

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. 4

J. MAIZĪTE, M. DŪMIŅA und A. MAIZĪTIS

# Über das Harzterpentinöl der Kiefer

RIGA  
LATVJU GRĀMĀTA  
1943

UDK 665.  
Ma 286 P  $\frac{LU}{144K}$

8

L U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
~~93-1752~~

## Über das Harzterpentinöl der Kiefer.

*J. Maizīte, M. Dūmiņa und A. Maizītis.*

Aus dem Laboratorium für Untersuchung der Arzneimittel der Universität in Riga.

Während in der älteren Literatur über das Harzterpentinöl fast nur von dem französischen und amerikanischen Terpentinöle die Rede ist, findet man in neuerer Zeit auch Angaben über die Terpentinöle anderer Länder: Spanien, Portugal, Griechenland, Mexiko, sowie auch südostasiatischer Herkunft, z. B. aus Indien und Japan. Auch unserer einheimischen Kiefer als Quelle des Terpentins wird seit einiger Zeit eine gewisse Aufmerksamkeit geschenkt. Es sind allerdings auch aus der früheren Literatur Daten über das deutsche, russische, schwedische, finnische und polnische Terpentinöl bekannt, dieselben beziehen sich aber meist auf das Kienöl, welches in diesen Ländern seit längerer Zeit nach verschiedenen Verfahren und von verschiedener Qualität hergestellt wird.

Es war im vergangenen Jahrhunderte nur ein Ort bekannt, wo das Terpentinöl aus dem Harze der Kiefer in grösserem Massstabe gewonnen wurde, nämlich in dem Gebiete des Flusses Waga in den Gouvernements Archangelsk und Wologda des ehemaligen Russischen Reiches, wo das sogenannte „Schwefel-terpentinöl“ destilliert wurde. Aber auch in diesem Gebiete kann die Harzgewinnung mehr als Nebenproduktion der Kiefernteerdestillation betrachtet werden und dieselbe schwankte nur zwischen 5- bis 10- tausend Pud<sup>1</sup> jährlich. Dieses Terpentinöl ist seinerzeit von J. Maizīte<sup>2</sup> untersucht und über die Zusammensetzung und Gewinnung desselben berichtet worden.

Um die Rentabilität der Harzung der Kiefer zu erforschen, sind am Ende des vergangenen und am Anfange des laufenden Jahrhunderts in verschiedenen Gegenden des damaligen Russlands Harzungs-

<sup>1</sup> 1 Pud = 16,38 kg.

<sup>2</sup> Зап. Импер. Русск. технич. общ. 1914. Nrn. 8—10. Arch. der Pharmazie. 261, 207 (1923.).

versuche unternommen worden, über welche gelegentlich in der Mitteilung über die eigenen Versuche in Livland berichtet worden ist<sup>3</sup>.

Aus den Resultaten dieser Versuche war ersichtlich, dass die Harzgewinnung in dem Mittelgebiete Russlands wohl rentabel sein kann, im nördlichen Teile muss man aber jedesmal erwägen, ob die Verkehrsverhältnisse, Arbeitslöhne usw. dafür günstig sind, da die Harzungszeit in dieser Gegend sehr kurz ist. Dass das gewonnene Terpentinöl von guter Qualität sein kann, darüber war man damals schon im klaren.

Während des ersten Weltkrieges sind die Versuche meist nicht fortgesetzt worden, obwohl sonst gerade damals der Rohstofffrage in Russland eine grosse Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Das Interesse an der Harzung der Kiefer war aber inzwischen in Deutschland erwacht, und man kann darüber in der chemischen, forstwirtschaftlichen und technischen Literatur eine ganze Reihe von Arbeiten derjenigen Industriegebiete finden, die das Terpentinöl verbrauchen<sup>4</sup>.

Alle diese Arbeiten haben viel Interessantes ergeben, doch in der Nachkriegszeit nicht zu einer Terpentinindustrie in Deutschland geführt, und das deutsche Terpentinöl war bald von den ausländischen Produkten fast ganz verdrängt.

