*) Die Versuche wurden im Chem. Laborat. der Universität Leipzig und im Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt ausgeführt. Ihre Ergebnisse bildeten den Inhalt eines kurzen Vortrags auf der Tagung der Chemiedozenten der mittel- und ostdeutschen Hochschulen, verbunden mit der 94. Versammlung der „Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte“ in Dresden am 19. 9. 1936 (Vortragshandbuch dieser 94. Versammlung, S. 30; Angew. Chem. **49**, 760 [1936]; Chem.-Ztg. **60**, 795, 978 [1936]). III. Mitteil.: B. **71**, 1094 [1938].

¹⁾ Dissertat. Straßburg 1830; Journ. Pharmac. **16**, 436 [1830].

²⁾ Arch. Pharmaz. **238**, 413 [1900]; Auszug im Buche von A. Tschirch u. E. Stock, Die Harze, 3. Aufl., Bd. II., 2. Hälfte, S. 566.

säure (1.5—2%) ansprechen. Da der frische Terpentin restlos in Alkohol löslich ist, so kann das als unlöslich beschriebene Abietoresen kaum als ursprünglicher Bestandteil des untersuchten Balsams gelten, dem das ungewöhnlich hohe spezif. Gew. 1.12 und übermäßige Verseifungs-Zahlen um 150 zugeschrieben sind. Schließlich sind noch die Kennzahlen von Tannen-Terpentinen verschiedener Herkunft von Schimmel & Co.³⁾ und von E. Günther⁴⁾ bestimmt worden. Zum Vergleich bringen wir diese Daten in Tafel 1.

Für unsere Untersuchungen wurden von der Firma Brüder Unterweger in Thal-Assling (Ost-Tirol) drei Terpentine verschiedener Herkunft gesandt, wofür auch an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen sei. Durch angenehm balsamischen Geruch zeichnete sich besonders der Terpentin aus dem Fleimstal (Süd-Tirol) aus, der außerdem in der höheren Säure-Zahl und im Linksdrehungsvermögen von den Erzeugnissen aus Nieder-Österreich abwich, wie die Tafel 1 zeigt.

Der Wassergehalt unserer Terpentine trat erst zu Anfang einer Vakuumdestillation in der gekühlten Vorlage hervor und war so gering, daß Benzol die ganze Masse klar löste. Für die Ablesung im Polarimeter wurde jeweils 1.00 g Terpentin mit Äther auf 10 ccm aufgefüllt.

Wir zerlegten 8.5 kg des Terpentin aus Nieder-Österreich möglichst schonend, indem wir die flüchtigen Anteile auf dem Wasserbad erst mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, dann der Ölpumpe (2 mm) und schließlich der Hochvakuumpumpe (0.1 mm) abdestillierten und zur Vermeidung von Autoxydation durch die Siedecapillare Kohlendioxyd leiteten (Fraktionen 1—4). Den zähflüssigen Rückstand (5879 g) nahmen wir in dem gleichen Volumen Äther auf, um aus ihm mit 12 l 5-proz. Kalilauge, deren Menge der S.Z. entsprach, die Harzsäuren abzutrennen. Die Seifenlösung fing nach 2 Tagen an, sich zu klären. Den wäßr. Teil wuschen wir wiederholt mit Äther und schieden dann mit verd. Schwefelsäure die Harzsäure ab (s. S. 1838). Die im Äther verbliebenen neutralen Anteile gaben nach dem Auswaschen mit Wasser bei Fortsetzung der Destillation die höheren Fraktionen 5—11. Die ermittelten Kennzahlen enthält Tafel 2.

Tafel 2.

	Menge in g	Siedepunkt bis	mm	d ₂₀	n _D ²⁰	[α] _D	B.Z.	prim. u. sek. Alkohol %	Aldehyd und Keton, %
1	2011	74°	40	0.856	1.4678	— 17.88°			1.71
2	328	68°	2	0.862	1.4695	— 13.34°			2.31
3	203	85°	2	0.848	1.4689	— 8.43°			0.96
4	46	90°	0.1	0.847	1.4710	— 1.68°			1.38
5	65	63°	1.5	0.865	1.4711	— 2.00°			0.92
6	100	95°	1.5	0.912	1.5015	— 6.60°	49.34		0.76
7	32	107°	0.1	0.930	1.5053	— 9.21°			0.38
8	15	120°	0.2	0.936	1.5088	0°	8.2	15.06	4.78
9	595	180°	2	0.972	1.5188	— 6.80°	5.9	16.17	5.17
10	435	193°	2	0.989	1.5319	— 4.90°	6.12	13.05	6.40
11	272	196°	2	0.990	1.5327	— 4.60°	6.39		8.87
	300								

Rückstand

³⁾ Ber. Schimmel & Co. 1926, 121.

⁴⁾ Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 32, Nr. 3, 65 [1936].

Zur Bestimmung der Dichte diene bei den höheren zähflüssigen Fraktionen das Pyknometer und zur Bestimmung des Drehungsvermögens mußte aus demselben Grunde eine Lösung in Äther (1.00 g, 10 ccm) verwendet werden.

