

UNIVERSITÄT IN RIGA

WISSENSCHAFTLICHE
ABHANDLUNGEN

NEUE FOLGE DER ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

KLASSE DER CHEMISCHEN FAKULTÄT

UNIVERSITĀTE RĪGĀ

ZINĀTNISKIE
RAKSTI

LATVIJAS UNIVERSITĀTES RAKSTU TURPINĀJUMS

KĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

BAND **1.** SĒJUMS

Nr. 2

J. MAIZĪTE

Über das Holzterpentinöl der Kiefer

RIGA
LATVJU GRĀMATA
1943

UDK 665

Мэ 286

РЛВ
144К

2

И. И. ТИХОНОВСКАЯ
БИБЛИОТЕКА
~~93-1751~~

Über das Holzterpentinöl der Kiefer.

J. Maizite.

Aus dem Laboratorium für Untersuchung der Arzneimittel der Universität Riga.

Bei der Verletzung der Koniferen fließt aus der Wunde ein Balsam aus, welches Terpentin genannt wird. Diese Bezeichnung gehörte ursprünglich dem Harze einer Anacardiaceae Pistacia Terebinthus, dessen Zusammensetzung übrigens dem Terpentin sehr ähnlich ist. Durch die Destillation mit Wasserdampf kann der flüchtige Teil aus dem Terpentin entfernt werden und heißt dann Terpentinöl. Im Rückstande bleibt das Kolophonium, welches seinen Namen von einer kleinasiatischen Stadt erhalten hat.

Das Terpentin und seine beiden Bestandteile haben eine verschiedenartige Anwendung in der Heilkunde und noch mehr in der Technik gefunden.

Das Kolophonium wird zur Herstellung von Lacken, ferner in der Papier-, Seifen-, Munitions- und Kabelindustrie angewandt. Aus dem Terpentinöle werden ebenfalls Lacke, sowie Firnisse, Ölfarben, Schuhcreme, Bonerwachs hergestellt. Der Hauptbestandteil des Terpentinöls (Pinen) hat eine Bedeutung als Ausgangsmaterial zur Bereitung des künstlichen Kampfers, Terpeneols, Terpinhydrats und einiger anderen Produkte.

Der steigende Verbrauch des Kolophoniums und des Terpentinöls hat die Anregung zur vermehrten Produktion des Terpentins in verschiedenen Ländern gegeben.

An erster Stelle stehen wohl die *Vereinigten Staaten von Amerika*, welche 67%, also etwa $\frac{2}{3}$ der Weltproduktion liefern. Es wird da besonders viel *Pinus palustris* Mill. (*Pinus australis* Mchx) geharzt, welcher ein rechtsdrehendes Terpentinöl gibt. Weiter folgt *Pinus heterophylla* (Ell.) Sudew. (*Pinus cubensis* Grisebach, *Pinus taeda* var. *heterophylla* Ell.), dessen Terpentinöl linksdrehend ist.

Weniger werden *Pinus echinata* Mill. (*Pinus mitis* Mchx) und *Pinus ponderosa* Dougl. geharzt. Das amerikanische Terpentinöl ist meist rechtsdrehend, es kommt aber vor, daß die Bäume bei der Terpentinsammlung nicht unterschieden werden und so kann das amerikanische Terpentinöl auch linksdrehend sein.

Die Produktion der Naval-Stores (also Teer, Pech, Terpentinöl und Kolophonium) ist in Nord-Amerika schon ziemlich alt. E. S. Oliver¹ berichtet, daß das erste Schiff, welches von England nach den Küsten Amerikas gesandt wurde, von der Königin Elisabeth eigenhändig geschriebene Anweisungen mit hatte, wie man Baumharze gewinnen kann.

Besonders aber wurde die Produktion um das Jahr 1763 von England, dem Hauptabnehmer dieser Produkte, gesteigert. So ist der Gesamtausfuhrwert von Naval-Stores von 144.000 \$ im Jahre 1770 auf 24.569.931 \$ im Jahre 1924 gestiegen. Der größte Teil dieser Zunahme ist auf Terpentinöl und Kolophonium zurückzuführen, denn die Ausfuhr von Holzteer und Pech betrug im Jahre 1924 nur 51.241 Barrels² gegen 91.189 im Jahre 1770.

Die Harzindustrie war früher hauptsächlich in den Staaten Virginia und Carolina konzentriert, jetzt aber mehr nach Süden an die Mündung des Mississippi verschoben. Besonders viel produzieren die Staaten Georgia, Florida und Alabama, weiter folgen Mississippi, Louisiana und Texas.

An zweiter Stelle dürfte *Frankreich* mit 22% der Weltproduktion des Terpentinöls stehen. Es wird hier hauptsächlich *Pinus pinaster* Sol. (*Pinus maritima* Poir.) planmäßig in den Departements de la Gironde, des Landes, Lot-et-Garonne und Charente-et-Dordogne kultiviert und geharzt. Zur wissenschaftlichen Förderung der Terpentininindustrie ist im benachbarten Bordeaux ein besonderes Institut du Pin bei der örtlichen Universität gegründet worden. Nach französischen Angaben wurden in Frankreich im Jahre 1937 etwa 20.000 t Terpentinöl, vor allem im Departement de Landes, gewonnen. Kleinere Quantitäten von Terpentin wurden in Provence von *Pinus halepensis* Mill., *Pinus maritima* Poir. und

¹ Chem. and met. Eng. 23 (1920), 238.

² 1 Barrel = 50 Gallonen = 190 l. = 165 kg.

Pinus silvestris L. gewonnen. Sehr wenig wird auch *Pinus Laricis* geharzt.

Das Terpentinöl von *Pinus maritima* ist bekanntlich linksdrehend.

Spanien deckt etwa 5% der Weltproduktion. Es wird hier hauptsächlich *Pinus maritima* Poir. geharzt. Weiter kommen noch in Betracht: *Pinus halepensis* Mill., *Pinus silvestris* L., *Pinus Laricis* und *Pinus Pinea* L. Um das Jahr 1930 soll Spanien in der Terpentinölgewinnung eine Zeitlang sogar Frankreich überflügelt haben. Vor dem Bürgerkriege hat die Produktion durchschnittlich 10.000 t Terpentinöl erreicht, in letzter Zeit soll dieselbe aber auf ein Drittel gesunken sein.

Recht beträchtliche Quantitäten von Terpentinöl werden in letzter Zeit in *Portugal* gewonnen. Im Jahre 1939 soll man 7700 t Terpentinöl ausgeführt haben. Das Öl wird hauptsächlich von *Pinus maritima* Poir., weniger von *Pinus Pinea* gewonnen.

Von den südeuropäischen Ländern kommen noch als Terpentinölproduzenten *Italien* und *Griechenland* in Betracht, wo von *Pinus halepensis* ein rechtsdrehendes Öl mit hohem Pinengehalt gewonnen wird.

Außer Nord-Amerika wird noch in verschiedenen außereuropäischen Ländern geharzt, wie z. B. in *Mexiko*, *Algerien*, *Japan*, auf *Sumatra*, den *Philippinen*, *Börneo*, in *Indien*. In dem zuletzt genannten Lande wird *Pinus longifolia* Roxb. geharzt, dessen Öl eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Terpentinöl von *Pinus silvestris* hat. Die Kiefer, *Pinus silvestris*, wächst in großen Mengen in den nordischen Ländern, besonders in Skandinavien und Rußland. Auch größere Flächen Deutschlands sind mit Kiefernwäldern bedeckt. Man hat dann auch während des ersten Weltkrieges angefangen in *Deutschland* die Kiefer zu harzen, aber nach dem Kriege ist die Terpentinproduktion infolge der ausländischen Konkurrenz fast ganz eingegangen. Es sind allerdings vor einigen Jahren die Versuche wieder erneuert worden, und diesmal scheint der Erfolg bedeutend besser zu sein.

In *Skandinavien* wird fast gar nicht geharzt. Man hat aber in *Rußland* seit dem Jahre 1925 gewisse Erfolge in der Terpentinegewinnung gehabt, während dieselbe früher nur auf das Wagagebiet

sich beschränkte, wo das sogenannte Schwefel Terpentinöl in verhältnismäßig kleinen Quantitäten gewonnen wurde (J. Maizite)³. Harzungsversuche wurden wohl in verschiedenen Gegenden Rußlands ausgeführt. Sie haben auch viele interessante Resultate ergeben, aber nicht zu einer Terpentinproduktion geführt. Diese ist nur in letzter Zeit in Sowjet-Rußland erreicht worden. Es bleibt aber abzuwarten, wie die ökonomischen Grundlagen sich in diesem Falle gestalten werden.

Sonst wird bekanntlich im ganzen Norden sehr viel Kienöl erzeugt, welches aber, je nach der Gewinnungsart, eine sehr verschiedene Qualität hat. Während die besten Ofenkienöle hell und mit hohem Pinengehalt sind, sind die Kesselkienöle manchmal fast ohne Pinengehalt. Von mittlerer Qualität sind die verschiedenen Retortenkienöle.

Der immer steigende Verbrauch von Terpentinöl und die meist geringe Qualität der Kienöle hat gezwungen, neue Wege in der Terpentinölgewinnung zu suchen, um so mehr, da auch das ziemlich gute Sulfaterpentinöl als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Sulfatzellstoffs nicht vermocht hat, die Nachfrage zu befriedigen.

Die Versuche, die trockene Destillation auszubauen, haben nicht die erwünschten Erfolge gehabt, bis man ganz neue Wege eingeschlagen hat. Als Ausgangsmaterial haben die in der Kienöledestillation angewandten Stubben und überhaupt Kienholz, welches in Amerika unter dem Namen „Light wood“ bekannt ist, gedient. Diese Bezeichnung verdankt ihre Herkunft nicht etwa der Leichtigkeit derselben, sondern der Anwendung des Kienholzes zur Bereitung von Fackeln.

Man hat zuerst versucht (1865), das Kienholz in Harzbädern zu erhitzen und dann Dampf einzublasen, doch war die Ausbeute nicht groß und hatte noch den Nachteil hoher Kosten und Feuergefahr. Dann hat man das Hullsche Verfahren (1864) angewandt, bei dem das zerkleinerte Holz in stehenden Retorten mit überhitztem Wasserdampf destilliert wurde. Dabei stellte sich aber

³ Подсочка хвойных в России и получаемые при этом продукты подсочки. Зап. Импер. Русск. техн. общ. 1914 № 8—10.

heraus, daß der heiße Dampf sofort einen Teil des Holzes verkohlte und dadurch teilweise eine trockene Destillation entstand. Bessere Erfolge hatte die Destillation mit nicht überhitztem Dampfe nach Leffler und Krug. Das mit Dampf bearbeitete Kienholz wurde nachher der trockenen Destillation unterworfen oder sonstwie weiter verarbeitet. Dabei blieb aber ein Teil des Öles im Holze und auch das wertvolle Kolophonium wurde nicht ganz ausgenutzt. So hat man dann angefangen, das bis zur Zündholzgröße zerkleinerte Kienholz nach der Wasserdampfdestillation mit Benzin oder Gasolin zu extrahieren. Nach der Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels können die zurückgebliebenen Anteile des Terpentinöls mit Wasserdampf entfernt werden, und so erhält man auch die höher-siedenden Anteile des Holzterpentinöls.

Das gesamte aus dem Holz erhaltene Öl kann, je nach den Handelsbedürfnissen, in verschiedene Fraktionen zerteilt werden.

Die wichtigsten sind folgende zwei Sorten des Holzterpentinöls:

1) Die niedrigsiedenden, aus Terpenen bestehenden Anteile, die als „Wood spirits of turpentine“ bezeichnet werden, werden aus dem Rohöl („Crud turps“) so herausfraktioniert, daß ihre Konstanten dem Balsamterpentinöle entsprechen. Siedetemperatur meist 150—157°, wobei unter 170° nicht weniger als 90% übergehen. $d_{15}^0=0,862$ bis 0,866.

2) Unter dem Namen des „Pine Oil“ versteht man die höher-rein sauerstoffhaltigen Anteile. Man unterscheidet zwei Qualitäten: das strohgelbe „Yellow pine Oil“ und das wasserhelle „Water-white Oil“.

Von dem gelben „Pine Oil“ soll bei der Destillation unter 185° nichts, von 190—220° mindestens 90%, bis 225° — 95% übergehen. $d_{15}^0=0,932$ bis 0,938.

Die wasserhelle Qualität unterscheidet sich von der gelben durch Farblosigkeit und etwas niedrigeres spez. Gewicht: 0,930 bis 0,933.

Es werden oft noch Mittelfraktionen zwischen diesen beiden Anteilen gesammelt, die zu verschiedenen Lösungszwecken Verwendung finden.

Die niedrigere Fraktion des Holzterpentinöls unterscheidet sich

fast gar nicht von dem Balsamterpentinöle und kann also dasselbe ersetzen, was nach den amerikanischen Bestimmungen auch erlaubt ist, nicht aber nach den deutschen, die als Terpentinöl nur Balsamterpentinöl anerkennen und unter Holzterpentinöl auch Kienöl verstehen, was philologisch ja ganz richtig ist, aber nicht nach der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften eines gut herausfraktionierten Holzterpentinöls, das von dem Balsamterpentinöle fast gar nicht zu unterscheiden ist und ebenfalls hauptsächlich aus α - und β -Pinenen besteht.

Eine ganz andere Zusammensetzung hat das „Pine Oil“. Dieses Öl besteht nach den Untersuchungen der Firma Schimmel & Co.⁴ hauptsächlich aus dem Terpeneol, welches übrigens schon früher von Teeple festgestellt wurde, d-l-Fenchylalkohol, l-Borneol, Methylchavikol, Campher und in den niedrigeren Fraktionen Cineol, γ -Terpinen, Dipenten, Limonen, Camphen, α - und β -Pinen. Außerdem haben noch O. Zeitschel und H. Schmidt⁵ Verbenon und Trans-Dihydro- α -Terpeneol im Pine Oil festgestellt.

Das Pine Oil wurde zuerst für Flotationszwecke benutzt, hat aber später eine sehr vielseitige Anwendung gefunden. Es wird viel in der Textilindustrie zur Reinigung und Färbung von Wolle, Baumwolle und Seide, ebenso der daraus verfertigten Stoffe verwandt. Es werden mit Pine Oil Seifen zu verschiedenen Zwecken bereitet. Diese Seifen haben nicht nur reinigende, sondern auch desinfizierende Eigenschaften und werden also nicht nur zum Waschen der Wäsche und verschiedener Gegenstände, sondern auch zu medizinischen Zwecken benutzt. Weiter wird das Pine Oil in der Lederbearbeitung, z. B. zur Entfettung und Bereitung einiger Patentledersorten angewandt und zum Polieren von Metall, Möbel und Kraftwagen benutzt. Ebenso werden die entfärbenden Eigenschaften dieses Öles ausgenutzt.

Weiter hat das Pine Oil in der Bekämpfung der Insekten und Pilze Anwendung gefunden. Es werden mit ihm verschiedene Bespritzungsmittel gegen Fliegen, Moskitos und andere Insekten be-

⁴ Ber. Schimmel & Co., 1910 April, 102.