Ich will bei den Arbeiten der ersten Periode nur insofern verweilen, soweit dieselben chemischen Inhalts sind.

In den letzten 10 Jahren sind die Harzungsversuche von neuem aufgenommen worden und scheinen jetzt, dank einigen Beobachtungen und Erfahrungen, sowie dem Einsetze des Arbeitsdienstes, mit Erfolge gekrönt zu sein.

Über die Eigenschaften des deutschen Harzterpentinöls finden wir zuerst Angaben bei F. Henrich<sup>5</sup>. Er hat in der Umgebung von Erlan-

<sup>3</sup> Фармацевт. журналъ. 51,3 (1912).

<sup>4</sup> Eine Zusammenfassung der biologischen Forschungsergebnisse der ersten Periode kann man in der Abhandlung von E. Münch, Naturwissenschaftliche Grundlagen der Kiefernharzung, 1919, finden. Die chemischen und technologischen Fragen sind in der Chemiker-Zeitung und Zeitschrift für angewandte Chemie der betreffenden Jahrgänge besprochen worden. Die Verbraucherinteressen finden ihre Beleuchtung in Papier-Zeitung, Farben-Zeitung, Seifensieder-Zeitung, Seifenfabrikant u. anderen. Kurze Referate über alle diese Arbeiten kann man in den Berichten Schimmel & Co. finden.

<sup>5</sup> Chemiker-Zeitung. 40 (1916), 673. Zeitschrift für angewandte Chemie. 34 (1921), 363.

gen Terpentin gesammelt, woraus 24,7% eines Terpentinöls mit  $d_{\frac{20}{40}} = 0,8464$ ,  $\alpha_D = + 9,58^\circ$ ,  $[\alpha]_{\frac{20}{D}} = + 11,32^\circ$  gewonnen wurde. Im Jahre 1918 wurde das Harz zweimal gesammelt: am 15. Juli und 19. August. Aus dem Juli-Terpentine wurden 21,8% des Öles mit  $d_{\frac{20}{40}} = 0,856$  und  $\alpha_{\frac{20}{D}} = + 16,1^\circ$  gewonnen. Aus dem August-Terpentine war die Ausbeute des Öles 24,3%. Das Öl hatte  $d_{\frac{20}{40}} = 0,8573$ ,  $\alpha_{\frac{20}{D}} = + 13,6^\circ$ . Das Terpentin war in beiden Fällen aus Bäumen einer Lage gesammelt worden. Am 30. August wurden von Bäumen auf „fetterem“ Boden Terpentin gesammelt, welches 22,8% Terpentinöl ergab:  $d_{\frac{20}{40}} = 0,9567$ ,  $\alpha_{\frac{20}{D}} = + 10,58^\circ$ . In dem Öle wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen konstatiert.

Schimmel & Co.<sup>6</sup> stellten bei einem von H. Wislicenus gewonnenem Öle (Ausbeute 32%) folgende physikalische Eigenschaften fest:  $d_{15^\circ} = 0,866$ ,  $\alpha_D = - 17^\circ 15'$ ,  $n_{\frac{20}{D}} = 1,46560$ , S. Z. = 0,3, E. Z. = 19.

Beim Fraktionieren gingen über: 159—160° — 16%, 160—161° — 33%, 161—163° — 30%, 163—172° — 13%, Rückstand — 6%.

F. Semmler und H. v. Schiller<sup>7</sup> haben deutsches Scharrharz- und Balsamterpentinöl untersucht.

Das Scharrharzterpentinöl hatte  $d_{20^\circ} = 0,854$ ,  $n_D = 1,471$ ,  $\alpha_D = + 17^\circ 50'$ .

Die erste Fraktion 156—167° (80% des Öles) enthielt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, in der zweiten wurde Caren festgestellt.

Das Balsamterpentinöl stammte aus Biebrich am Rhein. Es war farblos und hatte  $d_{20^\circ} = 0,863$ ,  $n_D = 1,4709$ ,  $\alpha_D = - 16^\circ 25'$ .

Von der Fraktion 158—168° waren 45%, 168—175 — 50%, Rückstand — 5%. Das Öl gab keine Sylvestrenreaktion und enthielt  $\Delta^3$ -Caren.