Der Gehalt P an primären und sekundären Alkoholen ergab sich aus dem von H. Wienhaus und A. Striegler⁵⁾ modifizierten Verfahren der Einwirkung von 5 ccm einer molaren Lösung von Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf 1 g Sbst., Zugabe von 5 ccm Wasser nach 8 Tagen und Titration mit 0.5-n. alkohol. Kalilauge (a ccm) gegen

Phenolphthalein nach der Formel $P = \frac{(20-a) M \times 100}{1 \times 2000}$, in der M das Mol.-Gew. des Alkohols, = 154 ($C_{10}H_{18}O$) gesetzt wurde.

Den Gehalt an Aldehyden und Ketonen bestimmten wir durch Umsetzung von 2 g Sbst. mit 10 ccm einer 5-proz. alkohol. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid, Titration der freigewordenen Salzsäure mit 0.5-n. alkohol. Kalilauge gegen Bromphenolblau und Wiederholung der Titration nach einer und mehreren Stdn. bis zum Ende der Oxim-bildung; auch hier wurde als Mol.-Gew. 154 eingesetzt.

In einem zweiten Arbeitsgang behandelten wir 1 kg Terpentin aus dem Fleimstal, verdünnt mit 250 ccm Äther, gleich mit 5000 ccm 2-proz. Kalilauge und setzten die Emulsion auf einem Balken der Kälte aus. Es war ein glücklicher Zufall, daß über Nacht starker Frost (-20°) einsetzte, der zur Folge hatte, daß sich die ganze Flüssigkeit mit langen farblosen, seidenglänzenden Nadeln erfüllte. Im geheizten Raum und auf Zugabe von Äther gingen die Nadeln in Lösung. Das Verhalten von Proben bewog uns, weiterhin den Terpentin nicht in organischen Mitteln zu lösen und die Kalilauge so weit zu verdünnen, daß die Harzseife nicht in Klumpen Terpentin einschloß, sondern vollständig in Lösung ging. Rasch bildeten sich die Krystalle unterhalb 0° , überhaupt nicht mehr oberhalb $+10^{\circ}$. Wir erhielten nun aus 1 kg Terpentin vom Fleimstal, der mit 16 $l \frac{1}{2}$ -proz. Kalilauge geschüttelt wurde und 1 Tag bei -10° stehen blieb, etwa 17% Krystalle, 30% flüssige neutrale Stoffe und 50% Harzsäuren. Im Vak. destilliert, gaben die neutralen Stoffe Fraktionen mit folgenden Eigenschaften:

Tafel 3.

	Menge in g	Siede- punkt bis	Druck in mm	d_{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$	E. Z.
1	207	56°	20	0.858	1.4680	$+4.85^{\circ}$	
2	20	43°	3	0.847	1.4720	-63.50°	
3	15.5	99°	3	0.918	1.4925	-2.96°	30.8
4	10	90°	0.1	0.914	1.5020	-10.02°	11.2
5	15	97°	0.1	0.915	1.5071	-1.10°	

Unter den gleichen Umständen entstanden die Nadeln auch aus dem Terpentin von Nieder-Österreich.

Die flüssigen neutralen Anteile.

Das Terpentinöl der Edeltanne ist bisher so gut wie gar nicht auf seine Bestandteile untersucht worden. Lediglich die üblichen Kennzahlen an Ölen der Terpentine aus dem Elsaß und Tirol (27—30%) haben A. Tschirch und

⁵⁾ Dissertat. A. Striegler, Leipzig 1936 (D 15); vergl. Diplomarbeit von R. Röber, Dresden 1936.

G. Weigel²⁾ sowie Schimmel & Co.³⁾ bestimmt. Den Gehalt an α -Pinen hat man nur vermutet.

Als Terpentinöl-Fractionen können etwa die ersten vier oder sechs der Tafel 2 und die ersten drei der Tafel 3 gelten. Es fällt zunächst auf, daß unsere Hauptfractionen nach rechts drehen, während Schimmel & Co. für die von ihnen gewonnenen Terpentinöle eine Linksdrehung ($\alpha_D -7^\circ 15'$, $-12^\circ 38'$) verzeichnet haben; es wäre wichtig, festzustellen, welchem Bestandteil (Pinen oder Limonen) diese Linksdrehung zukommt.

Unter gewöhnlichem Luftdruck gingen die beiden ersten Fractionen (Tafel 2) zwischen 154° und 157° über. Machen schon die übrigen physikalischen Eigenschaften es wahrscheinlich, daß α -Pinen (Sdp. $155-156^\circ$, $d_{20} 0.858$, $n_D^{20} 1.4655$) vorliegt, so konnten wir noch den chemischen Nachweis über das Nitrosochlorid vom Schmp. $109-111^\circ$ und das Nitrolpiperidid vom Schmp. 118° führen. Nach der Vorschrift von Ehestädt erhielten wir aus 13.6 g ($1/10$ Mol) der Fractionen 1 und 2 je 1.5 g, der Fraction 3 nur 0.5 g Nitrosochlorid. Wie Flückiger⁶⁾ versuchten auch wir vergeblich, durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein festes Hydrochlorid darzustellen. Dagegen bestätigte die Bildung von Pinonsäure das Vorliegen von α -Pinen. Je 33 g der Fractionen 1 und 2 oxydierten wir mit eiskalter Lösung von 78 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser. Die in üblicher Weise isolierte Säure (1.5 g) krystallisierte, schmolz wie *d*-Pinonsäure bei 70° und gab ein Oxim vom Schmp. 150° .