⁵ Ber. der deutsch. Chem. Ges., 60 (1927), 1372.

reitet, welche auch viel in der Vieh- und Geflügelzucht Anwendung finden. Das Pine Oil beeinflusst nämlich beträchtlich die Oberflächenspannung der angewandten Flüssigkeiten und erhöht die insektentötenden Eigenschaften derselben. Darauf beruht auch die Anwendung dieses Öles als Bestandteil der Schutzmittel für Obstbäume, Weinpflanzen, Zitronenfrüchte und so weiter.

Die antiseptischen und heilenden Eigenschaften des Pine Oil werden zur Bereitung von Linimenten, Salben, Inhalationen und auch als Hausmittel bei kleineren Verletzungen der Haut, z. B. Einschnitten, Verbrennungen usw. ausgenutzt.

Schließlich werden aus dem Pine Oil einige pharmazeutische und kosmetische Produkte bereitet, z. B. Terpinhydrat, Terpeneol, Terpeneolazetat, Borneol, Campher, Fenchylalkohol, Anethol, Anisaldehyd usw. (H. Hunger)⁶.

Die Anwendung des Pine Oil, welches übrigens auch unter verschiedenen anderen Bezeichnungen im Handel erscheint, z. B. „Yarmor-Oil“, ist also eine sehr vielseitige. Sie hat sogar in Frankreich die Herstellung einiger künstlichen Produkte mit ähnlicher Zusammensetzung hervorgerufen⁷.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wurde im Jahre 1931/32 erzeugt:

Balsamterpentinöl	24341824 Gallonen
Holzterpentinöl	3141094 „
Kolophonium	1570885 Barrels
Kolophonium aus der Holzdestillation	333512 „

In den nächsten drei Jahren war die Erzeugung der verschiedenen Terpentinöle (in Gallonen) folgende:

⁶ Seifensiedler-Zeitung 67 (1940), 377.

⁷ G. Brus et Bonichon. Etude comparative de la Pine-Oil américaine et de l'Huile de pin française. Bul. de l'Institut du Pin 1935, I.

L. Desalbres. Sur l'huile de pin française. Ibidem 1935, 48.

J. Feytaud et P. de Lapparent. Sur l'utilisation des produits du pin comme insecticides et comme mouillants. Ibidem 1935, 105.

Über die Eigenschaften des amerikanischen Pine-Oil: O. A. Pickett et J. M. Schantz. Industrial and Engineering Chemistry 26 (1934), 709.

ter den europäischen Ländern steht, wie wir sahen, Frankreich mit etwa der Hälfte der europäischen Produktion an erster Stelle, dann folgen Spanien, Portugal, Griechenland, Deutschland und Rußland.

In Europa wird das Holzterpentinöl meist in den nordöstlichen Ländern gewonnen. In Schweden und Finnland wird meistens das Sulfatterpentinöl produziert. So wurde in Schweden im Jahre 1936 — 3685 t Terpentinöl gewonnen, davon 3300 t aus Sulfatzellulose; 1937 wurden 5690 t Terpentinöl, davon 5200 t aus Sulfatzellulose erzeugt.

In Finnland wurde im Jahre 1936 3500 t Terpentinöl, davon 2365 t Sulfatterpentinöl, 1937 — 3755 t Terpentinöl, davon 2600 t Sulfatterpentinöl und im Jahre 1938 — 4561 t Terpentinöl, davon 3590 t Sulfatterpentinöl produziert. Es steigt also die Herstellung des Holzterpentinöls auf Kosten des Sulfatöls und nicht des Kienöls.

In Deutschland ist, außer der uralten Kienölerzeugung, in letzter Zeit die während des ersten Weltkrieges angefangene, aber nachher fast eingegangene Harzung wieder mit Erfolg aufgenommen worden, wobei inzwischen einige interessante Versuche ausgeführt worden sind, um den Harzausfluß zu steigern, wie z. B. mit Einwirkung von Salzsäure. Es ist nicht die Aufgabe hier diese Versuche näher zu betrachten, das wird in einer anderen Abhandlung über das Harzterpentinöl der Kiefer geschehen. Es liegen aber auch einige Untersuchungen über das deutsche Holzterpentinöl vor. So berichtet die Firma Schimmel & Co.⁹ über ein im Jahre 1918 gewonnenes Kiefernstubbenöl, welches aus α - und β -Pinenen und Δ^3 -Caren bestand. Sauerstoffhaltige Anteile waren nur in geringer Menge vorhanden.

Über ein im Jahre 1922 gewonnenes Kiefernwurzelstockenöl von Solling berichten H. Wienhaus und H. Schmidt¹⁰. Sie haben außer den schon erwähnten Bestandteilen kleine Mengen Camphen gebunden. Weiter berichten F. W. Semmler und

⁹ Ber. Schimmel & Co., 1928, 100.

¹⁰ H. Schmidt. Dissertation, 1925.

H. V. Schiller¹¹ über ein mit Wasserdampf gewonnenes Kiefernwurzelöl. Es wurde in dem Öle α -Pinen, β -Pinen, d- Δ^3 -Caren, d- Δ^4 -Caren und α -Terpinen gefunden.

G. Austerweil¹² hat aus den Wurzelstöcken der Kiefer $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}\%$, der Schwarzföhre $1\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}\%$ Holzterpentinöl gewonnen.

Wie weit die Gewinnung des Holzterpentinöls in Deutschland eben entwickelt ist, ist mir nicht näher bekannt, ist auch nicht die Aufgabe dieser Abhandlung, jedenfalls wird das Holzterpentinöl schon seit längerer Zeit gewonnen, wie das aus einem Artikel von Link¹³ zu ersehen ist. Die Produktion dürfte in letzter Zeit wohl gesteigert worden sein, besonders was Dampf- und Sulfatterpentinöl anbetrifft¹⁴.

In Rußland wird seit uralten Zeiten die trockene Destillation betrieben und es werden dabei beträchtliche Mengen Kienöl verschiedener Qualität gewonnen. Die Harzung wurde um das Jahr 1780 (J. Maizite)^{14a} in der Umgebung von Welsk und Schenkursk in dem Gebiete des Flusses Waga (Gouv. Wologda und Archangelsk) begonnen und ist seinerzeit den Engländern zu verdanken, die damals Schwierigkeiten in der Beziehung des amerikanischen Terpentinöls hatten. Es wird allerdings behauptet, daß die Harzung

¹¹ Ber. der deutschen Chem. Ges. 60 (1927), 1591.

¹² Chem. Zeitung, 41 (1918), 233. G. Austerweil und J. Roth. Gewinnung und Verarbeitung von Harz und Harzprodukten, 1917.

¹³ Chemiker Zeitung 45 (1921), 820.

¹⁴ E. Besemfelder. Die Harzquellen Deutschlands. Chemiker Zeitung 40 (1916), 997.

Ibidem 41 (1917), 258.

Schwalbe. Die Harzquellen Deutschlands. Chemiker Zeitung 41 (1917). 255.

C. Becher. Deutsches Harz und deutsches Terpentinöl. Chemiker Zeitung 59 (1935), 527.

E. Asser. Zusammenhänge und Entwicklung der Deutschharz-Frage. Farben-Zeitung 1937, 660.

H. Loycke. Die entscheidende Bedeutung der Kiefernlebensharzung bei der Eigenversorgung der deutschen Wirtschaft mit Harzen. Chemiker Zeitung 63 (1939), 265.

^{14a} Archiv der Pharmazie 261 (1923), 207.

schon früher in dieser Gegend bekannt gewesen sei und die Bevölkerung dieses Gewerbe von den Finnländern gelernt haben solle. Die Harzung in dieser Gegend hat aber nicht lange gedauert, wohl wegen der amerikanischen Konkurrenz, man hat aber inzwischen das Kienholz vorzubereiten gelernt, welches dann weiter zum Teer und Kienöl verarbeitet werden kann. Immerhin wurden auch gewisse Quantitäten des so genannten Schwefelterpentinöls gewonnen, welches seinerzeit von mir untersucht worden ist^{14b}.

Der ziemlich große Verbrauch des importierten Terpentinöls hat die Anregung zu Harzungsversuchen in verschiedenen Gegenden des damaligen Rußlands gegeben, deren Resultate von mir in der zitierten Arbeit^{14b} angeführt sind. Daraus folgt, daß das Terpentinöl der Kiefer das amerikanische Produkt ersetzen kann. Auch stellte sich heraus, daß die Ausbeuten im südlichen Teile Rußlands rentabel sind, im nördlichen mußte man aber wegen der Kürze des Sommers auch andere Umstände in Betracht ziehen, wie z. B. die Arbeitslöhne, Transportmöglichkeiten, nicht zuletzt auch die Möglichkeit der weiteren Ausnutzung des schon geharzten Kienholzes. Der erste Weltkrieg unterbrach diese Versuche. In der Zeit des Bürgerkrieges waren die Verhältnisse nicht gerade günstig für diesen Zweck. Immerhin wurden von Prof. Jachontow und mir in der Umgebung von Woronesch einige Harzungsversuche angestellt, die recht günstige Resultate ergaben.

In Sowjet-Rußland hat man vom Jahre 1926 angefangen Harzungen in größerem Maßstabe auszuführen, was meist auf dem Gebiete Groß-Rußlands, weniger in Weißruhenien und in der Ukraine geschieht. Nach Krestinski hat man im Jahre 1933 51.124 t Terpentin gewonnen, davon sind 15.995 t durch Kooperative Unternehmungen, das übrige unter der Leitung der Regierungsorganisationen erzeugt worden.

Wie man sieht, haben die recht umfangreichen Harzungsversuche in Rußland zu gewissen Resultaten geführt, doch war die Produktion bis vor kurzem meist auf das Kienöl beschränkt und es wurden auch weiter größere Quantitäten des Balsamöls eingeführt. Da aber Kiefernstubben und Kienholz reichlich vorhanden waren,

^{14b} Записки Императ. Русск. технич. общ. 1914 №№ 8—10.

so ist es kein Wunder, daß hier die Idee einer zweckmäßigeren Bearbeitung derselben in der Art und Weise wie in Amerika entstand.

Ein solches Verfahren hat E. Ljubarski¹⁵ bereits vor dem ersten Weltkriege ausgearbeitet (Pat. Nr. 14.343). Es besteht darin, daß das zerkleinerte Kienholz mit Soda oder Natriumhydroxyd versetzt und darauf mit Wasserdampf destilliert wird. Dabei erhält man ein dem amerikanischen Holzterpentinöle ähnliches Produkt. Es verbleibt im Dampfkessel Natronseife, die von den Holzteilen abgetrennt, in einem besonderen Kessel eingedampft und nachher der trockenen Destillation unterworfen werden kann. Aus dem Rückstande kann man dann die ursprüngliche Neutralisationssubstanz regenerieren. Das Rohterpentinöl kann weiter verschieden verarbeitet werden.

Es können folgende Fraktionen enthalten werden: 1) 155° bis 163° — 69,5%, 2) 163° bis 175° — 6%, 3) 175° bis 210° — 8,0%, 4) 210° und höher — 14%.

Die erste Fraktion würde gewissermaßen dem französischen Terpentinöl gleichen und hieß Pinen, die zweite wurde Sylvestren und die letzte „Mentenol“ genannt. Wollte man ein Produkt erhalten, welches dem „Schwefel-terpentinöle“ ähnlich ist, so nahm man die bis 175° oder 180° siedenden Anteile.

Aus einem Kubikfaden Stubbenholz, was 240—280 Pud^{15a} gleichen würde, erhielt man im Fabrikbetriebe bis 10 Pud Rohterpentinöl. Aus einem Kubikfaden etwa 40 Jahre alten Stubbenholzes bei Tscheboksari wurden $8\frac{2}{5}$ Pud Rohterpentinöl und daraus von der Fraktion bis 163° — 6,03 Pud, der Mittelfraktion 163°—210° — 1,21 Pud und ebensoviel des Mentenols gewonnen.

Nach diesem Verfahren wurde schon vor dem ersten Weltkriege Terpentinöl erzeugt. Es lagen mir zwei Muster des Rohöls und einzelne Fraktionen vor: das eine aus Tscheboksari (Gouv. Kasan), und das andere aus dem Gouv. Perm.

Das Rohöl aus Perm hatte $d_{21}^0=0,862$, $\alpha_D = +18^\circ 32'$.

Bei der Destillation gingen 76,5% bis 185° über.

¹⁵ E. И. Любарский. Новый способ химической обработки осмол. Казань, 1909.

^{15a} 1 Pud = 16,38 kg.

Bei der weiteren Destillation über Natrium wurde dieser Teil folgendermaßen zerlegt:

Fraktionen	α_D	%
150—158°	+24° 11'	4,5
158—160°	+24° 0'	11,5
160—165°	+20° 30'	40,5
165—170°	+14° 10'	13,5
170—180°	+ 0° 37'	6,5

Bei der Destillation des Mentenols wurden folgende Fraktionen erhalten: 160° bis 195° — 17,0 g; 195° bis 205° — 22,0 g; 205° bis 210° — 17,0 g; 210° bis 213° — 43,0 g; 213° bis 216° — 55 g; 216° bis 220° — 25 g; 220° bis 230° — 26 g; 230° bis 250° — 18 g; 250° und höher — 36 g. Im ganzen 259 g.

Im Vakuum unter 15—16 mm Druck wurden aus dem Mentenol folgende Fraktionen erhalten:

Fraktionen	α_D 0,5 dem Rohr	Quantität g
75—95°	—	2,5
95—99°	+ 7° 16'	13
99—102°	+ 8° 37'	15
102—104°	+10° 8'	15
104—106°	+11° 29'	27
106—111°	+12° 54'	13
111—118°	+13° 42'	11
118—130°	+11° 40'	6
130—200°	+ 0° 49'	8

Zur weiteren Untersuchung wurde dieses Mentenol mit dem Rückstände von der Destillation des Permschen Holzrohtherpentinöls gemischt und 295 g der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 190 g eines etwas gelb gefärbten Öles gewonnen. $d_{18}^0=0,937$, $\alpha_D=+16^\circ 25'$, E. Z.=18,9, E. Z. nach der Azetylierung 135,0.

Aus einem kleinen Teil dieser Flüssigkeit wurde ein Semikarbazon mit Schmp. 237—239° gewonnen, was dem Schmelzpunkte des Camphersemikarbazons sehr nahe steht. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde daraus Campher mit Schmp. 174—176° regeneriert.

Weiter wurden 2 g des Öles mit verdünnter Schwefelsäure nach *Tiemann* und *Schmidt* bearbeitet. Es wurde dabei eine kristallinische Substanz gewonnen, welche aus Essigester umkristallisiert bei 110° bis 116° schmolz und nach dem Erkalten den Schmp. 102° zeigte, was auf die Anwesenheit des *Terpineols* im Öle hinweist. Es enthält aber bedeutend weniger davon als das amerikanische Pine Oil.