<sup>6</sup> E. Gildemeister. Die ätherischen Öle. 3. Auflage, 2. Bd., 107 (1929).

<sup>7</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 60, 1591 (1927).

K. Stephan<sup>8</sup> hat ein Terpentinöl untersucht, welches im Sommer 1934 bei Zeithain in Sachsen gewonnen wurde:  $d_{20^{\circ}} = 0,864$ ,  $\alpha_D = -17,25^{\circ}$ . Das Öl enthielt  $\alpha$ -Pinen — etwa 33%, Camphen — 6%,  $\beta$ -Pinen — 17%, Caren — 30%. Es siedete bis  $160^{\circ} - 10\%$  und über  $175^{\circ} - 9\%$  des Öles, Rückstand — 5%.

H. Wienhaus, H. Ritter und W. Sandermann<sup>9</sup> untersuchten ein Kiefernterpentin, welches 20% eines Öles mit  $d_{20^{\circ}} = 0,861$ ,  $\alpha_D = +20^{\circ} 83'$ ,  $[\alpha]_D = +24,25^{\circ}$  ergab.

Die Kiefer gibt bekanntlich weniger Harz als die anderen Pinusarten, welche übrigens meist in südlicheren Ländern wachsen. Man hat Versuche gemacht, die Harzausbeute zu erhöhen. Von denselben scheint das Reizungsverfahren nach Hessenland besonders gute Resultate zu geben. Über dieses Verfahren ist schon eine bedeutende Literatur<sup>10</sup> vorhanden, woraus zu ersehen ist, dass die Terpentinausbeuten wirklich bedeutend höher sind, wenn man die Wunde mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Über die Eigenschaften dieser Harzungsprodukte teilen M. Hessenland, G. Stephan und M. Leo<sup>11</sup> folgendes mit.

Ohne Reizung: Terpentinöl . .	23,2%
Rohharz . . .	71,5%
Wasser . . .	4,6%

Das Terpentinöl hatte  $d_{20^{\circ}} = 0,860$ ,  $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = -19,4^{\circ}$ .

Reizung mit 25% Salzsäure:

Terpentinöl . .	23,4%
Rohharz . . .	70,4%
Wasser . . .	5,7%

Das Terpentinöl hatte  $d_{20^{\circ}} = 0,860$ ,  $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = +20,4^{\circ}$ .

<sup>8</sup> Journ. für prakt. Chemie. 143, 123 (1935).

<sup>9</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 69, 2198 (1936).

<sup>10</sup> M. Hessenland und G. Michael. Harzgewinnung nach dem Reizmittelverfahren. Chem.-Zeit. 62, 19 (1938). Über dasselbe: 1) Zeitschr. für ang. Chemie. 48, 638 (1935); 2) Forschungen und Fortschritte. 1935, 363; 3) Forstarchiv. 1936, 58; 4) Umschau. 1936, 245; 5) D. R. P. Nr. 638 451 und 642 002; 6) Diss. Koblun. Handelshochschule Königsberg Pr. 1935; 7) Diss. Splitter. — Ebenda. 1937.

<sup>11</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 69, 2473 (1936).

W. Sander mann<sup>12</sup> teilt später mit, dass das durch Reizung gewonnene Balsam auch gewisse Schattenseiten hat, denn es enthält zuweilen bis 0,1% Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur keine Isomerisation hervorruft, sich aber bevorzugt an Terpentinöl anlagert. Je weniger Wasser, desto besser findet die Anlagerung statt.

Beim Schmelzen beschleunigt die Salzsäure die Umlagerung der Harzsäuren, wodurch die starke Kristallisation des Reizmittelkoloophoniums bedingt wird, was bei einigen Anwendungszwecken des Koloophoniums störend ist. Man kann allerdings das Balsam mit gewissen Mitteln von der Salzsäure befreien, aber meist ist es für die Technik zu kostspielig. Doch gibt es Anwendungsmöglichkeiten, wo der kleine Salzsäuregehalt und die Kristallisation des Koloophoniums nicht schädlich ist oder die Defekte im Anwendungsprozesse leicht beseitigt werden können. Es soll auch Reizterpentine sein, die keine Salzsäure enthalten.