In derselben Weise oxydiert, gab Fraction 3 über das schwer lösliche Natriumsalz 0.4 g Blättchen der Nopinsäure, die bei 126° schmolz. Hiermit war auch β -Pinen nachgewiesen.

Um Camphen festzustellen, behandelten wir je 5 g der Fractionen 3 und 4 nach dem Verfahren von J. Bertram und H. Walbaum mit Eisessig und starker Schwefelsäure und erhielten nach dem Verseifen bei der Destillation mit Wasserdampf Krystalle im Kühler, die indes schon bei 171° schmolzen. Nach E. Gildemeister⁷⁾ gelingt es in Gegenwart von viel Pinen nicht, auf diesem Wege reines Isoborneol (Schmp. 212°) zu gewinnen. Die Anwesenheit des Camphens bleibt also noch zu bestätigen.

Aus Fraction 4 hatten sich nach längerem Verweilen (in einem gut gefüllten und verschlossenen Fläschchen) Blättchen vom Schmp. $148-149^\circ$ abgeschieden.

4.533 mg Sbst.: 11.725 mg CO_2 , 4.286 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.58, H 10.58. Gef. C 70.54, H 10.58.

Es lag also Sobrerol oder Pinolhydrat vor, dessen aktive Form bei 150° schmilzt.

Von dem Filtrat verbrauchten 1.36 g ($1/100$ Mol) in 10 ccm Chloroform bis zur Sättigung 18.8 ccm einer molaren Lösung von Brom in Chloroform. Auf ein Terpen mit 2 Äthylenbindungen berechnen sich 20 ccm. Die Lösung hinterließ beim Verdunsten festes Bromid, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 123° schmolz (1 g). Ohne Zweifel handelte es sich um das Tetrabromid des Dipentens. Vermutlich war auch Fraction 5 reich an Dipenten.

Von anderen Terpenen traten weder Caren als Nitrosat noch Terpinen, α - und β -Phellandren als Nitrosite hervor. Vergeblich waren auch die Ver-

⁶⁾ Jahresber. Pharmaz. 1869, 38 (nach E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. II, S. 125, Miltitz-Leipzig 1929).

⁷⁾ Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I, S. 362, Miltitz-Leipzig 1928.

suche, Terpinen als Dihydrochlorid und durch Oxydation mit Permanganat als Erythrit nachzuweisen.

Wie Elementaranalysen zeigten, waren die Fraktionen 6 und 7 Gemische von Kohlenwasserstoffen mit wenig sauerstoffhaltigen Verbindungen. Der angenehme Geruch von Fraktion 6 deutete auf Terpeneol oder Terpinenol hin. Die Prozentzahlen aus der Analyse der Fraktion 8 (C 82, H 11.12) kamen denen der Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ (C 81.08, H 11.71) nahe. In die gleiche Richtung wiesen die physikalischen Daten. Das Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid und gegen Chromsäure (s. unten) kennzeichnete die tertiäre Natur des Alkohols. War es schon möglich, daß hier die Verbindung $C_{17}H_{28}O$ mitspielte, von der wir nachher berichten, so kann nach Analysenzahlen (C 82.8, H 11.6) und Mengenverhältnissen als ziemlich sicher gelten, daß die Fraktionen 9 und 10 zur Hauptsache aus ihr bestanden. In Übereinstimmung hiermit wiesen die katalytische Hydrierung auf 1 Äthylenbindung und die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs auf 1 Hydroxylgruppe in der Molekel hin.

An Bisulfit gaben die Fraktionen 9 und 10 einen Aldehyd ab, den eingehender zu untersuchen uns seine Mitwirkung beim Wohlgeruch des Terpentins bewog.

Die krystallisierte Verbindung.

Es überraschte uns zunächst, daß die mit Hilfe von Kalilauge in der Kälte zur Abscheidung gebrachten Nadeln frei von Kalium waren, wie die Veraschung zeigte. Vermutlich ist die somit neutrale Verbindung identisch mit dem „Abietin“, von dem Cailliot zwar Form und Löslichkeit beschrieben, aber weder einen bestimmten Schmelzpunkt noch analytische Daten mitgeteilt hat. Daß auch er die Bildung dieser Nadeln einer zufälligen Mitwirkung starker Kälte zu verdanken hatte, ist um so wahrscheinlicher als niemand nach ihm dem „Abietin“ begegnet ist. Aus Canadabalsam von *Abies balsamea* Mill., Oregonbalsam von *Pseudotsuga Douglasii* Carr., deutschem Kiefern- und Lärchenterpentin erhielten wir unter denselben Umständen die Krystalle nicht.