Der Rückstand des Öles wurde darauf unter 22 mm Druck fraktioniert und dabei gewonnen:

Fractionen	d_{18°	$\alpha_{D20^\circ}^{0,5 \text{ dem Rohr}}$
55—88°	0,919	+ 6° 7'
88—92°	0,925	+ 7° 0'
92—95°	0,936	+ 8° 32'
95—100°	0,939	+ 9° 32'
100—105°	0,939	+ 10° 31'
105—125°	0,940	+ 9° 13'
Rückstand	0,942	+ 0° 20'

Die Fraktion 92—95° wurde mit Phtalsäureanhydrid erwärmt, um eine Phtalestersäure des Fenchylalkohols zu erhalten, doch verlief der Versuch resultatlos.

Weiter wurde ein Teil der Fraktion 100—105° mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung nach *Blumann* und *Zeitschel* bearbeitet. Nach der Verseifung des gewonnenen Esters wurde 1 g einer Flüssigkeit mit Borneolgeruch erhalten. Da sich daraus keine Kristalle sich ausschieden, so wurde die Flüssigkeit mit Chromsäure oxydiert und das Oxydationsprodukt mit Semikarbazidhydrochlorid behandelt, worauf ein Semikarbazon mit Schmp. 239° erhalten wurde, was dem Camphersemikarbazon gleicht und also auf das Vorhandensein des *Borneols* im Öle hinweist.

Es wurde also in dem Permschen Holzterpentinöle außer *Pinen* und *Caren* noch *Campher*, *Terpineol* und *Borneol* gefunden.

Auf dem Territorium von Lettland sind schon am Anfange dieses Jahrhunderts Harzungsversuche unternommen worden, wie z. B. von *Mitzkewitsch*¹⁶ in Baldohn und von *J. Maizite*¹⁷ bei Wen-

¹⁶ Лѣсной журналъ 1905 II, 1560.

¹⁷ Зап. Импер. Русск. технич. общ. 1914, 159.

den. Während der Okkupationszeit im ersten Weltkriege ist die Harzgewinnung schon im größeren Maßstabe unternommen worden. Dieselbe ist in den ersten Jahren des Bestehens des Freistaates Lettland fortgesetzt worden, und auf dem Markte war ein lettländisches Terpentinöl zu erhalten. Dasselbe ist in unserem Laboratorium von Mag. pharm. M. Dumija untersucht worden, worüber besonders berichtet wird.

Die Harzungen der ersten Zeit waren aber zeitweilig, wohl aus ökonomischen Gründen, eingegangen, und so kam ich auf den Gedanken, in Lettland Versuche von Holzterpentinölgewinnung aus Kiefernkieholz zu unternehmen, die recht günstige Resultate ergeben haben. Andererseits ist inzwischen auch im Handel lettländisches Holzterpentinöl von zwei Fabriken erschienen, welches ebenfalls von uns untersucht worden ist.

Inzwischen hat man auch in Rußland in dieser Richtung gearbeitet, und es soll über diese Versuche zuerst referiert werden.

Krestinski und Solodki¹⁸ haben aus den Gouv. Archangelsk 10—15 Jahre alte Stubben erhalten und daraus mit und ohne Sodazusatz Holzterpentinöl gewonnen. Das „alkalische“ Holzterpentinöl hatte $d_{20} = 0,864$, $\alpha_D = +17^\circ$ und bestand aus d- α -Pinen 43%, d- Δ^3 -Caren 38,5%, Terpinolen 6,5%, Terpenalkohole 7%, Cadinen 3,5% und Rückstand 1,5%.

„Dampfterpentinöl“ (ohne Sodazusatz) hatte $d_{20} = 0,871$, $\alpha_D = +21^\circ$ und bestand aus d- α -Pinen 42,5%, d- Δ^3 -Caren 32,5%, Terpinolen 4%, Terpenalkohole 14%, Cadinen 3%, Rückstand 4%.

Ein anderes Mal destillierten W. Krestinski, A. Liwerovski und W. MalMBERG¹⁹ ebenso mit und ohne Sodazusatz ein weniger gelagertes Kienholz aus Nischnij-Nowgorod (Gorkij). Ausbeute — 2,97%.

Das Alkaliterpentinöl hatte in diesem Falle: $d_{20} = 0,8660$, $\alpha_D = +13,64^\circ$, $n_D^{20} = 1,47163$.

Bestandteile: d- α -Pinen 67%, 1- Δ^1 -Caren 20%, Sesquiterpen und Rückstand 10%.

¹⁸ Журн. прикладн. химии. 2 (1929), 387.

¹⁹ Журн. прикладн. химии. 3 (1933), 508.

Dampfterpentinöl (also ohne Sodazusatz) hatte $d_{20}^0=0,860$, $\alpha_D=+12,6^\circ$. Bestandteile: d- α -Pinen 68%, 1- Δ^3 -Caren 19%, Terpenalkohole 3%, Sesquiterpene und Rückstand 10%.

Man sieht, daß in diesen Mustern mehr Caren und Terpenalkohole und weniger Pinen ist als im Harzterpentinöle, was ja leicht verständlich ist.

Es ist inzwischen von einer Fabrik „Wachtan“ bei Nischnij-Nowgorod Holzterpentinölgewinnung in größerem Maßstabe unternommen worden. Es wird dabei das Kienholz zuerst mit Dampf destilliert und ein Rohholzterpentinöl gewonnen. Dasselbe besteht aus d- α -Pinen 60–70%, Δ^3 -Caren 15–20%, Terpenalkoholen und Sesquiterpenen 7,4%; Rückstand nicht weiter untersucht. Dieses Öl wird nun mit Alkalien bearbeitet und mit Wasserdampf destilliert, wobei die ersten Fraktionen besonders aufgefangen werden und als Balsamterpentinölersatz gelten. Die höheren Anteile bestehen aus Caren 9%, „Menthol“ 40%, Alkohole mit größerem Drehungsvermögen 25%, Rückstand 20%. Das mit Dampf behandelte Kienholz wird darauf mit Benzin extrahiert und nach der Entfernung des Lösungsmittels mit Dampf behandelt. Das Destillationsprodukt heißt „Kolophoniumöl“ und besteht aus α -Pinen circa 26%, Caren 12%, „Menthol“ und anderen Terpenalkoholen mit höherem Drehungsvermögen 42%, Rückstand 20%.

Mit der Erforschung der alkoholischen Anteile haben sich B. Arbusow²⁰, aber besonders W. Krestinski und F. Solodski²¹ beschäftigt. Die letztgenannten haben in den ersten Anteilen der Alkoholfraktionen außer 1,5% Campher noch tertiäre Alkohole gefunden, die teilweise ungesättigt $C_{10}H_{17}OH$, teilweise gesättigt $C_{10}H_{17}OH$ und $C_{10}H_{19}OH$ sind. Von den ungesättigten soll hauptsächlich Terpinenol-4 und Phellandrenhydrat, von den gesättigten Paramenthanol-4 und ein bicyklischer, tertiärer Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, welcher vielleicht zu der Carengruppe gehören kann, enthalten sein. Die höher siedenden Anteile der Alkoholfraktionen sollen aus etwa 20% gesättigter Alkohole, darunter Borneol, und

²⁰ Ibidem. 2 (1929), 585.

²¹ Ibidem. 3 (1930), 691; 6 (1933), 508.

circa 80% ungesättigter Alkohole bestehen, die wahrscheinlich zu Sylvepeneolen gehören.

Recht umfangreiche Versuche haben E. Titow, A. Preobraschenski und W. Panow²² unternommen. Sie haben das Rohterpentinöl einer Fabrik bei dem Bahnhofe Plesezka (Gouv. Archangelsk) untersucht. Das Terpentinöl wird dort mit einem Zusatz von 1,2% Natriumhydroxyd gewonnen. Die Autoren meinen, daß ein circa 5% Sodazusatz wohl besser sei, obwohl dabei die Flüssigkeit schäumt, was bei dem Natriumhydroxydzusatz nicht der Fall ist.

Das Kienholz von der Fabrik Plesezka enthielt 19,2% Harzsäuren und 1,53% Terpentinöl.

Das Rohholzterpentinöl dieser Fabrik hatte: $d_{13} = 0,8788$, $\alpha_D = +15^\circ 30'$, $n_D^{18} = 1,4722$, $C_{10}H_{17}OH$ nach Zerevitinow — 12,96%.

Das Pine Oil dieses Terpentinöls hatte: $d_{13}^0 = 0,9259$, $\alpha_D = +12^\circ 20'$, $C_{10}H_{17}OH$ nach Zerevitinov — 41,08% .

Gleichzeitig führen die Autoren Daten über ein Dampfterpentinöl aus dem Uralgebiete an. Beide Öle waren aus einem 10—15 Jahre alten Kienholze gewonnen.

Terpentinöl	α -Pinen	Δ^3 -Caren	Terpinolen	Alkohole	Rückstand
Alkalisches aus Plesezka	42,8—52,4	28,6—38,1	2,3	13,6	3,2
Dampfterpentinöl aus dem Uralgebiet	42,8—52,4	33,3—42,8	2,6	9,6	2,1

Es ist also kein allzu großer Unterschied in der Quantität der Alkoholfraktionen beider Holzterpentinöle zu verzeichnen.

Mit dem Kienholz aus dem Uralgebiet wurden einige Destillationsversuche angestellt. Die Daten dieser Versuche sind aus der Tabelle ersichtlich.

Terpentinöl	Destillationszeit in Stunden	Ausbeute %	d_{17}^0	α_D	n_D	Alkohole %
Dampfterpentinöl .	4	3,65	0,8751	+20,75 ⁰	1,4718	9,92
Dampfterpentinöl .	11	3,84	0,8738	+22,11 ⁰	1,4700	11,91
Alkalisches Terpentinöl	11	4,38	0,8766	+22,52 ⁰	1,4700	12,18

²² Ibidem. 5 (1932), 958.

Es ist also eine größere Ausbeute des Öles nach dem alkalischen Verfahren zu verzeichnen. Auch gibt eine längere Destillation mehr Terpentinöl.

Die Autoren meinen zum Schluß, daß das Verfahren der Extrahierung von harzigen Substanzen aus den Holzfasernstoffen mittels Alkalien darin bestehen soll, daß einige Komponenten des Terpentinöls Lösungen mit Kolophoniumsseifenlösungen liefern, welche die Harzsäuren aus den Harzgängen des Holzfasernstoffes intensiv auflösen, worauf dann der Prozeß ihrer Verseifung erfolgt.

Experimenteller Teil.

Holzterpentinöl aus dem Stammkienholz der Kiefer.

Da die einheimische Harzindustrie, wie wir gesehen haben, nur vom kurzen Dauer war, so habe ich im Jahre 1928 Versuche zur Herstellung des Holzterpentinöls unternommen, weil das Ausgangsmaterial — Kiefernstubben bei uns in reichlicher Menge vorhanden sind. Dieselben werden entweder zu Beheizung oder zur Kienölproduktion verschiedener Qualität benutzt. Über das Holzterpentinöl aus der Kiefer war damals aber überhaupt wenig bekannt. Da Stubben in Riga nicht zu haben waren, so wurde zuerst Stammkienholz von 1 Arschin Länge besorgt, wie es zu Beheizung benutzt wurde, 90- bis 95mal zersägt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Jedes Mal wurden 12 bis 30 kg zerkleinerte Kienhölzer 4 Stunden lang destilliert.

Die Ausbeuten waren nicht immer gleich. Es wurden erhalten: 2,2%, 2,3%, 3,0%, 3,2% und 3,6% bei je einer Destillation, 2,6% bei zwei Destillationen, 2,5% und 2,7% bei je drei Destillationen und 2,4% bei vier Destillationen.

Im ganzen wurden 431,4 kg Kienholz destilliert und dabei 11,42 kg Holzterpentinöl gewonnen, was 2,6% Ausbeute im Durchschnitt gleichen würde.

Um die im Destillationswasser gelöste Menge des Öles festzustellen, wurde einmal die wässrige Destillationsflüssigkeit (54,415 g) eingeeengt und dabei 15 cm³ des gelösten Öles gewonnen. Zur Destillation war in diesem Falle 27,7 kg Kienholz genommen und dabei 662,0 g, also 2,4% Holzterpentinöl gewonnen worden.

Das Holzterpentinöl war etwas gelblich gefärbt, mit neutraler Reaktion und dem charakteristischen Terpentinölgeruche. $\alpha_D^{20} = +10^\circ 58'$.

Das Rohöl wurde nochmals einer Wasserdampfdestillation unterworfen und mit Kaliumkarbonat getrocknet.

Die physikalischen Eigenschaften des Öles waren danach folgende: $d_{20} = 0,865$; $\alpha_D^{20} = +11^\circ 8'$; $[\alpha]_D^{20} \cong +12,86^\circ$; $n_D^{20} = 1,4725$.

Nach zweimaliger Destillation mit Dephlegmator unter 760 mm Druck wurden von 3500 g Öl folgende Fraktionen gewonnen. Zum Vergleiche sind in der Tabelle nebenbei entsprechende Daten über das hiesige Harzterpentinöl angegeben.

Tabelle Nr. 1.

Fraktionen	α_D		Menge %	
	Terpentinöl		Terpentinöl	
	aus Harz	aus Holz	aus Harz	aus Holz
Bis 154°	+ 18° 46'	+ 13°	0,4	0,2
154—160°	+ 22° 30'	+ 14° 48'	5,9	7,2
160—162°	+ 20° 50'	+ 13° 47'	25,7	14,9
162—165°	+ 18° 25'	+ 11° 29'	27,4	26,0
165—170°	+ 13° 44'	+ 10° 12'	27,3	26,0
170—175°	+ 8° 30'	+ 8° 41'	} 8,9	9,6
175—180°		+ 7° 13'		3,2
Rückstand	+ 2° 0'	+ 13° 5'	4,5	12,4

Es destillierten also bis 165°:

- 1) Harzterpentinöl . . . 59,4%
- 2) Holzterpentinöl . . . 48,3%

165° bis 180°:

- 1) Harzterpentinöl . . . 36,2%
- 2) Holzterpentinöl . . . 38,8%

180° und höher:

- 1) Harzterpentinöl . . . 4,5%
- 2) Holzterpentinöl . . . 12,4%

Während die mittlere, hauptsächlich Carenfraktion, bei den beiden Terpentinenölen beinahe gleich ist, ist der Pinenanteil bei dem Harzterpentinöle größer, dafür aber die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls bedeutend größer sind.

Die bis 180° siedenden Fraktionen wurden über Natrium destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 2.

Fraktionen	$d_{20^{\circ}}$	α_D	$n_{D20^{\circ}}$	Menge g	Menge %
Bis 155°	0,864	+ 14° 55'	1,46489	10,0	0,2
155—158°	0,860	+ 15° 10'	1,46767	173,0	4,6
158—160°	0,860	+ 14° 24'	1,46807	543,0	15,5
160—162°	0,860	+ 13° 23'	1,46895	418,0	11,9
162—165°	0,861	+ 12° 33'	1,47053	745,0	21,2
165—170°	0,862	+ 10° 6'	1,47210	710,0	20,2
170—175°	0,863	+ 6° 38'	1,47446	205,0	5,8
175—180°	0,866	+ 4° 19'	1,47759	20,0	0,5

Azeton.