Die Verbindung läßt sich aus Methanol umkrystallisieren. Sehr leicht löslich ist sie außerdem in Äther, Äthanol, Aceton, Petroläther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Beim Eindunsten erscheinen die Krystalle wieder, nur nicht aus der Lösung in Eisessig. Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd oder Calciumchlorid, auch schon im Vak. verloren sie 6.89% von ihrem Gewicht und zerflossen zu einer glasklaren, nach längerer Zeit schwach gelben zähflüssigen Masse. An der Luft gingen sie ebenfalls im Laufe von 2 Monaten in ein gelbliches Harz über. In zugeschmolzener Flasche hielten sie sich aber. Schmp. 62° . $[\alpha]_D$ (1 g, 10 ccm, Äther): $+18.8^{\circ}$. Wenn Cailliot von seinem „Abietin“ schreibt: „elle est tellement fusible, qu'elle se liquéfie aux rayons du soleil“, so läßt sich dies sehr wohl mit unseren Beobachtungen in Einklang bringen. Hr. Prof. Dr. M. Boetius in Dresden hatte die Freundlichkeit, besonders ausgesuchte Krystalle zu analysieren:

4.649 mg Sbst.: 13.080 mg CO_2 , 4.755 mg H_2O .

$C_{17}H_{30}O_2$. Ber. C 76.62, H 11.36. Gef. C 76.73, H 11.45.

0.2802 g Sbst. in 15 ccm Benzol: $\Delta = 0.390^{\circ}$.

$C_{17}H_{30}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 266.2.

$C_{18}H_{32}O_2$. „ „ 280.3.

Gef. „ „ 280.1.

Daß sich beim Erwärmen so gut wie nichts anderes als Wasser abspaltet, zeigte sich, als wir Krystalle im Stickstoffstrom auf 110° erhitzen und das Gas durch eine angeschlossene Verbrennungs-Apparatur leiteten:

0.1923 g Krystalle: 0.0136 g Verlust, 0.0003 g CO_2 , 0.0134 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Ber. Verlust 6.77%.

Gef. Verlust 7.07, aufgefangen H_2O 6.98%.

Es ist der gleiche Verlust, den die Krystalle, wie vorhin erwähnt, im Exsiccator erleiden.

In einem weiteren Versuch erwärmten wir 20 g der Krystalle auf dem Wasserbad im Vak. und kühlten die Vorlage mit Kohlensäureschnee. Zwar roch das Kondensat etwas stechend, gab aber nicht die Formaldehyd kennzeichnenden Farbreaktionen. Bei weiterer Destillation unter 0.5 mm ging bei 160° ein wasserklares zähflüssiges Öl über.

4.033 mg Sbst.: 16.830 mg CO_2 , 4.210 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 82.18, H 11.37. Gef. C 82.03, H 11.68.

I) 0.1564 g Sbst. in 15 ccm Benzol: $\Delta = 0.223^{\circ}$ (nach Beckmann).

II) 0.0403 g Sbst. in 0.4691 g Campher: $\Delta = 14^{\circ}$ (nach Rast).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. Mol.-Gew. 248.2. Gef. Mol.-Gew. 238 (I), 245.4 (II).

Wir bezeichnen diesen Stoff, der — wie gesagt — die Hauptmenge der höheren Fraktionen von den neutralen Anteilen des Terpentins ausmacht, als Abienol und die zugehörige krystallisierte Verbindung als Abienolhydrat. Der von Cailliot gewählte Namen „Abietin“ ist seither für den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ vergeben, der sich bei der Destillation der Harzsäuren bildet und im Harzöl findet. Zur Wahl der Namen (mit „en“ und „ol“ zur Kennzeichnung der reaktiven Gruppen) bewogen uns noch die Ergebnisse der folgenden Versuche.

Das Abienol löst sich gleich seinem Hydrat leicht in organischen Mitteln. d_{20}^{20} 0.9808, n_D^{20} 1.5326, $[\alpha]_D^{20} + 7.9^{\circ}$ in Äther (1.00 g, 10 ccm). Versuche, in der Kälte durch Schütteln mit Wasser, Kalilauge, Sodalösung oder durch Zusatz von Wasser zur Acetonlösung die Krystalle des Hydrats zu gewinnen, führten nicht zum Ziele. Es scheint möglich zu sein, daß die Anlagerung und Abspaltung des Wassers eine labile Anordnung in der Molekel gestört hat; ein anderer Harzbestandteil, die Laevopimarsäure, ist ein Beispiel für solche Unbeständigkeit.

Abienolhydrat reagiert nicht mit Hydroxylaminhydrochlorid, läßt sich nicht in der üblichen Weise acetylieren und enthält kein Methoxyl- oder Äthoxyl. Ferner gibt weder Abienol noch Abienolhydrat mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin ein Phthalat. Sie enthalten also weder primäre noch sekundäre Oxygruppen. Die Umsetzung des Abienolhydrats mit Methylmagnesiumjodid nach Zerewitinoff zeigte 3 aktive H-Atome an. Dies erklärt sich nur damit, daß das eine Sauerstoffatom als Alkoholgruppe, das andere aber als Wassermolekel vorliegt.

14.350 (I), 11.740 (II) mg Sbst.: 3.63, 3.05 ccm CH_4 (12° , 738 mm; 12° , 754 mm).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2]$. Ber. OH 12.7. Gef. OH 17.9 (I), 18.4 (II).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. akt. H 3.0. Gef. akt. H 2.8 (I), 2.9 (II).