Die erste bis zu 155° siedende Fraktion hatte eine etwas kleinere Drehung, als die nächste, die Pinen enthalten sollte. Das spezifische Gewicht dieser Fraktion war aber größer, als das der Pinenfraktion. Es ist mir bis jetzt immer gelungen, aus den niedrigen Anteilen des Kiefernterpentinöls Azeton zu isolieren, und so wurde die bis 155° siedende Fraktion mit Wasser geschüttelt, worin ja das Azeton löslich ist. In der wässrigen Flüssigkeit wurde darauf Azeton mit folgenden Reaktionen festgestellt:

1) Einem Teile der wässrigen Flüssigkeit wurde zuerst Natronlauge und darauf Nitroprussidnatriumlösung zugesetzt, worauf die Flüssigkeit sich rotbraun färbte; beim Ansäuern mit Essigsäure ging die Farbe der Lösung in purpurrot über.

2) Beim Versetzen der mit Kalilauge alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Jodlösung und Erwärmen schieden sich amorphe Jodoformniederschläge aus.

α -Pinen.

50 g der Fraktion 155° bis 156°, also mit dem Sdp. des α -Pinen, wurden unter guter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoffe gesättigt. Dabei schieden sich weiße Niederschläge aus, die von dem flüssigen Teile abgesaugt und aus heißem Methylalkohol umkristallisiert wurden. Es wurden 15 g des Pinenmonochlorhydrats gewonnen. Schmp. 128—129°. $[\alpha]_D^{20} = +16,13^\circ$ in 10% Spirituslösung.

 β -Pinen.

In den 160° bis 170° siedenden Anteilen wurde β -Pinen gesucht, was meistens durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geschieht, wobei die Oxydationsprodukte des β -Pinen, besonders die Nopinsäure, identifiziert werden können.

Zuerst wurde die Methode nach Wallach²³ versucht. Dazu wurden 50 g der Fraktion 162° bis 165° (Sdp. des β -Pinen 162° bis 164°) mit 116 g Kaliumpermanganat und 25 g Natriumhydroxyd, in 1500 g Wasser gelöst, versetzt und bis zur Entfärbung geschüttelt. Darauf wurde das Öl mit Wasserdampf abdestilliert, die zurückgebliebene Flüssigkeit filtriert und unter Einleitung von Kohlensäure eingedampft. Es fiel dabei doch das schwerlösliche Natriumsalz der Nopinsäure nicht aus. Das abdestillierte Öl (30 g) hatte $n_D = +11^\circ 52'$; $d_{20}^0 = 0,859$. Dem Öle wurden die niedrigen Anteile bis 170° abdestilliert und der Rückstand (2 g) mit Semikarbazidhydrochlorid behandelt, doch wurde dabei kein Nopinonsemirkarbazon erhalten.

Weiter wurde noch die Oxydationsmethode nach Gildemeister und Köhler²⁴ versucht. Dieselbe unterscheidet sich von der Wallachschen dadurch, daß die Oxydation durch Zusetzen von Eisstückchen unter beständiger Kühlung geschieht, doch wurden auch diesmal keine Kristalle des nopinsäuren Natriums erhalten. Das Destillat hatte: $n_D = +11^\circ 51'$, $d_{15}^0 = 0,863$.

Schließlich wurde noch die Oxydationsmethode nach Georges Brus²⁵ angewandt. Dieselbe wird ohne Alkalizusatz aus-

²³ Liebigs Annalen 356 (1907), 1928.

²⁴ Wallachs Festschrift 1909, 414.

²⁵ Compt. rend. 179 (1924), 501.

geführt. Es wurden 100 g der entsprechenden Terpentingölfraktion mit 500 g Wasser emulgiert und diese Mischung einer Lösung von 233 g Kaliumpermanganat in 2,5 Liter Wasser unter beständigem Schütteln und Einleitung von Kohlensäure allmählich zugesetzt. Die Oxydation verlief sehr langsam. Die Niederschläge wurden abfiltriert und die Flüssigkeit im Vakuum unter Einleitung von Kohlensäure eingedampft. Darauf wurde der Rückstand mit Äther extrahiert, um das entstandene Glykol zu isolieren, doch ohne Erfolg. Darauf wurde der Rückstand weiter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther extrahiert. Die Versuche, aus dem Ätherrückstande Natriumsalz der Nopinsäure mit Natriumhydroxyd zu isolieren, verliefen aber erfolglos.

Es ist also kein β -Pinen festgestellt worden.

Sylvestren, Caren.

50 g der Fraktion 170° bis 175° wurden mit gleichem Teile Äther versetzt und unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach einigen Tagen wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Tabelle Nr. 3.

Fraktionen	Druck mm	α_D	d_{20°	Menge g
Bis 135°	67	+ 6° 30'	—	13
135—141°	67	+ 8° 25'	—	10
141—143°	63	+ 8° 29'	1,065	38
143—147°	63	braun	—	6

Die einzelnen Fraktionen wurden mit Eissalzmischung abgekühlt, wobei aus der Fraktion bis 135° sich nichts ausschied. Am meisten wurden Kristalle aus der Fraktion 141° bis 143°, im ganzen 5,5 g erhalten. Diese Kristalle wurden abgesaugt. Sie schmolzen bei 57° bis 59°. Durch die Kristallisation aus dem Alkohol konnte das Sylvestrendichlorhydrat mit Schmp. 71° bis 73° erhalten werden. $\alpha_D^{20^\circ} = +24,6^\circ$ in 5% alkoholischen Lösung.

Nach der Abscheidung des Sylvestrendichlorhydrats konnten aus der alkoholischen Lösung noch Kristalle mit Schmp. 33° bis

35° isoliert werden, die ein Gemisch der Dipenten- und Sylvestrendichlorhydrate sein dürften.

Aus der Fraktion 135° bis 141° schieden sich wenige Kristalle aus, die aber ohne Umkristallisation bei 72° schmolzen, also Sylvestrendichlorhydrat darstellten.

Die Kristalle aus der Fraktion 143° bis 147° hatten Schmp. 31°.

Es ist nun schon vor längerer Zeit von Robinson²⁶ die Vermutung ausgesprochen worden, daß für das Sylvestrendichlorhydrat nicht Sylvestren, sondern ein anderes Terpen Ausgangsmaterial sein könnte. Im Jahre 1920 trat Simonsen²⁷ schon mit der bestimmten Behauptung auf, daß in dem Terpentinöle von *Pinus longifolia* ein Terpen vorkomme, welches das Sylvestrendichlorhydrat ergibt und durch ein Nitrosat charakterisiert werden kann. Er nennt dieses Terpen $d-\Delta^3$ -Caren. Bald darauf²⁸ stellte er in dem Öle von *Andropogon Iwarancusa* einen anderen Kohlenwasserstoff fest, den er $d-\Delta^4$ -Caren nennt. Auch dieses Terpen gibt mit Chlorwasserstoff ein Gemisch von Sylvestren- und Dipentendichlorhydrat und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wasserfreiem Azeton eine Ketosäure, die mit einem Semikarbazon mit Schmp. 182° bis 183° identifiziert werden kann.

Weiter haben Simonsen und Rao²⁹ in dem schwedischen Kiefernadelöle ebenfalls $d-\Delta^3$ -Caren festgestellt, was ich auch für unser Kiefernadelöl, welches ja von demselben Baume stammt, bestätigen kann³⁰.

Später haben Semmler und Schiller³¹ beide Carene in dem deutschen Holzterpentinöle konstatiert, und so lag es nahe, dieselben auch in unserem Holzterpentinöle zu suchen, um so mehr, da Aschan³² behauptet, daß sein, aus dem finnischen Terpentinöle isoliertes Isodipren mit dem Δ^3 -Caren identisch sei, ebenso wie das Pinonen mit Δ^4 -Caren. Nach Simonsen siedet Δ^3 -Caren bei

²⁶ Proc. of the Chem. Soc. London 27 (1911), 24.

²⁷ Journ. of the Chem. Soc. London 117 (1920), 570.

²⁸ Journ. of the Chem. Soc. London 119 (1921), 1644; 121 (1922), 2292.

²⁹ Journ. of the Chem. Soc. London 127 (1925), 2494.

³⁰ L. U. raksti. Kīm. fak. ser. II, 13, 403.

³¹ Ber. der deutsch. Chem. Ges. 60 (1927), 1606.

³² Liebigs Annalen 461 (1928), 1.

168—169° (705 mm). Das Isodipren von Aschan hat Sdp. 167° bis 170°. Der Siedepunkt des Sylvestrens wird mit 172° bis 180° angegeben.

Es wurden also 5 g der Fraktion 165° bis 170° mit 2 cm³ Eisessig und 4 g Amylnitrit versetzt und diesem Gemische unter starker Kühlung mit Eissalzmischung und unter fortwährendem Schütteln 3,5 g Salpetersäure ($d=1,395$) zugesetzt. Nach etwa 1 Stunde wurde der Mischung absoluter Alkohol zugesetzt, wobei sich kleine prismatische Kristalle ausschieden, die am nächsten Tage abfiltriert wurden. Zur Reinigung wurden die Kristalle im Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Nach dem Trocknen war der Schmp. 138° unter Zersetzung.

Dieselbe Bestimmung wurde mit den Fraktionen 162° bis 165° und 170° bis 175° wiederholt. Es wurde in beiden Fällen ein Nitrosat mit Schmp. 138° erhalten. Besonders viel Kristalle konnten aus der Fraktion 170° bis 175° erhalten werden. Das Nitrosat des Δ^3 -Caren hat Schmp. 141,5° unter Zersetzung.

Δ^4 -Caren wurde in der Fraktion 162° bis 165° gesucht. 20 g des Öles wurden in 200 cm³ Azeton gelöst und unter guter Kühlung und Schütteln 48 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Die Niederschläge wurden abfiltriert und mit Azeton gewaschen. Danach wurden dieselben mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf das unangegriffene Öl und die Azetonrückstände abdestilliert. Jetzt wurden die Manganoxyde abfiltriert und die braune basische Flüssigkeit unter Einleitung von Kohlensäure eingeeengt. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Im Rückstande blieben 3 g eines braunen aromatischen Öles, welchem eine Lösung von je 4,5 g Semikarbazidhydrochlorid und Kaliumazetat in 14 g Wasser zugefügt wurde. Es schieden sich große gelbliche Niederschläge aus, die abfiltriert, mit Äther verrieben und wieder abfiltriert wurden. Nach der Umkristallisation aus Methylalkohol hatten die Kristalle Schmp. 210°, während das Semikarbazon der α -1:1-dimethyl-2- λ -Ketobutylcyclopropan-3-Karbonsäure bei 182° bis 183° schmilzt.

Der Versuch wurde mit der Fraktion 165° bis 170° wiederholt. Diesmal hatte das Semikarbazon Schmp. 182—183°, was dem Semi-

karbazone von Simonsen entspricht und im Einklange mit den Beobachtungen von Semmler und Schiller steht.

Die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls.

Die über 180° siedenden Anteile des untersuchten Holzterpentinöls waren neutral und mit hellgelber Farbe. $\alpha_D = +13^\circ 5'$.

435 g dieses Öles wurden unter vermindertem Druck destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 4.

Fraktionen	Druck mm	α_{D20°	Menge g
90—94°	64	+ 6°	50,0
94—104°	64	+ 6° 35'	82,0
104—114°	64	+ 9° 53'	53,0
114—125°	61	+19° 47'	63,0
125—135°	61	+26° 13'	77,0
135—160°	56	+12° 24'	39,0
Rückstand	—	—	70,0

Der Rückstand war gelb gefärbt und von sirupartiger Konsistenz.

Die vereinigten Fraktionen 104° bis 125° (64 mm) hatten S.Z.=O, E.Z.=26,1, E.Z. nach der Azetylierung — 106,5.

Die Fraktionen 125° bis 160° (61 mm) hatten S.Z.=O, E.Z.=57,2, E.Z. nach der Azetylierung — 155,2.

Das Öl enthält also bedeutende Quantitäten von Alkoholen, die teilweise verestert sind.

Unter 756 mm Druck destilliert, konnten folgende Fraktionen erhalten werden:

Tabelle Nr. 5.

Fraktionen	d_{20°	α_D	Menge g
Bis 180°	0,866	+ 6° 17'	108
180—190°	0,876	+ 6° 25'	96,0
190—195°	0,887	+ 8° 48'	25,0
195—200°	0,901	+12° 10'	16,0
200—205°	0,910	+14° 56'	24,0
205—210°	0,920	+19° 10'	28,0
210—215°	0,933	+23° 54'	54,0
215—220°	0,938	+25° 35'	55,0
220—225°	0,939	+25° 45'	13,0
Rückstand	0,945	+ 9° 7'	72,0

Der Rückstand konnte nicht mehr weiter destilliert werden, da eine Zersetzung zu beobachten war.

Aus den bis zur 180° siedenden Anteilen wurde eine Fraktion 174° bis 180° ausgeschieden, die auf *Cineol* untersucht wurde, da dieser Stoff im amerikanischen Holzterpentinöle gefunden worden war. Cineol siedet bei 174° bis 176° und hat $d_{20}^0=0,928$ bis 0,930, also etwas höher, als dasjenige der Fraktion bis 180°.

Es wurden 5 g der obenerwähnten Fraktion 174° bis 180° mit 10 g einer 50% Resorzinlösung geschüttelt, doch schieden auch nach längerer Zeit keine Kristalle aus, was auf das Vorhandensein des Cineols hinweisen dürfte.

Die Fraktion 215° bis 220° wurde auf *Terpineol* (Sdp. des α -Terpineols 217° bis 218°) nach Tiemann und Schmidt³³ untersucht, da dieser Stoff bis jetzt in allen Holzterpentinölen gefunden worden ist.

2 g des Öles wurden mit 200 g 5% Schwefelsäure mehrere Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit Soda neutralisiert und das unangegriffene Öl mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde filtriert und eingedampft, wobei sich eine kristallinische Masse ausschied, die mehrere Male mit Spiritus ausgekocht wurde. Aus dem Spiritus schieden sich Kristalle aus, die bei 116° bis 117°, also dem Schmp. des Terpinhydrats, schmolzen. Nach dem Erkalten zeigten die Kristalle den Schmp. 102°, also denjenigen des Terpins. Beim Erwärmen einiger Kristalle mit verdünnter Schwefelsäure war der charakteristische Geruch des Terpineols zu beobachten.

In den höheren Anteilen des griechischen und französischen Terpentinöls ist von A. Blumann und O. Zeitsche³⁴ *Verbenon* konstatiert worden.

Es wurden 10 g der Fraktion 114° bis 135° (61 mm) mit Spiritus verdünnt, mit einer Lösung von 10 g Semikarbazidhydrochlorid, 10 g Kaliumazetat in 30 g Wasser versetzt und 3 Tage geschüttelt. Das unangegriffene Öl wurde dann mit Wasserdampf abdestil-

³³ Ber. der deutsch. Chem. Ges. 28 (1895), 1781.

³⁴ Ber. der deutsch. Chem. Ges. 46 (1913), 1178; 47 (1914), 23; 54 (1921), 887.

liert. Es verblieben im Kolben gelblich gefärbte Kristalle mit Schmp. 249° bis 250° , welcher sich bedeutend von dem Schmelzpunkte des Verbenonsemikarbazons 208° bis 209° unterscheidet. Es konnte auch aus anderen Fraktionen kein Verbenonsemikarbazon erhalten werden. Es bildeten sich immer die gelb gefärbten Kristalle mit Schmp. 250° , die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht lösten und woraus auch kein Keton regeneriert werden konnte. Ein Semikarbazon mit solchen Eigenschaften habe ich in der Literatur bisher nicht gefunden.

Aus 10 g der Fraktion 205° bis 215° konnten aber kleine Quantitäten eines Semikarbazons mit Schmp. 239° bis 240° erhalten werden, was auf das Vorhandensein kleiner Mengen von *Campher* hinweisen würde.

Der Schmelzpunkt des Semikarbazons des *Camphers* liegt allerdings um ein Grad niedriger, bei 238° , aber der Unterschied ist nicht groß.

Fenchylalkohol siedet bei 201° bis 204° . Zum Nachweise desselben wurden 10 g der Fraktion 200° bis 205° mit 10 g Phtalsäureanhydrid auf dem Ölbade bei 150° bis 160° 4 Stunden erwärmt. Die Mischung wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt, worin das Phtalestersäuresalz übergeht. Beim Ansäuern fielen kleine Niederschläge aus, die bei 142° bis 143° schmolzen, was mit dem Schmelzpunkte der Fenchylphtalestersäure übereinstimmt.

Zur Feststellung des *Borneols* (Sdp. 212°) wurden 10 g der Fraktion 210° bis 215° mit Phtalsäureanhydrid ebenfalls 4 Stunden bei 150° bis 160° im Ölbade erhitzt und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung wurde zuerst mit Äther ausgeschüttelt und dann angesäuert. Es schieden sich kleine Niederschläge mit Schmp. 153° bis 156° aus, die aber so gering waren, daß es unmöglich war dieselben umzukristallisieren. Das saure Borneolphtalat hat Schmp. 164° .

Das Holzterpentinöl aus Stubben.

Die Stubben wurden von einer Terpentinfabrik aus Schmarden bei Tuckum bezogen. Dieselben waren etwa 20 Jahre alt und hatten einige Monate bei der Fabrik gelegen, um einer trockenen Destillation unterworfen zu werden.

Die Stubben wurden in kleine 1 bis 2 cm große Stückchen zersägt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Zur Destillation wurden jedes Mal 30,7 bis 37,0 kg Stubben genommen, und die Destillation dauerte 4 Stunden. Die Ausbeuten waren nicht immer gleich: 0,7%, 0,8%, 0,9%, 1,0%, 1,1% je eine Destillation, 1,2% bei zwei Destillationen, also im Durchschnitt 0,93%.

Im ganzen wurden 242 kg Stubbenholz mit Wasserdampf behandelt und 2401 g Holzterpentinöl gewonnen.

Das Öl war etwas gelblich gefärbt, mit neutraler Reaktion und charakteristischem Terpentinölgeruch. $\alpha_D = +19^\circ 28'$. Das Rohöl wurde durch die nochmalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt, mit Kaliumkarbonat und Natriumsulfat getrocknet. Es hatte danach folgende physikalische Eigenschaften: $d_{20}^0 = 0,868$, $\alpha_D = +19^\circ 21'$, $[\alpha]_D^{20} = 22,8^\circ$. Nach zweimaliger Destillation mit dem Dephlegmator von 2100 g des Öles wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 6.

Fraktionen	α_D	Menge g	Menge %
Bis 154°	+22°	2,5	0,1
154—160°	+23° 8'	132,0	6,3
160—162°	+22° 10'	234,0	11,2
162—165°	+20° 25'	176,0	8,5
165—170°	+17° 31'	427,0	20,4
170—175°	+15° 10'	448,0	21,3
175—180°	+13° 14'	195,0	9,3
Rückstand	+24° 10'	426,0	20,4

Zum Vergleiche sind hier auch die Resultate der Destillation des Terpentins und von Stämmen des Kienholzes angeführt.

Es destillieren bis 165°:

Harzterpentinöl	59,4%
Holzterpentinöl aus Stammholz	48,3%
Stubbenterpentinöl	26,1%

165° bis 180°:

Harzterpentinöl	36,2%
Holzterpentinöl aus Stammholz	38,8%
Stubbenterpentinöl	51,0%

180° und höher:

Harzterpentinöl	4,5%
Holzterpentinöl aus Stammholz	12,4%
Stubbenterpentinöl	20,4%

Da die Destillation unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurde und der Luftdruck auch keinen großen Unterschied aufwies (Harzterpentinöl 756 mm, die beiden anderen Öle bei 760 mm), so kann man auf Grund dieser Daten über die Zusammensetzung des Öles gewisse Schlüsse ziehen.

Erstens, sinkt der Pinengehalt in beiden Holzterpentinölen, besonders in dem Stubbenterpentinöle, dafür aber steigt der Gehalt der hochsiedenden sauerstoffhaltigen Anteile. Die mittlere Carenfraction steigt bei den Holzterpentinölen, besonders bei dem Stubbenterpentinöle.

Die bis 180° siedenden Anteile wurden nochmals über Natrium destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 7.

Fraktionen	d_{20}^0	α_D	n_{D20}^0	Menge g	Menge %
Bis 155°	—	—	—	4,0	0,2
155—158°	0,860	+24° 30'	1,46489	68,0	3,2
158—160°	0,860	+23° 27'	1,46589	181,0	8,7
160—162°	0,860	+21° 54'	1,46668	175,0	8,3
162—165°	0,860	+19° 44'	1,46787	236,0	10,8
165—170°	0,860	+16° 47'	1,46954	465,0	22,2
170—175°	0,862	+13°	1,47230	334,0	16,0
175—180°	0,864	+10° 45'	1,47446	72,0	3,9

Auch bei diesem Öle wies die niedrigste bis 154° siedende Fraktion eine kleine Drehung und etwas anderen Geruch auf. Durch Schütteln mit Wasser wurde derselben ein Stoff entzogen, welcher die beschriebenen Reaktionen auf Azeton ergab.

Auch aus dem Destillationswasser des Öles mit Wasserdämpfen konnte durch Konzentration *Azeton* isoliert und festgestellt werden.

α -Pinen.

Aus der Fraktion 155° bis 156° wurde ein Pinenmonochlorhydrat gewonnen, welches nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methylalkohol bei 128° bis 129° schmolz. $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ in 5% Spirituslösung. Ausbeute aus 30 g Öl circa 7 g Monochlorhydrat.

 β -Pinen.

In der Fraktion 162° bis 165° wurde nach Wallach und Gildemeister und Köhler β -Pinen gesucht, doch ohne Erfolg.

Limonen.

Limonen wurde in der Fraktion 175° bis 180° nach Wallach³⁵ gesucht. 5 g der Fraktion wurden in Eisessig gelöst und der Flüssigkeit unter starker Kühlung bis zur Entfärbung Brom zugesetzt. Es konnte aber kein kristallinisches Tetrabromid erhalten werden.

Die Bestimmung wurde noch mit dem besonders herausfraktionierten Teile 175° bis 176,5° (Sdp. des Limonens) wiederholt, doch ebenfalls ohne Erfolg.

Sylvestren, Caren.

50 g der Fraktion 170° bis 175° wurden mit Äther verdünnt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Aus der nach der Entfernung des Äthers zurückgebliebenen Flüssigkeit wurden durch Abkühlung weiße Kristalle ausgeschieden, die bei 69° bis 72° schmolzen. Nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol war der Schmp. 72° bis 73°, also derjenige des Sylvestrendichlorhydrats. $[\alpha]_D = +22,13^\circ$ in 5% Spirituslösung.

Nach der Entfernung der fast reinen Sylvestrendichlorhydratkristalle konnten durch die Abkühlung noch weiße Kristalle mit Schmp. 32° bis 48° gewonnen werden, die offenbar ein Gemisch von Dipenten- und Sylvestrendichlorhydraten darstellten.

Wenn man die schon erwähnten Beobachtungen der letzten Jahre berücksichtigt, so ist das Sylvestrendichlorhydrat noch kein

³⁵ Liebigs Annalen 239 (1887), 3.

Beweis für Sylvestren, weil dasselbe auch aus Carenen entstehen kann. Es wurde deshalb die bekannte Sylvestrenreaktion an allen betreffenden Fraktionen ausgeführt. Die Reaktion besteht darin, daß dem Öle im Vorhandensein von Essigsäureanhydrid ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt wird, wobei bei Anwesenheit des Sylvestrens eine tiefblaue Farbe auftritt. Diesmal gab aber keine Fraktion eine blaue, sondern nur eine rotbraune Färbung. Also ist in dem Öle kein Sylvestren vorhanden.

Δ^3 -Caren. Es wurde deshalb die Fraktion 165° bis 170° auf Δ^3 -Caren untersucht. Das Nitrosat wurde, wie beschrieben, bereitet. Schmp. nach der Umkristallisation 142° unter Zersetzung.

Auch aus den Fraktionen 162° bis 165° und 170° bis 175° konnten Nitrosate erhalten werden. Besonders viel wurden Kristalle aus der höheren Fraktion erhalten.

Δ^4 -Caren. In der Fraktion 162° bis 165° wurde Δ^4 -Caren gesucht. Nach der Oxydation wurde ein aromatisches Öl erhalten, aus welchem das Semikarbazon bereitet wurde. Die gewonnenen Semikarbazonkristalle wurden aus Methylalkohol fraktioniert kristallisiert und dabei folgende Kristalle gewonnen: 1) Schmp. 202° bis 203°, 2) Schmp. 196° bis 200° und 3) Schmp. 194° bis 195°.

Das Semikarbazon der α -1:1-dimethyl-2 γ -Ketobutylcyclopropan-3-Carbonsäure schmilzt bei 182° bis 183°. Kristalle mit solchem Schmelzpunkte konnten aber trotz mehrfacher Umkristallisation nicht erhalten werden. Der Schmp. 202° bis 203° entspricht demjenigen des Pinonsäuresemikarbazons, welche Säure leicht bei der Oxydation des Pinens entstehen könnte.

Auch der Oxydationsversuch mit der Fraktion 165° bis 170° verlief betreffend des Δ^4 -Carens erfolglos.

Terpinen.

Es wurde der Versuch gemacht, aus der Fraktion 175° bis 180° ein Nitrosit nach Wallach³⁶ zu bereiten. Dazu wurden 3 cm³ des Öles mit 1,5 cm³ Eisessig und dann 4,5 cm³ Wasser versetzt. Dann wurde allmählich unter starker Kühlung 1,5 g Natriumnitrit, in etwas Wasser gelöst, zugesetzt. Das Öl färbte sich grün, doch

³⁶ Liebigs Annalen 362 (1908), 297.

schieden sich keine Kristalle aus, was auf das Vorhandensein des Terpinens hinweisen könnte.

Terpinolen.

Zur Untersuchung auf Terpinolen wurde aus den über 180° siedenden Anteilen eine Fraktion mit Sdp. 185° bis 189° herabdestilliert und der Versuch gemacht, daraus nach Bayer-Williger³⁷ das Tetrabromid zu bereiten.

5 g des Öles wurden mit 5 g Amylalkohol und 10 g Äther gemischt und der Mischung unter beständiger Kühlung allmählich 4 cm^3 Brom zugesetzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittelschieden sich aber keine Kristalle des Terpinolentetrabromids aus.

Cineol.

In der Fraktion 174° bis 180° wurde ein Versuch mit Resorzinlösung auf Cineol angestellt, doch ohne Erfolg.

Die hochsiedenden Anteile des Stubbenterpentinöls.

Die über 180° siedenden Anteile waren gelb gefärbt und von neutraler Reaktion. Das Öl schied Jod aus Kaliumjodidlösung in Gegenwart der Salzsäure aus. Die Peroxydreaktion mit Titan-dioxyd gab eine gelbe Färbung.

Das Öl wurde in 2 Teile geteilt: der eine im Vakuum unter 42–43 mm Druck (Tab. Nr. 8), der andere unter gewöhnlichem (765 mm) Drucke destilliert (Tab. Nr. 9). Es wurden erhalten:

Tabelle Nr. 8.

Fraktionen	α_D	Menge g	E. Z.	E. Z. nach Azetylierung
79–88 ⁰	+12 ⁰ 48'	42,0	—	—
88–100 ⁰	+15 ⁰ 5'	43,0	—	—
100–112 ⁰	+27 ⁰	42,0	28,0	121,2
112–120 ⁰	+40 ⁰ 5'	49,0	31,3	189,2
120–140 ⁰	+35 ⁰ 10'	23,0	30,3	156,8
140–180 ⁰	inaktiv	12,0	—	—
Rückstand	—	15,0	—	—

³⁷ Ber. der deutsch. Chem. Ges. 27 (1894), 448.

Tabelle Nr. 9.

Fraktionen	α_D	Menge g
Bis 195°	+17° 23'	14,0
195—200°	+19° 7'	31,0
200—205°	+20° 44'	33,0
205—210°	+23° 56'	26,0
210—215°	+27° 42'	16,0
215—220°	+30° 3'	18,0
220—225°	+33° 3'	17,0
Rückstand	—	49,0

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck über 225° trat eine Zersetzung ein.

Es ist also eine bedeutende Quantität von gebundenen und noch mehr freien Alkoholen vorhanden. Von denselben wurde mit Bestimmtheit die Gegenwart des Terpeneols festgestellt und gewisse Hinweise auf Fenchylalkohol und Borneol erhalten.

Zur Bestimmung des *Terpeneols* wurde die Fraktion 200° bis 220° nach *Tieman* und *Schmidt* mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und Terpinhydrat mit Schmp. 113° bis 117° gewonnen. Schmelzpunkt nach dem Erkalten 100° bis 102°.

Zur Bestimmung des *Fenchylalkohols* wurde die Fraktion 200° bis 205° und des *Borneols* die Fraktion 205° bis 215° mit Phtalsäureanhydrid bearbeitet, doch gelang es in beiden Fällen nur kleine Quantitäten des entsprechenden Phtalsäureesters zu erhalten, was zur näheren Charakterisierung nicht ausreichte. Sie gaben aber immerhin einige Hinweise auf die Möglichkeit des Vorhandenseins dieser Alkohole im untersuchten Terpentinöle.

Weiter wurden mehrere Fraktionen mit Semikarbazidhydrochlorid behandelt, darunter auch die dem Siedepunkte des *Camphers* entsprechende, doch konnten nur Semikarbazone mit Schmp. 245° bis 247° erhalten werden, deren Zusammensetzung bis jetzt nicht festgestellt worden ist.

Über das Holzterpentinöl im Handel.

Inzwischen hat man angefangen, das Holzterpentinöl fabrikmäßig herzustellen. Zuerst war es die Fabrik „Jugla“, die aus dem

Kienholz mit Wasserdampfdestillation ein Holzterpentinöl gewonnen hat, das als Ersatz des Harzterpentinöls einen guten Absatz fand. Das bei der Destillation zurückgebliebene Kienholz wurde nicht weiter verarbeitet, sondern zu Heizzwecken benutzt. Das Holzterpentinöl kam unfraktioniert in den Handel.

Ein solches Handelsöl hatte: $d_{15}^0=0,866$, $d_{20}^0=0,863$, $\alpha_{D20}=\text{+}13^{\circ} 10'$. Säurezahl 0,4. Rückstand nach dem Trocknen bei 150° — 0,18%.