Lösungen sowohl des Abienols als auch seines Hydrats in Tetrachlorkohlenstoff werden auf Zugabe von Chromtrioxyd gelbrot, und die Farbe

hält sich gut 2 Tage. Die Bildung eines so verhältnismäßig beständigen Chrmsäureesters zeigt an, daß Abienol ein tertiärer Alkohol ist⁸⁾.

Als ungesättigt erwiesen sich Abienol und sein Hydrat gegenüber Permanganat in Aceton und durch die Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinschwarz in reinem Eisessig nahmen 13.3 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Abienolhydrat und 12.4 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Abienol 1.20 bzw. 1.25 l Wasserstoff (19°, 756 mm) auf. Ber. für 1 Äthylenbindung 1.12 l Wasserstoff (0°, 760 mm). Beide Hydrierungsprodukte färbten sich mit Tetranitromethan nicht mehr, waren zähflüssig und krystallisierten nach Monaten in feinen weißen Nadeln, die — aus Petroläther umkrystallisiert — bei 38° schmolzen.

5.184 mg Sbst.: 15.453 mg CO₂, 5.713 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 81.53, H 12.12. Gef. C 81.30, H 12.33.

Es handelte sich also um ein einheitliches Dihydroabienol. Ihrer Wasserstoff-Atomzahl nach muß die Molekel des Dihydroabienols, folglich auch die des Abienols tricyclisch sein.

Der tiefrote Chrmsäureester dieses gesättigten tertiären Alkohols krystallisierte zwar ebensowenig wie der des Abienols, ließ sich aber analytisch erfassen. Die Lösung einer abgewogenen Menge der Kryställchen in Tetrachlorkohlenstoff schüttelten wir mit Chromtrioxyd, gossen ab auf frisches Chromtrioxyd, dann in einen Tiegel, spülten mit dem Lösungsmittel nach und ließen auf dem Wasserbad eindunsten, um das verbliebene rote Öl zu veraschen. Es gehört etwas Geduld dazu, um ein Verpuffen des Chromats zu vermeiden.

0.1989 g Chromat.: 0.0288 g Cr₂O₃.

(C₁₇H₂₀)₂CrO₄. Ber. Cr 8.93. Gef. 9.91.

Obwohl noch nicht ganz rein, so lag doch zweifellos das neutrale Chromat des Dihydroabienols vor.

Umsetzung des Abienols und Abienolhydrats mit frischem 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol und Pyridin lieferte uns in beiden Fällen zufolge Analyse und Schmelzpunkt das Dinitrobenzoat des Äthylalkohols, obwohl dieser Alkohol bei der Reaktion und Anfarbeitung nicht hinzugekommen war. Dieses Ergebnis bedarf der Nachprüfung.

Die Oxydation von 14 g Abienolhydrat mit 7.5 g Kaliumpermanganat + 1.5 g Natron in 300 ccm Wasser ergab neben etwas unangegriffener Verbindung (mit Äther entzogen, Schmp. 62°) eine Säure C₁₅H₂₀O₃ in weißen Blättchen, die aus Petroläther umkrystallisiert, bei 122° schmolzen.

4.354 mg Sbst.: 11.418 mg CO₂, 3.880 mg H₂O. — 0.0269 g Sbst.: 1.05 ccm n_{D}^{20} -KOH. — 0.0102 g Sbst. in 0.1896 g Campher: $\Delta = 9^\circ$ (nach Rast).

C₁₅H₂₆O₃. Ber. C 70.87, H 10.23, Äquiv.-Gew. 254.2, Mol.-Gew. 254.2.

Gef. „ 71.52, „ 9.97, „ 256.2, „ 240.

In Eisessig mit Ozon behandelt, spaltete das Abienolhydrat Formaldehyd ab, den wir durch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Analyse, Schmp. 155°) kennzeichneten.

Der Aldehyd.

50 g von Fraktion 9 (180°, 2 mm) des Terpentins aus Nieder-Österreich verdünnten wir mit 100 ccm Äther und schüttelten mit 15 ccm Natrium-

⁸⁾ Nach H. Wienhaus, B. 47, 322 [1914]; vergl. H. Wienhaus u. W. Treibs, B. 56, 1648 [1923].

bisulfitlösung (d 1.31). Die feinkrystalline Bisulfitverbindung wurde durch langwieriges Absaugen auf einer Glasfritte abgetrennt, mit Wasser und Äther gewaschen, dann mit Sodalösung und Wasserdampf zerlegt. Der Aldehyd ging nur langsam über und mußte durch Kohobation und Ausschütteln mit Äther dem Destillatwasser entzogen werden. Um mehr als diese geringe Menge zu gewinnen, behandelten wir 1000 g der neutralen Anteile vom Fleimstaler Terpentin in gleicher Weise, erhielten 4.5 g Bisulfitverbindung und aus ihr 1.5 g Aldehyd. Beide Präparate gaben nach 1 Stde. Reaktionsdauer Semicarbazone, die einheitlich aussahen und aus Äther umkrystallisiert bei 88–89° schmolzen. Ihre Identität und Einheitlichkeit lassen den Schluß zu, daß der Edeltannen-Terpentin nur einen einzigen Aldehyd enthält.

3.668 mg Sbst.: 9.226 mg CO₂, 3.640 mg H₂O. — 3.590 mg Semic.: 0.465 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₆H₂₉ON₃. Ber. C 68.75, H 10.47, N 15.04. Gef. C 68.60, H 11.11, N 14.80.

Der Aldehyd hat also die Formel C₁₅H₂₆O.

Das farblose Öl färbte Fuchsin-schweflige Säure und schied aus 1-proz. alkal. Silberlösung das Metall ab, so daß an der Aldehydnatur kein Zweifel war. d₂₀ 0.8530, n_D²⁰ 1.4501, optisch inaktiv. C₁₅H₂₆O $\bar{2}$. Mol.-Refr. Ber. 70.54. Gef. 70.02. Der Aldehyd roch ähnlich den gesättigten Fettaldehyden mit 8–12 C-Atomen, die in der Parfümerie verwendet werden, aber frischer und schwach säuerlich.

Das Oxim war fest und schmolz bei 76°. Aus dem Filtrat von der Oxydation des Aldehyds mit alkal. Silberlösung schied Salpetersäure eine feste Säure ab, die aus Petroläther umkrystallisiert bei 39° schmolz. Sie erwies sich wie der Aldehyd gegen Permanganat als stark ungesättigt. Eine strukturchemische Entscheidung brachte die katalytische Hydrierung von 0.2 g Aldehyd mit Platinschwarz in reinem Eisessig. Die Aufnahme von 69 ccm Wasserstoff (16.5°, 741 mm) entsprach der Anlagerung von 6 H an 1 C₁₅H₂₆O. Mit 32 H auf 15 C mußte das Hydrierungsprodukt ein Alkohol der Paraffinreihe sein. Es waren also außer der Aldehydgruppe 2 Äthylenebindungen hydriert worden, auf die schon die Molekular-Refraktion hingedeutet hatte. Das Produkt war fest, ließ sich aus Aceton umkrystallisieren und schmolz bei 46°. Wir setzten 0.016 g mit 1 ccm molarer Lösung von Phtalsäureanhydrid in Pyridin um und fügten nach 2 Tagen 1 ccm Wasser hinzu. Bei der Titration ergaben sich 0.68 ccm n/10-alkohol. Kalilauge als Äquivalent für den gebundenen Anteil des Alkohols C₁₅H₃₂O. Das Äquiv.-Gew. war hiernach 235, während sich für C₁₅H₃₂O 228.2 berechnet. Die so gut wie vollständige Umsetzung mit dem Anhydrid in der kurzen Zeit kennzeichnete den Alkohol als einen primären. Aus der Lösung gewannen wir über das Natriumsalz die Phthalestersäure, die aus Petroläther krystallisierte und bei 51° schmolz.

1.860 mg Sbst.: 4.976 mg CO₂, 1.620 mg H₂O.

C₁₅H₃₁O(C₈H₅O₃). Ber. C 73.35, H 9.65. Gef. C 72.96, H 9.75.

Ist somit erwiesen, daß der Alkohol zur Paraffinreihe gehört, so zeigt der Schmp. 46°, daß das bereits bekannte *n*-Pentadecanol vorliegt. Demnach hat auch der Aldehyd eine unverzweigte Kette von 15 C-Atomen, und zwar mit 2 Äthylenebindungen; er ist ein *n*-Pentadecadienal.

Über die Lage der Äthylenebindungen in der langen Kette versuchten wir, durch Oxydation Aufschluß zu erhalten. Sättigung von 0.5 g Aldehyd in Eisessig mit Ozon, Reduktion des Ozonids nach B. Helferich mit Zink-

staub und Wasser, Destillation mit Wasserdampf und Zugabe von 1.2-Dinitrophenylhydrazin zum Destillat gab ein gelbes Hydrazon, das — aus Methanol umkrystallisiert — bei 88° schmolz.

4.011 mg Sbst.: 7.330 mg CO₂, 1.952 mg H₂O. — 3.994 mg Sbst.: 0.725 ccm N (23°, 756 mm).

C₅H₁₀:N.NH(C₆H₅.N₂O₄). Ber. C 49.62, H 5.26, N 21.05. Gef. C 49.84, H 5.45, N 20.82.

Es war also ein Aldehyd mit 5 C-Atomen (Valeraldehyd) abgespalten, der Angriff des Ozons also an einer Äthylenbindung zwischen C₁₀ und C₁₁ erfolgt.

Zur Oxydation mit Kaliumpermanganat (1 g, 0.2 g NaOH, 200 g Wasser, 200 g Eis) waren nur noch 0.2 g Aldehyd verfügbar. Die aus der Oxydationslauge erhaltene Säure behandelten wir mit Wasserdampf und erhielten als unfüchtigen Anteil Krystalle, die — aus Wasser umkrystallisiert — bei 96° schmolzen. Zur Analyse reichte ihre Menge leider nicht. Dem Schmelzpunkt nach schien Glutarsäure vorzuliegen. Wenn sich dies bestätigt, ist die zweite Äthylenbindung zwischen C₅ und C₆ anzunehmen und dem Aldehyd die Formel



mit einer symmetrischen Verteilung der Äthylenbindungen zuzuschreiben, wie sie auch der Veilchenblätteraldehyd (*n*-Nonadienal) nach H. Walbaum und A. Rosenthal aufweist.