Es destillierten:

156 ⁰ bis 160 ⁰ — 6,6 ⁰ / ₀	} 61,6 ⁰ / ₀
160 ⁰ „ 165 ⁰ — 55,0 ⁰ / ₀	
165 ⁰ „ 170 ⁰ — 18,6 ⁰ / ₀	} 30,2 ⁰ / ₀
170 ⁰ „ 175 ⁰ — 7,0 ⁰ / ₀	
175 ⁰ „ 180 ⁰ — 4,6 ⁰ / ₀	
Rückstand — 8,0 ⁰ / ₀	

Ein anderes Muster hatte: $d_{15}^0 = 0,867$, $\alpha_D = \text{+}12^{\circ} 10'$, $n_D = 1,438$. Jodzahl 377, Bromzahl 217, Säuregrad 0,73.

Es destillierten:

Bis 154 ⁰ — 0,56 ⁰ / ₀	} 58,06 ⁰ / ₀
154 ⁰ „ 160 ⁰ — 8,2 ⁰ / ₀	
160 ⁰ „ 162 ⁰ — 20,9 ⁰ / ₀	
162 ⁰ „ 165 ⁰ — 28,4 ⁰ / ₀	
165 ⁰ „ 170 ⁰ — 20,1 ⁰ / ₀	} 29,4 ⁰ / ₀
170 ⁰ „ 175 ⁰ — 5,3 ⁰ / ₀	
175 ⁰ „ 180 ⁰ — 4,0 ⁰ / ₀	
Rückstand — 12,56 ⁰ / ₀	

Beide Öle waren etwas gelblich gefärbt und mit einem angenehmen Terpentinölgeruche.

Außer diesen Handelsprodukten wurden uns von der Fabrik liebenswürdig noch zwei Muster eines etwas länger destillierten, also mehr mit höhersiedenden Teilen angereicherten Öles gestellt. Dieselben wurden unter vermindertem Drucke destilliert.

In der Tabelle sind die Fraktionen eines dieser Ölen angeführt.

Tabelle Nr. 10.

Siedetemperatur	α_D	Druck mm	Siedetemperatur	α_D	Druck mm
47 — 53 ⁰	+11 ⁰ 7'	36	106 — 108 ⁰	+24 ⁰ 0'	29
53 — 55 ⁰	+10 ⁰ 33'	36	108 — 110 ⁰	+24 ⁰ 45'	28
55 — 59 ⁰	+10 ⁰ 42'	36	110 — 112 ⁰	+24 ⁰ 47'	28
59 — 61 ⁰	+10 ⁰ 33'	36	112 — 115 ⁰	+22 ⁰ 41'	28
61 — 64 ⁰	+10 ⁰ 32'	36	115 — 120 ⁰	+19 ⁰ 50'	28
64 — 69 ⁰	+ 9 ⁰ 39'	36	120 — 125 ⁰	+14 ⁰ 50'	37
69 — 77 ⁰	+ 8 ⁰ 55'	31	118 — 123 ⁰	+19 ⁰ 15'	37
77 — 81 ⁰	+ 8 ⁰ 31'	31	123 — 128 ⁰	+16 ⁰ 48'	36
81 — 86 ⁰	+ 8 ⁰ 45'	31	128 — 133 ⁰	+10 ⁰ 58'	35
86 — 91 ⁰	+ 9 ⁰ 55'	30	133 — 138 ⁰	+ 4 ⁰ 49'	35
91 — 96 ⁰	+11 ⁰ 51'	30	138 — 143 ⁰	+ 0 ⁰ 18'	35
96 — 101 ⁰	+16 ⁰ 58'	30	143 — 148 ⁰	+ 0 ⁰ 48'	35
101 — 106 ⁰	+21 ⁰ 45'	29			

Es wurden nun die bis 81° bei unter 31 mm Druck siedenden Anteile unter gewöhnlichem Drucke destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 11.

Fraktionen	α_D
170 — 175 ⁰	+ 8 ⁰ 5'
175 — 180 ⁰	+ 6 ⁰ 41'
180 — 185 ⁰	+ 5 ⁰ 96'
185 — 190 ⁰	+ 5 ⁰ 51'
190 — 195 ⁰	+ 6 ⁰ 40'
Rückstand	+16 ⁰ 8'

Die über 81 (31 mm) siedenden Anteile wurden mit den entsprechenden Fraktionen des anderen Musters vereinigt und für dieselben das spezifische Gewicht, die Polarisation, Esterzahl und für einige Fraktionen auch die Esterzahl nach der Azetylierung bestimmt.

Tabelle Nr. 12.

Siede- temperatur	d_{15}^0	α_D	E. Z.	E. Z. nach Azetylierung
81—85 ⁰	0,870	+ 8 ⁰ 8'	16,57	—
85—90 ⁰	0,894	+ 9 ⁰ 54'	34,56	—
90—95 ⁰	0,876	+12 ⁰ 24'	14,28	—
95—100 ⁰	0,918	+16 ⁰ 46'	20,42	—
100—106 ⁰	0,932	+21 ⁰ 26'	44,4	142,42
106—110 ⁰	0,938	+23 ⁰ 58'	21,59	—
110—111 ⁰	0,938	+24 ⁰ 43'	25,09	36,71
112—115 ⁰	0,935	+23 ⁰ 35'	21,31	—
115—120 ⁰	0,938	+19 ⁰ 50'	41,36	—
120—125 ⁰	—	+19 ⁰ 28'	42,29	170,121
123—128 ⁰	0,943	+16 ⁰ 48'	44,13	—
128—133 ⁰	0,941	+10 ⁰ 58'	54,81	145,9
133—138 ⁰	0,938	+ 4 ⁰ 49'	52,78	—
138—143 ⁰	0,933	+ 0 ⁰ 18'	75,75	84,33
143—148 ⁰	0,932	— 0 ⁰ 48'	31,52	—

Die einzelnen Fraktionen wurden weiter systematisch untersucht.

Pinen.

Aus dem zwischen 155° bis 156° siedenden Anteile wurde ein Monochlorhydrat bereitet, das aus Methylalkohol umkristallisiert bei 127° bis 129° schmolz.

Die zwischen 162° bis 165° siedenden Anteile wurden nach Wallach und Gildemeister und Köhler mit Kaliumpermanganat oxydiert, doch ohne Nopinsäure zu erhalten.

Das untersuchte Terpentinöl enthält also α -Pinen, aber kein β -Pinen.

Sylvestren, Cären.

50 g der Fraktion 175° bis 180° wurden mit Äther verdünnt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Da aus der gesättigten Flüssigkeit keine Kristalle sich ausschieden, so wurde dieselbe unter 30 mm Druck destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten: 100° bis 115°, 115° bis 119° und 119° bis 120°. Bei der Abkühlung blieb die erste Fraktion flüssig, die beiden anderen erstarrten zu einem Kristallbrei, welcher auf Tonplatten ge-

strichen wurde. Die trockenen Kristalle wurden mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle der zweiten Fraktion hatten Schmp. 72° , also denjenigen des Sylvestrendichlorhydrats. Die Kristalle der dritten Fraktion schmolzen bei 45° . Es dürfte also ein Gemisch des Dipentendichlorhydrats mit Sylvestrendichlorhydrat sein.

Es wurde nun weiter die Sylvestrenreaktion mit der Fraktion 175° bis 180° ausgeführt, doch war keine blaue Färbung zu beobachten. Es war also ursprünglich kein Sylvestren in dem Öle vorhanden gewesen, sondern hatte sich unter Einwirkung des Chlorwasserstoffes aus Caren gebildet.

Um das Δ^3 -Caren nachzuweisen, wurde die Fraktion 165° bis 170° in Eisessiglösung mit Amylnitrit und Salpetersäure ($d=1,393$) versetzt und nach einer Stunde Alkohol zugefügt. Es schieden sich feine Kristallprismen aus, die am zweiten Tage abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Kristalle schmolzen bei 142° unter Zersetzung. Es war also wirklich Δ^3 -Caren in dem untersuchten Öle enthalten.

Auch die Fraktionen 162° bis 165° und besonders 170° bis 175° gaben viel Carennitrosat.

Die Versuche durch Oxydation der Fraktionen 162° bis 165° und 165° bis 170° , um das Δ^4 -Caren zu konstatieren, blieben erfolglos.

Limonen.

In der Fraktion 174° bis 176° wurde Limonen gesucht. Es konnten nur 10 g dieser Fraktion aus 400 g zwischen 170° bis 185° siedenden Anteilen des Terpentinöls erhalten werden. Aus dieser Fraktion wurde das Tetrabromid nach Bayer und Williger bereitet. Dazu wurden 5 g des Öles in 5 g Amylalkohol und 10 g Äther gelöst und unter guter Kühlung bei beständigem Schütteln Brom bis zur Entfärbung zugesetzt. Es wurde bei fortwährender Kühlung Luft durchgeblasen, um den Äther zu entfernen. Es fielen große kristallinische Niederschläge aus, die abgesaugt, zwischen Filterpapier getrocknet und aus Äther umkristallisiert wurden. Die schwerlöslicheren Kristalle hatten Schmp. 103° bis 105° , was dem Schmp. des Limonentetrabromids gleichen würde.

Phellandren.

Die Fraktionen 170° bis 175°, 175° bis 180° und 180° bis 185° wurden auf Phellandren untersucht, doch konnte kein Phellandrennitrit erhalten werden.

Terpinolen.

Terpinolen wurde in der Fraktion 185° bis 190° gesucht. Es konnte wohl ein Tetrabromid hergestellt werden, doch konnte dessen Schmelzpunkt trotz mehrfacher Umkristallisation nur bei 100° erhalten werden, was eher einem Limonen- als Terpinolentetrabromide gleicht, dessen Schmp. 116° bis 118° ist.

Terpinen.

In der Fraktion 175° bis 180° wurden noch Terpinene gesucht, doch gelang es nicht, kristallinische Nitrosite zu erhalten.

Cineol.

Die Fraktion 175° bis 180° wurde mit 50 g Resorzinlösung geschüttelt, doch schieden auch nach längerem Schütteln keine Kristalle aus, die auf das Vorhandensein des Cineols hinweisen könnten.

Ketone.

Die Fraktionen 96° bis 145° (30 mm Druck) wurden einzeln mit Semikarbazidhydrochlorid behandelt, doch konnten keine Kristalle erhalten werden, welche auf das Vorhandensein von Ketonen, z. B. des Camphers, hinweisen könnten.

Terpineol.

Die Fraktionen 96° bis 101° und 105° bis 110° (30 mm) wurden auf das Vorhandensein des Terpeneols untersucht. Sie wurden mit verdünnter Schwefelsäure nach Tiemann und Schmidt bearbeitet. Nach zweiwöchentlichem Stehen schieden sich aus der Fraktion 96° bis 101° reichliche Mengen gut ausgebildeter Kristalle aus. Dieselben wurden abgesaugt, zwischen Filterpapier getrock-

net und aus Äther umkristallisiert. Die Kristalle hatten Schmp. 115° bis 116° , und nach dem Erkalten bei 102° , was so charakteristisch für Terpinhydrat und Terpin ist.

Borneol.

Die Fraktion 91° bis 96° (30 mm) wurde mit Phtalsäureanhydrid bearbeitet, doch konnte kein kristallinischer Phtalsäureester des Borneols erhalten werden. Nach der Verseifung des Esters und Destillation mit Wasserdämpfen konnten allerdings kleine Niederschläge im Kühler beobachtet werden, die in Äther aufgenommen wurden. Doch konnte nach der Entfernung des Äthers nur eine Flüssigkeit erhalten werden.

Fenchylalkohol.

Die Fraktion 88° bis 91° (30 mm) wurde ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid behandelt, doch konnte weder der Phtalsäureester des Fenchylalkohols, noch Fenchylalkohol im freien Zustande erhalten werden.

Cadinen.

Die Fraktionen 115° bis 148° (30 mm) wurden einzeln mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei folgende Farbenübergänge beobachtet werden konnten:

115° bis 120° — violett, rot, rotbraun.

128° bis 133° — violett, rot, rotbraun.

133° bis 138° — grün, blau, beim Erwärmen violett.

138° bis 143° — grün, blau, beim Erwärmen bräunlichrot.

143° bis 148° — grün, blau, beim Erwärmen bräunlichrot.

Der Farbenwechsel: grün, blau, rot würde auf das Vorhandensein des Cadinens hinweisen.

Um die höheren Fraktionen näher kennen zu lernen, wurde noch ein Muster des Holzterpentinöls derselben Fabrik (Jugla) mit angereicherten höheren Fraktionen untersucht.

Das Öl hatte: $d_{15}^0=0,882$, $\alpha_D=+14,5^{\circ}$.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke wurden folgende Fraktionen erhalten:

bis 170° — 57 g
 170° bis 175° — 37 g
 175° bis 180° — 16 g
 über 180° — 40 g, was 27% gleichen würde.

Da bei weiterer Destillation Zersetzung eintrat, wurde das Rohöl unter vermindertem Drucke und danach die niedrigeren Fraktionen unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 13.

Fraktionen	Druck	α_D	d_{15}	Menge g	E. Z.	E. Z. nach Azetylierung
Bis 170°	740	+ 14° 0'	0,865	47.709		
170°—175°	740	+ 10° 2'	0,866	1.030		
175°—180°	740	+ 7° 5'	0,873	230		
Bis 80°	35	+ 8° 2'	0,879	130		
80°—85°	32	+ 9° 2'	0,882	180	7,6	
85°—90°	30	+ 10° 5'	0,889	200	8,9	
90°—95°	30	+ 12° 0'	0,900	100	18,9	
95°—100°	30	+ 16° 0'	0,914	240		
100°—105°	30	+ 23° 2'	0,934	430	13,7	152,4
105°—110°	30	+ 25° 6'	0,938	255		
110°—115°	30	+ 27° 3°	0,940	150	23,9	157,84
115°—120°	30	+ 26° 9'	0,941	110		
120°—125°	30	+ 24° 7'	0,941	95	26,2	142,3
125°—130°	30	+ 21° 0'	0,941	60		
130°—135°	30	+ 16° 5'	0,944	35	50,9	131,5
135°—140°	30	+ 12° 3'	0,944	40		
140°—145°	30	+ 7° 5'	0,943	20	60,8	93,2
145°—150°	30	+ 2° 3'	0,940	30		
150°—155°	30	+ 0° 3'	0,942	30	53,4	
155°—165°	30	+ 0° 5'	0,948	20		
165°—175°	30	+ 3° 4'	0,950	20	66,5	86,0
175°—180°	30	+ 5° 4'	0,953	15		

Die Fraktionen wurden einzeln untersucht, da aber die Resultate der Untersuchungen nichts neues brachten, so wurde ein anderer Weg der Untersuchung eingeschlagen.

Aus 2800 g des Öles wurden die bis zu 180 siedenden Anteile bei 754 mm abdestilliert und in den Rückständen von 870 g $\alpha_D = +14^\circ 2'$ und E. Z. 17,8 bestimmt.

Aus der Esterzahl lassen sich 6,2% Ester als Terpenylazetat berechnen. Es wurde weiter die Gesamtsumme der Ester im Öle, 54 g, berechnet und dieselben verseift. Dazu waren 16 g Kaliumhydroxyd nötig. Es wurden 40 g desselben, in 120 g 96° Alkohol gelöst, genommen und 4 Stunden lang verseift. Nach der Destillation wurden 750 g eines hellgelben Öles gewonnen, welches folgende Eigenschaften besaß: $\alpha_D = +16^\circ$, E. Z. — 1,8, E. Z. nach Azetylierung — 144, E. Z. nach Formylierung — 144,6.

Daraus lassen sich Alkohole mit Mol. Gew. 154—31,9% berechnen.

Ein Teil des Öles wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade mit dem doppelten Gewichte 100% Ameisensäure erwärmt, wobei den tertiären Alkoholen das Wasser abgespalten wird und nur die sekundären und primären Alkohole esterifiziert werden.

E. Z. nach dieser Bearbeitung 31,3, woraus sich 8,6% der sekundären und primären Alkoholen berechnen lassen.

Es überwiegen also bei weitem die tertiären Alkohole.

Das verseifte Öl wurde nun mittels Destillation unter Luftdruck mit dem Dephlegmator in folgenden Fraktionen zerteilt:

Tabelle Nr. 14.

Fraktionen	α_D	Menge g
Bis 180	+ 12,1 ⁰	165
180—185	+ 12,2 ⁰	80
185—190	+ 12,2 ⁰	80
190—195	+ 13,0 ⁰	30
195—200	+ 14,5 ⁰	40
200—205	+ 15,5 ⁰	33
205—210	+ 18,6 ⁰	32
210—215	+ 22,1 ⁰	60
215—220	+ 25,0 ⁰	60
220—230	+ 24,5 ⁰	35
230—235	+ 20,2 ⁰	15
235—245	+ 12,4 ⁰	12
245—255	+ 5,9 ⁰	8
255—265	+ 2,0 ⁰	10
265—280	+ 1,5 ⁰	8
über 280	—	3

In den niedrigeren Fraktionen wurde auch diesmal Terpinen, Terpinolen und Cineol vergeblich gesucht. Bei der Bereitung des Terpinolentetrabromids konnte allerdings ein Tetrabromid erhalten werden, das aber nach der Umkristallisation bei 98° schmolz, was mehr dem Schmelzpunkte des Limonen- als dem des Terpinolentetrabromids (116°) gleicht.

Die Untersuchungsergebnisse auf Terpeneol waren auch hier positiv, aber auf Borneol, Fenchylalkohol und Cadinen negativ.

Essigsäure.

Nach der Verseifung und dem Abdestillieren des Öles blieben im Kolben Salze von Säuren der verseiften Ester. Es war nun interessant dieselben näher kennen zu lernen.

Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens von der harzigen Masse abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schieden sich keine Niederschläge aus.

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde destilliert, bis kein saures Destillat übergang. Dasselbe wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert, filtriert, um einige schwimmende Öltropfen zu entfernen, und eingedampft. Der Rückstand wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem destilliert. Es wurde eine konzentrierte Säurelösung gewonnen, worin *Essigsäure* konstatiert werden konnte.

Ein Teil der Flüssigkeit wurde neutralisiert, mit einigen Tropfen der nicht neutralisierten Flüssigkeit und einigen Tropfen Ferrichloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde rotbraun und beim Erwärmen schieden sich rotbraune Niederschläge aus.

Beim Versetzen der untersuchten Flüssigkeit mit Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure bildete sich Essigester, was leicht nach dem Geruche zu konstatieren war.

Die Säurelösung reduzierte Sublimatlösung nicht, auch bildeten sich dabei keine Niederschläge.

In der sauren Flüssigkeit konnten mit Titration 12 g Säure, auf Essigsäure berechnet, bestimmt werden. Aus der Esterzahl des Öles lassen sich 16,5 g Essigsäure berechnen.

Über das Holzterpentinöl der Fabrik „Mērsrags“.

Etwas später hat auch eine andere Fabrik angefangen Holzterpentinöl zu destillieren. Diese Fabrik, die an der kurländischen Küste des Rigaschen Meerbusens liegt, ist nun einen Schritt weiter gegangen und hat auch die Extraktion angewandt. Es wird also das zerkleinerte Stubbenholz zuerst mit Wasserdämpfen destilliert, dann mit einem flüchtigen Lösungsmittel extrahiert und aus dem extrahierten Kolophonium noch die Reste des zurückgebliebenen Öles abdestilliert. Es werden also die hochsiedenden Anteile des Holzterpentinöls vollständig herausgezogen, was bei dem ersten Handelsprodukte nicht geschah.

Weiter wird von dieser Fabrik das Rohöl in drei Teile zerlegt. Die ersten Anteile finden Anwendung als Harzterpentinölersatz, die hochsiedenden etwa bei 200° bis 230° siedenden Anteile (unter dem Namen des „schweren Öles“) haben eine besondere Anwendung in der Heilkunde gefunden. Die mittleren Fraktionen finden Anwendung als Lösungsmittel. Auch sollen die allerhöchstsiedenden dicken Anteile eine gewisse Anwendung in der Technik finden.

Das von der Fabrik liebenswürdig zugeschickte Rohöl war grünlichgelb und mit einem eigentümlichen Geruche. $d_{15}^0=0,8615$, $\alpha_D^{20}=-15^\circ 51'$, $n_D^{20}=1,47102$. E. Z. = 15,49, E. Z. nach Formylierung 68,17, E. Z. nach Bearbeitung mit 100% Ameisensäure beim Erwärmen 23,18.

Daraus berechnet: Gesamtalkohole 19,41%, davon primäre und sekundäre 6,36%, tertiäre 13,05%.

Nach der zweimaligen Destillation von 3890 g des Öles mit dem Dephlegmator unter Luftdruck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 15.

Fraktionen	α_D	Menge g	Menge %
Bis 165°	+ 14° 28'	273,0	7,02
165—170°	+ 15° 52'	817,0	21,0
170—180°	+ 15° 01'	1.848,0	47,51
180—190°	+ 13° 50'	466,0	11,87
190—200°	+ 14° 46'	155,0	3,984
Rückstand	—	329,0	8,616

Es siedeten also bis 165° nur 7,02% des Öles, über 180° — 24,47%, während die mittleren Fraktionen 68,51% glichen. Besonders viel, fast die Hälfte des Öles, ging in den Grenzen von 170° bis 180° über.

Die bis 180° siedenden Anteile wurden nochmals über Natrium destilliert und dann folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 16.

Fraktionen	$d_{20^{\circ}}$	α_D	$(\alpha)_D$	$n_{D20^{\circ}}$	Menge g	Menge %
Bis 154°	0,804	+ $11^{\circ} 42'$	+ 14,55 ⁰	1,44452	131,0	4,7
154— 158°	0,830	+ $15^{\circ} 57'$	+ 19,22 ⁰	1,45853	77,0	2,8
158— 160°	0,843	+ $17^{\circ} 17'$	+ 20,49 ⁰	1,46161	64,0	2,3
160— 162°	0,847	+ $18^{\circ} 26'$	+ 21,76 ⁰	1,46449	52,0	1,9
162— 165°	0,855	+ $18^{\circ} 09'$	+ 21,21 ⁰	1,468768	396,0	14,3
165— 168°	0,855	+ $17^{\circ} 13'$	+ 20,14 ⁰	1,46954	523,0	18,9
168— 170°	0,855	+ $15^{\circ} 55'$	+ 18,62 ⁰	1,47142	423,0	15,3
170— 172°	0,856	+ $14^{\circ} 14'$	+ 16,63 ⁰	1,47131	270,0	9,6
172— 175°	0,862	+ $13^{\circ} 01'$	+ 19,06 ⁰	1,470596	253,0	9,1
175— 178°	0,864	+ $11^{\circ} 41'$	+ 13,52 ⁰	1,47497	140,0	5,1
178— 180°	0,866	+ $11^{\circ} 20'$	+ 13,08 ⁰	1,474656	45,0	1,6
Rückstand	—	—	—	—	400,0	14,4

α -Pinen.

In der Fraktion 155° bis 158° wurde Pinen mittels Nitroschlorid nachgewiesen.

Dasselbe wurde vorteilhaft nach P. E h e s t a d t³⁸ bereitet.

20 g des Öles wurden mit der gleichen Quantität des Äthers verdünnt. In dieser Mischung wurden unter starker Kühlung die Gase eingeleitet, die entstehen, wenn man eine konzentrierte Natriumnitritlösung in 32% rohe Salzsäure sehr langsam eintropfen läßt. Man nimmt die Reagenten anderthalbmal mehr als die theoretische Menge. Nachdem etwa ein Drittel der Natriumnitritlösung verbraucht ist, beginnt das Pinennitroschlorid sich auszuscheiden.

Die gewonnenen weißen Blättchen wurden abgesaugt, mit Äthylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt.

³⁸ E. Gildemeister. Die ätherischen Öle. III. Anfl. 2. Bd., 350.

Nach zweimaliger Umkristallisation war der Schmp. 103° , was gut mit den Literaturdaten übereinstimmt. Das daraus bereitete Pinennitrolpiperidin hatte Schmp. 116° bis 117° .

Camphen.

In der Fraktion 158° bis 160° wurde nach Bertram und Walbaum³⁹ Camphen gesucht.

50 g des Öles wurden mit 125 g Eisessig und 5 g 50% Schwefelsäure gemischt und 3 Stunden im Wasserbade bei 50° bis 60° unter fortwährendem Schütteln erwärmt.

Nach erfolgter Reaktion wurde die Mischung wiederholt mit Wasser gewaschen und mit 25 g Kaliumhydroxyd, in 125 g Alkohol gelöst, verseift.

Von der verseiften Flüssigkeit wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit aus, von der sich keine Isoborneolkristalle abscheiden ließen, und so wurde dieselbe mit Wasserdampf destilliert. Da auch im Destillate keine Kristalle zu beobachten waren, so wurden dem getrockneten Öle die bis 195° siedenden Anteile abdestilliert und, da auch im Rückstande keine kristallinen Ausscheidungen zu beobachten waren, so wurde derselbe mit Chromsäure behandelt, um das vielleicht doch gebildete Isoborneol und Borneol in Campher zu oxydieren.

3 g des Öles wurden in dem dreifachen Volumen von Eisessig gelöst und dem Gemische 1,1 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Kühlung zugesetzt. Nach einer Stunde wurde die grün gefärbte Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Da aus dem Destillate auch keine Campherausscheidungen zu beobachten waren, so wurde das oxydierte Öl mit Semikarbazidhydrochlorid behandelt. Nach dem Zusatze einiger Tropfen Methylalkohol schieden sich sehr kleine Niederschläge aus, die bei 231° bis 233° schmolzen. Wenn man berücksichtigt, daß das Camphersemikarbazon bei 235° schmilzt, so kann man wohl annehmen, daß

³⁹ E. Gildemeister. Die ätherischen Öle. III. Aufl. 1928. 1. Bd., 362.

sich etwas Campher gebildet hat. Das kann nur vom Camphen stammen, aus welchem bei der Behandlung der entsprechenden Fraktion Isoborneol und Borneol entstanden waren.

β -Pinen.

In der Fraktion 162° bis 165° wurde nach Wallach und Gildemeister und Köhler β -Pinen gesucht, doch ohne Nopinsäure zu erhalten.

Δ^3 -Caren.

In der Fraktion 168° bis 170° wurde das Δ^3 -Caren gesucht. Es gelang auch wirklich, ein Nitrosat daraus zu bereiten, das bei 143° schmolz.

Auch aus den Fraktionen 170° bis 172° und 172° bis 175° konnte Carennitrosat hergestellt werden. Besonders viel Nitrosat ergab die Fraktion 170° bis 172°.

Δ^4 -Caren.

Δ^4 -Caren wurde in den Fraktionen 162° bis 165° und 165° bis 168° gesucht, doch ohne Erfolg.

Sylvestren, Dipenten.

Mit den Fraktionen von 160° bis 180° wurde die blaue Farbenreaktion des Sylvestrens ausgeführt. Bei den Fraktionen bis 172° war sie negativ, höher — positiv.

Es wurden nun 50 g der Fraktion 170° bis 172°, also derjenigen, die keine Sylvestrenreaktion gab, aber am meisten Caren enthielt, mit trockenem Chlorwasserstoffe gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Äthers schieden sich aus der Flüssigkeit auch bei starker Abkühlung keine Kristallen aus.

Es wurde nun die Flüssigkeit unter 54 mm Druck destilliert und folgende Fraktionen erhalten: bis 115°, 115° bis 120°, 120° bis 125°, 125° bis 130°, 130° bis 133° und 133° bis 135°.

Die erste Fraktion blieb auch bei starker Abkühlung flüssig. Aus den übrigen konnten Kristalle ausgeschieden werden, die nach der Umkristallisation aus warmem Alkohol folgende Fraktionen ergaben:

- 1) Schmp. 70° bis 73°, also Sylvestrendichlorhydrat.
- 2) Schmp. 48° bis 50°, also Dipentendichlorhydrat.
- 3) Schmp. 38° bis 43°, wahrscheinlich Gemische von Dipenten-
- 4) Schmp. circa 30°, und Sylvestrendichlorhydrat.

Die Fraktion 172° bis 175°, welche die positive Sylvestrenreaktion ergeben hatte, wurde ebenfalls mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erstarrte diese Fraktion sofort in Eissalzmischung. Die abgesaugten Kristalle hatten nach einmaliger Umkristallisation aus warmem Alkohol Schmp. 72° bis 73°, also denjenigen des Sylvestrendichlorhydrats.

Cineol.

In den Fraktionen 172° bis 175° und 174° bis 176° wurde Cineol gesucht, doch ohne Erfolg.

Limonen.

In der Fraktion 175° bis 178° wurde Limonen gesucht, doch gelang es weder nach der Methode von Wallach, noch derjenigen von Godlewski kristallinisches Tetrabromid zu erhalten. Auch aus einer mehr eingeeengten Fraktion 175° bis 176,5° gelang es nicht das Tetrabromid zu gewinnen.

Terpinen.

Das Terpinen wurde in den Fraktionen 175° bis 178° und 178° bis 180° gesucht, doch konnte daraus kein Nitrosit erhalten werden.

Die hochsiedenden Anteile.

Die über 180° siedenden Anteile wurden mit dem Dephlegmator unter Luftdruck destilliert und folgende Fraktionen erhalten:

Tabelle Nr. 17.

Fraktionen	d_{15}°	α_D
173—180°	0,868	12° 31'
180—185°	0,866	11° 28'
185—190°	0,873	11° 11'
190—198°	0,883	12° 21'
198—205°	0,893	14° 28'
205—212°	0,990	18° 06'

Terpinolen.

In der Fraktion 185° bis 190° wurde Terpinolen gesucht, doch gelang es kein Tetrabromid zu erhalten.

Der Versuch wurde noch mit der Fraktion 185° bis 189°, die aus der Fraktion 185° bis 190° durch Destillation über Natrium erhalten worden war, wiederholt, doch ohne Erfolg.

Fenchylalkohol.