Die Harzsäuren.

Nach der Zerlegung des Terpentins mit 0.5-proz. Kalilauge machten wir aus der Harzseife die Säure durch Zugabe von Essigsäure frei und lösten sie in wenig Aceton. Im Laufe von Monaten bildeten sich in dem Sirup geringe Mengen kleiner Prismen. Sie wurden ohne Erwärmen, durch Eindunsten der Lösung unter Minderdruck, aus Aceton umkrystallisiert, schmolzen dann bei 135—140° und zeigten $[\alpha]_D$: +2.95° (in Äther), +26.12° (in Benzol) (je 1 g Harzsäure in 10 ccm).

1.0000 g Harzsäure verbr. 6.59 ccm *n*/₂-alkohol. Kalilauge.

C₂₀H₃₀O₂. Ber. Äquiv.-Gew. 302. Gef. Äquiv.-Gew. 303.5.

Als wir aber die Harzseife aus dem Terpentin von Nieder-Österreich mit verd. Schwefelsäure versetzt und die Harzsäure bei 40° aus Aceton umkrystallisiert hatten, zeigten sich die für Sylvinsäure (Abietinsäure) typischen Dreiecksformen. Diese Krystalle schmolzen bei 158—159° und zeigten $[\alpha]_D$: —67.5°, nach erneutem Umkrystallisieren: —71.8° (in Äther).

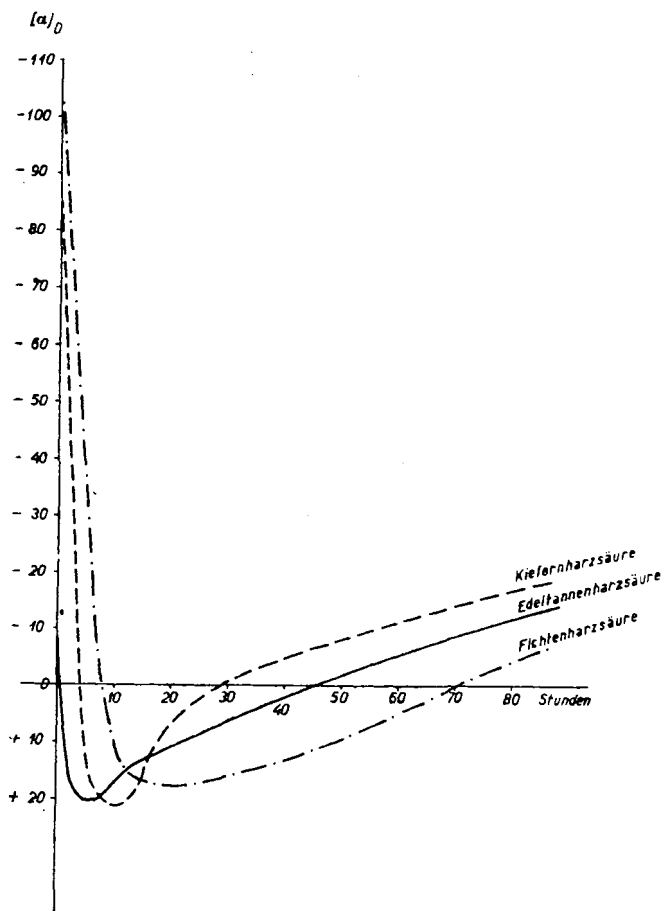
1.0000 g Harzsäure verbr. 6.65 ccm *n*/₂-Lauge. Gef. Äquiv.-Gew. 300.8 (vergl. oben).

Hier lag (noch nicht einheitliche) Sylvinsäure vor, wie man sie auch aus den Terpentinen unserer anderen Nadelbäume erhält⁹⁾. Kein Zweifel, daß die amorphen Harzsäure C₁₃H₂₀O₂ und C₁₆H₂₄O₃ von Tschirch und Weigel Produkte fortgeschrittener Autoxydation waren.

Wie auch sonst wird die Sylvinsäure aus der Laevopimarsäure hervorgegangen sein. Da die Gesamtheit der Tannenharzsauren aber ganz auffällig weniger zur Krystallisation neigt als die der Fichten- und Kiefernharzsauren, so verspricht die weitere Untersuchung, daß man mehrere isomere Harzsäuren

⁹⁾ Vergl. I. Mitteil.: B. 69, 2200 [1936]; W. Sandermann, Dissertat. Leipzig 1936 (D 15), S. 36.

antrifft, zu denen wohl die Dextropimarsäure gehört. Der Anteil der zur Isomerisation und Anlagerung neigenden Laevopimarsäure gab sich noch in den folgenden Versuchen kund. 1.00 g ursprüngliche Edeltannen-Harzsäure vom Schmp. 135—140° lösten wir mit n_{100} -äther. Salzsäure zu 10 ccm auf und beobachteten die Drehungsänderung (10-cm-Rohr). Nach 5 Stdn. war das Maximum der Rechtsdrehung $[\alpha]_D: +20^\circ$ erreicht. Langsam stellte sich wieder Linksdrehung ein, die nach 3 Monaten bei $[\alpha]_D: -85^\circ$ stehen blieb.



Abbild. Drehungswechsel der ursprünglichen Coniferen-Harzsäuren im Polarimeter.

Den Beginn der Drehungsänderung haben wir graphisch dargestellt (vergl. die Abbild.); die Kurve verläuft ganz ähnlich wie die früher von H. Wienhaus mit H. H. Müller¹⁰⁾ und W. Sandermann¹¹⁾ an ursprünglicher Fichten- und Kiefernharzsäure ermittelten. 3 g derselben Harzsäure nahmen in 25 ccm reinem Eisessig unter der Wirkung von frisch bereitetem Platin-

¹⁰⁾ Dissertat. Göttingen 1927 (D 7).

¹¹⁾ Dissertat. Leipzig 1936; vergl. W. Sandermann, B. **71**, 2005 [1938].

schwarz 250 ccm Wasserstoff (18°, 756 mm) auf. Umrechnung ergibt 227.4 ccm (0°, 760 mm), eine Menge, die 1 Äthylenbindung in der Molekel $C_{20}H_{30}O_2$ entspricht (theor. 224 ccm bei 0°, 760 mm). Bekannt ist, daß sich die zweite Äthylenbindung der Laevopimarsäure viel schwerer hydrieren läßt¹²⁾.

Nach dem von W. Sandermann¹³⁾ ausgearbeiteten Verfahren der Titration mit Chinon, Kaliumjodid und Thiosulfat ergab sich, daß 2 g Harzsäure 0.079 g Chinon anlagerten. Danach ist der Gehalt der Harzsäuren an Laevopimarsäure 11.5%, also erheblich geringer als in den Kiefernharzsäuren. Infolgedessen krystallisiert das Chinon-Addukt nicht ohne weiteres aus wie in den früher beschriebenen Fällen¹⁴⁾.

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid geht aber auch hier unter merklicher freiwilliger Erwärmung vor sich. Beim Mischen von 5 g ($1/60$ Mol) Harzsäure in 8 g Benzol mit 1.6 g ($1/60$ Mol) Maleinsäureanhydrid in 6.66 g Benzol in einem Weinhold-Becher stieg die Temperatur von 20° auf maximal 22.8° nach 15 Minuten. Bei einem zweiten Versuch mit 30.2 g ursprünglichem Edeltannen-Terpentin mit 9.8 g Maleinsäureanhydrid und 20 g Benzol fiel die Temperatur anfangs von 20 auf 18.5°, um dann nach 15 Min. für weitere 15 Min. den höchsten Stand von 22.3° zu erreichen¹⁵⁾. Auch hieraus geht hervor, daß Laevopimarsäure vorhanden ist, aber zu einem weit geringeren Prozentsatz als in Fichten- und Kiefernharzen.

Als Bestandteile des Edeltannen-Terpentins sind demnach nachgewiesen: *d*- α -Pinen, β -Pinen, wenig Camphen, Dipenten (Limonen), Sobrerol, ein tertiärer tricyclischer Alkohol, Abienol $C_{17}H_{28}O$, der in der Kälte ein krystallisiertes Hydrat bildet, ferner *n*-Pentadecadienal und Laevopimarsäure neben anderen Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$.

252. Georg Jayme und Martin Sätre: Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure, I. Mittel.: Anwendung gepufferter Perjodsäure.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 14. November 1942.)

Das in den Zellwänden der meisten Pflanzen vorhandene Xylan spielt bei der Herstellung von Papier- und Kunstseidezellstoffen eine bedeutende Rolle. In ersteren ist ihre Anwesenheit als Bestandteil von Begleitstoffen der Cellulose, den Hemicellulosen¹⁾ oder Polyosen²⁾ zu einem gewissen Grade erwünscht³⁾. In letzteren legt man auf ihre Abwesenheit großen Wert. Bis vor kurzem beschränkte sich die technische Verwendung von Xylan auf die Gewinnung von Furfurol, das aus xylanreichen Pflanzenstoffen durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht⁴⁾. Sein Spaltprodukt, die Xylose, hat als solche bis jetzt keine große Anwendung finden können. Sie wird von Hefe nicht vergoren und ist deshalb bei der Alkoholgewinnung aus den

¹²⁾ III. Mittel.: B. **71**, 1094 [1938]. ¹³⁾ Dissertat. Leipzig 1936, S. 70 (D 15).

¹⁴⁾ II. Mittel., B. **69**, 2202 [1936].

¹⁵⁾ Es sei auf die Zahlenreihen in der Dissertat. K. Mucke, Leipzig 1937, S. 42, 43, verwiesen.

¹⁾ E. Schulze, B. **24**, 2277 [1891].

²⁾ H. Staudinger, Holz **2**, 321 [1939].

³⁾ G. Jayme u. E. Lochmüller, Holz **5**, 10 [1942].

⁴⁾ Vergl. A. v. Wacek, Angew. Chem. **54**, 453 [1941].