Es wurden 10 g der betreffenden Fraktion mit 10 g Phtalsäureanhydrid behandelt. Es gelang dabei, eine kleine Quantität der Fenchylphtalestersäure zu gewinnen. Schmp. 141° bis 142°.

Der Versuch wurde mehrfach wiederholt, zuletzt nach folgender Methode.

Es wurden 10 g der betreffenden Fraktion mit 10 g Phtalsäureanhydrid 4 Stunden auf dem Ölbad mit Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, worin Soda gelöst war. Die basische Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, worin die nicht in Reaktion getretenen Produkte übergingen. In der wässrigen Lösung verbleiben die Salze der Phtalestersäure. Die wässrige Lösung wird nun mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Phtalestersäure und teilweise auch Phtalsäure ausgeschieden wird. Jetzt wird die Flüssigkeit mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und die langsam erstarrte Masse mit Petroläther gekocht, worin sich die Phtalsäure nicht löst, wohl aber die Phtalestersäure. Aus der Petrolätherlösung konnten kleine Quantitäten der Fenchylphtalestersäure mit Schmp. 141° bis 142° gewonnen werden. Die erhaltene Phtalestersäure war zu klein, um daraus freien Alkohol zu regenerieren.

Campher.

Die Fraktion 205° bis 212° wurde mit Semikarbazidhydrochlorid auf Campher untersucht, doch ohne Erfolg.

Die anderen Bestandteile der höhersiedenden Anteile dieses Terpentins werden in der nächsten Abhandlung behandelt werden.

Wenn wir die Resultate der fraktionierten Destillation der

untersuchten Terpentinöle vergleichen, so können wir in den Ölen drei Teile mit verschiedenen Eigenschaften und verschiedener Bedeutung unterscheiden.

Den *ersten Teil* bilden die bis 165° siedenden Anteile, die hauptsächlich aus *d- α -Pinen* bestehen. Dieser wertvollste Bestandteil des Terpentinöls ist am meisten in dem Harzterpentinöle zu finden. Es erreicht darin etwa 60% und schwankt in den Holzterpentinölen je nach der Bereitungsweise und dem Alter und der Art des Ausgangsmaterials.

Den *dritten Teil* bilden die über 200° siedenden sauerstoffhaltigen Anteile des Öles. Die Entstehung dieser, meist *alkoholischen Bestandteile* steht in einem gewissen Zusammenhange mit der Verminderung des Pinengehalts, und so entsteht die Frage, ob diese Alkohole nicht allmählich aus dem Pinen entstanden sind. Es scheint wirklich für einen Teil derselben der Fall zu sein. Bei dieser Frage will ich in der nächsten Abhandlung etwas näher verweilen.

In dem *zweiten Teile* des Öles, in den Mittelfractionen, dominiert *d- Δ^3 -Caren*, das ebenfalls ein bicyklisches Terpen, aber weniger verbreitet, als das Pinen ist. Es kommt außer in dem Terpentinöl aus *Pinus silvestris* noch in dem Öle aus *Pinus longifolia* vor. Dieses Terpen ergibt bei Einwirkung von Chlorwasserstoff Sylvestrendichlorhydrat und so kann es möglich sein, daß Caren mit dem seinerzeit von Atterberg gefundenem Sylvestren verwechselt worden ist, denn zur Identifizierung des Sylvestrens wurde sein Dichlorhydrat benutzt.

Caren hat große Autoxydationseigenschaften, größere als das Pinen. Diese Eigenschaften dürften für gewisse technische Zwecke, z. B. in der Farbenindustrie, von Vorteil sein. Auch dürfte ein Teil der alkoholischen Bestandteile des Holzterpentinöls der Kiefer aus dem Caren entstanden sein, denn dieselben haben eine andere Zusammensetzung als das amerikanische Pine oil, welches von den amerikanischen Pinusarten stammt, deren Terpentinöl kein Caren enthält.

Es ist auch die Vermutung ausgesprochen worden, daß das Caren selbst ein Zwischenprodukt des Pinens und der alkoholischen Bestandteile sei, es könne aber auch gleichzeitig mit dem Pinen

entstanden sein. Allerdings sind die Carenanteile in den Holzterpentinölen aus älteren Stubben größer als in denjenigen, aus weniger lange gelegenen, und als in dem Harzterpentinöle, aber die gleichzeitige Verminderung des Pinengehaltes und das Anwachsen der Carenfraktionen kann auch durch die größere Flüchtigkeit des Pinens erklärt werden. Die meisten Terpentinöle enthalten beide (also α und β) Pinene. In dem Kiefernterpentinöle gelang es mir, trotz mehrfacher Versuche nicht das β -Pinen zu finden. Es soll aber eine kleine Menge dieses Terpens in einigen russischen Terpentinölen festgestellt worden sein, doch wird von anderer Seite darauf hingewiesen, daß die Anwesenheit des β -Pinens auch durch Beimengung des Harzes von *Picea excelsa* erklärt werden kann, denn das Terpentinöl dieser Konifere enthält immer β -Pinen, wie ich das seinerzeit festgestellt habe.

Die Anwesenheit des β -Pinens wird allerdings auch im deutschen und französischen Terpentinöle von *Pinus silvestris* angezeigt. Es ist das in unserem Laboratorium für das deutsche Terpentinöl bestätigt worden, allerdings an einem Handelsprodukte. Um eine ganz sichere Antwort auf diese Frage geben zu können, muß man einen positiven Beweis an einem Terpentinöle haben, dessen Herkunft ganz sicher ist. Die Pinenfraktion enthält eine kleine Menge des *Camphens*, was natürlich die Qualität des Öles nicht beeinflussen kann, jedenfalls nicht im negativen Sinne.

In den niedrigeren Anteilen des Kiefernterpentinöls habe ich beständig kleine Mengen Azeton gefunden, welches teilweise in das Destillationswasser übergeht.

Ich habe es für ein Zersetzungsprodukt der Terpenderivate gehalten, doch weist Iwanow⁴⁰ darauf hin, daß dem Azetone auch eine Rolle in der Terpensynthese der Pflanze gehören dürfte.

In der Carenfraktion ist von Semmler und Schiller d- Δ^4 -Caren gefunden worden. Auch wir haben einmal dieses Terpen konstatiert, aber später nicht mehr, und so will ich mit einer bestimmten Behauptung über diesen Bestandteil des Kiefernterpentinöls abwarten.

⁴⁰ Л. А. Иванов. Биологические основы использования хвойных СССР в терпентинном производстве. 1934, 59.

Weiter wurde von uns in einem Holzterpentinöle der Kiefer *Limonen* in kleiner Menge konstatiert, aber vergeblich nach Terpinolen gesucht, was einige russische Forscher festgestellt zu haben glauben. Einige Bestandteile, die in dem amerikanischen Holzterpentinöle vorkommen, wie z. B. Terpinen, Cineol, konnten wir in unserem Holzterpentinöle nicht feststellen.

In dem amerikanischen Pine oil sind größere Mengen *Terpineol* enthalten. Wir haben diesen Alkohol in allen untersuchten Holzterpentinölen feststellen können, doch ist sein Gehalt in unserem Öle bedeutend kleiner, als in dem amerikanischen Holzterpentinöle.

Borneol und *Fenchylalkohol* sind in kleinen Mengen gefunden worden.

Dasselbe kann man über den *Campher*gehalt sagen. Verbenon wurde nicht gefunden.

Die allerhöchsten Fraktionen des Kiefernholzterpentinöls enthalten *Cadinen*.

Par sila priedes koka terpentīnēļu⁴¹.

Kopsavilkums.

Ievainojot skuju kokus, iztek sveķi, kurus pusšķidrā veidā sauc par terpentīnu. Destillējot ar ūdens garaiņiem, terpentīnu var sadalīt šķidrā, gaistošā terpentīnēļā un cietā kolofonijā, kas abi tiek plaši lietoti teknikā un dziedniecībā.

Minētos trīs produktus visvairāk ražo Ziemeļamerikas Savienotajās valstīs (apm. $\frac{3}{4}$ patēriņa). No Eiropas valstīm terpentīna produktu ražošana visvairāk izplatīta Francijā, netālu no Bordò pilsētas.

Bez sveķu terpentīnēļas vēl ražo sausas destillācijas terpentīnēļu, pa lielākai daļai kā blakus produktu koka darvas ražošanā. Šai terpentīnēļai ir dažādas īpašības, skatoties pēc ražošanas paņēmiena: samērā labas kvalitātes ir ar krāsniem iegūtās terpentīnēļas, zemāka labuma retoršu terpentīnēļas un vissliktākās katlu terpentīnēļas. Šīm terpentīnēļām ir vācu valodā pat īpašs nosaukums (Kienöl), un tās netiek uzskatītas par īstām terpentīnēļām⁴², lai gan labi tīrītas tās dažreiz maz atšķiras no īstajām terpentīnēļām. Tomēr to sastāvs bieži vien ir citāds. It sevišķi tas sakāms par galveno terpentīnēļas sastāvdaļu — pinēnu, kas dažreiz šais eļļās nemaz nav atrodams. Sausas destillācijas terpentīnēļas ražošana tiek piekopta visvairāk Austrumeiropā, it īpaši Krievijā un Skandināvijas valstīs.

Sausai destillācijai par izejmateriālu der lielāko tiesu priežu celmi un vispār sveķaina skuju koku koksne. Koksne esošos sveķus sausas destillācijas gaitā siltums stipri ietekmē nevēlamā veidā, un tamdēļ ir radusies doma par sveķaina koka maigāku apstrādāšanu, kombinējot pārtvaicēšanu ar ūdens garaiņiem un ekstrak-

⁴¹ Referēts Latvijas ķīmijas biedrības 1938. g. 10. februāra sēdē. (Latv. Farmac. žurn. 16, 115.)

⁴² Lieferungsbedingungen für Terpentinöl. 1927.

ciju ar gaistošiem šķīdinātājiem, piem., ar benzīnu. Tā iegūst gan ne visai gaišu, bet tehniskām vajadzībām tomēr pilnīgi derīgu kolofoniju un tā saukto koka terpentīnelli, kuŗu parasti sadala trīs frakcijās: zemākā frakcijā, kas ļoti līdzīga sveķu terpentīnellai, vidējā frakcijā un augstākā frakcijā, kuŗa vārās pāri par 200° un kuŗai ir īpatnējs sastāvs un arī īpatnējs izlietošanas veids.

Koka terpentīnellas ražošanas sākumi meklējami Ziemeļamerikas Savienotajās valstīs, kur arī izkopta tās ražošanas tehnika⁴³.

Tā kā patstāvīgās Latvijas tapšanas laikā iesāktā sveķu ražošana drīz izbeidzās, tad autors ir uzsācis 1928. gadā koka terpentīnellas ražošanas mēģinājumus no sila priedes Latvijā, jo Amerikā, kā zināms, sveķu ražošanai tiek izlietotas citas priedes sugas.

Vispirms mēģinājumi ir izdarīti ar sveķainu malku, tad ar apmēram 20 gadus veciem celmiem un vēlākā laikā izmeklēti arī divu terpentīnellas fabriku ražojumi.

Viena no šīm fabrikām — „Jugla“ ražo tikai terpentīnelli, otra — „Mērsrags“ arī kolofoniju un sadala iegūto koka terpentīnelli nupat minētajās trīs frakcijās. Šai darbā aprakstīti kopējās, nesadalītās eļļas izmeklēšanas rezultāti. Eļļas augstākai frakcijai, tā saucamai smagajai eļļai, būs veltīts nākošais darbs.

Bez tam izmeklēti arī divi Krievijas koka terpentīnellas paraugi no Kazanā un Permas, kur jau priekš pasaules kara sāka ražot koka terpentīnelli pēc Ļubarska „alkaliskās“ metodes.

Pirmā frakcija (Tab. 64. lp.) atbilst apmēram pinēna saturam, vidējā — karēnam un augstākās — terpēnu alkoholiem.

Visās terpentīnellās ir *d*- α -pinens, *d*- Δ^3 -karēns un *terpineols*.

⁴³ L. F. Hawley and R. C. Palmer. Distillation of resinous wood by saturated steam. 1912.

F. P. Veitch and M. G. Donk. Wood turpentine, its production, refining, properties and uses. 1912.

O. A. Pickett and J. M. Schantz. New uses of Naval Stores products. Industrial and Engineering Chem. 26. (1934), 708.

K. C. Palmer. Turpentine and Rosin from wood wastes by the steam and solvent process. Ibidem, 703.

Izmeklēto eļļu fizikālās īpašības redzamas tabulā:

Terpentīnēja	d	α_D	Frakcijas līdz 165° %	Frakcijas no 165° līdz 180° %	180° un augstāk verdošās frakcijas %
No sveķiem	0,865 t° 20°	+16° 24'	59,4	36,2	4,5
No sveķaina koka stumbra	0,865 t° 20°	+11° 8'	48,3	38,8	12,4
No celmiem	0,868 t° 20°	+19° 21'	26,1	51,0	20,4
„Juglas“ I paraugs . . .	0,866 t° 15°	+13° 10'	61,6	30,2	8,0
„Juglas“ II paraugs . . .	0,867 t° 15°	+12° 40'	58,06	29,4	12,56
„Mērsraga“ paraugs . . .	0,8615 t° 15°	+15° 51'	7,02	68,51	24,4
Permas paraugs	0,862 t° 21°	+18° 32'	56,5	20,0	23,5

Atsevišķos eļļu paraugos atrasti: *acetons, kamfēns, d- Δ^4 -karrēns, silvestrēns, limonēns, kampars, fenhīlalkohols, borneols un kadīnēns*. Terpēnu alkoholi atrodas pa daļai brīvā, pa daļai saistītā veidā, visvairāk ar etiķskābi. Terpentīnēļļas vidējais iznākums no sveķaina virszemes koka ir 2,6%, no celmiem (20 gadu veciem) 0,93%.

Pēc Lazareviča⁴⁴ pētījumiem visvairāk terpentīnēļļas ir apmēram 25 gadu veciem celmiem (līdz 8,8%). Līdz tam terpentīnēļļas saturs pieaug un pēc tam krīt. Sacītais attiecas uz smilšu zemes priežu celmiem. Mālu un purvainas zemes celmiem terpentīnēļļas saturs ir ievērojami zemāks: 0,43 līdz 1,56%.

Sila priedes koka terpentīnēļļā ir stipri daudz karēna, kas patlaban maz tiek lietots ķīmiskā rūpniecībā, bet tam ir lielākas par pinēnu autoksidācijas spējas, kas varētu noderēt krāsu rūpniecībā.

⁴⁴ Л. А. Иванов. Биологические основы использования хвойных СССР в терпентинном производстве. 1934, 94.

Vecāku celmu eļļā pinēna saturs samazinās, bet pieaug karēna saturs un palielinās alkohola daļa.

Šā darba eksperimentālajā daļā piedalījušies mag. pharm. H. Riekstiņš, J. Kagans, F. Levins, Z. Bonders, V. Lasis un A. Gulbis.

P L L
144K

AFV Nr. II/00723. Eksemplāru skaits 1100. Papīrs iespie-
žamais H 1 c 45 kg, 67 × 95 cm, no Jaunclema papīra
fabrikas. Iespiests un brošēts Latvijas vērtspapīru
spiestuvē 1943. g. Nr. 24604. V 1132.