Wieviel Harzterpentinöl jetzt in Deutschland produziert wird, ist uns nicht bekannt. Nach einer Mitteilung von C. Becher jun.<sup>13</sup> ist in der 47. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Köln (1934) die Frage: „Kann Deutschland seinen Harz- und Terpentinölbedarf selbst decken?“ mit „Ja“ beantwortet worden.

Das französische Kiefernharzterpentinöl soll nach Dupont und Barraud<sup>14</sup> Pinen — 60,6%, Nopinen — 17,4%, Caren — 16,9%, Alkohole und Sesquiterpene 5,1% enthalten.

Das finnische Terpentinöl ist zuerst von A. Tschirch und Niederstädt<sup>15</sup> bei der Gelegenheit der Untersuchung des Kiefernharzes untersucht worden. Sie geben nur einige physikalische Daten an.

Eingehender ist das finnische Terpentinöl von O. Aschan<sup>16</sup> untersucht worden. Er hat darin  $\alpha$ -Pinen, d-Sylvestren und Dipenten gefunden. Auch in einer späteren Arbeit von O. Aschan finden wir Daten über das finnische Harzterpentinöl<sup>17</sup>.

<sup>12</sup> Chem.-Zeit. 66, 73 (1942); Bull. de l'Institut. du Pin. 1937, 137; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 71, 2005 (1938), 74, 154 (1941).

<sup>13</sup> Chem.-Zeit. 59, 525 (1935). Siehe auch 58, 472 (1934).

<sup>14</sup> Chimie et Industrie 19. Sond. Nrn. 559—61. Chem. Zentralblatt. 1928 II, 2516.

<sup>15</sup> Arch. der Pharmazie. 239, 167 (1901).

<sup>16</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1447 (1906).

<sup>17</sup> Liebig's Annalen. 461, 1 (1928).

Über das russische Harzterpentinöl sind kurze Mitteilungen von Mendelejew<sup>18</sup>, Flawitzky<sup>19</sup>, Schkateloff<sup>20</sup>, Tischtschenko<sup>21</sup>, Wolkow<sup>22</sup> und Parry<sup>23</sup> veröffentlicht worden, in denen nur physikalische Eigenschaften angeführt sind.

In einer kurzen Mitteilung teilt J. Schindelmeiser<sup>24</sup> mit, dass er in einem russischen Harzterpentinöle ausser Pinen, Sylvestren und Dipenten auch Nopinen gefunden hat. Eingehende Untersuchungen über das russische Harzterpentinöl im Handel, also aus dem Wagagebiete, sind von J. Maizite<sup>25</sup> ausgeführt worden. Es wurde d- $\alpha$ -Pinen, d-Sylvestren, l-Limonen, Dipenten und Terpeneol konstatiert. In den niedrigen Anteilen wurde Azeton gefunden.

Es sei schliesslich erwähnt, dass eine gute Übersicht über die Gewinnung des Terpentinöls in Russland in einer Arbeit von W. Kind<sup>26</sup> zu finden ist.

In Sowjet-Russland ist die Harzgewinnung in den letzten 20 Jahren bedeutend gesteigert worden. Nach Krestinski<sup>27</sup> soll die Produktion des Terpentinöls von 413 Tonnen im Jahre 1926 auf 51.124 im Jahre angewachsen sein.

Das gewonnene Terpentinöl ist inzwischen auch eingehend untersucht worden, wobei merkwürdigerweise die früheren Arbeiten gar nicht erwähnt werden. Die Untersuchungen sind meist von Krestinski und seinen Schülern in der Forstakademie bei Leningrad und von B. Arbusow im chemischen Laboratorium der Universität Kasan ausgeführt worden.

<sup>18</sup> Менделѣевъ. Органическая химия. 2 изд., 400.

<sup>19</sup> Изслѣдованіе естественныхъ смоль хвойныхъ. Казань. 1883. Зап. Ново-Александр. инст. X, 25 (1897).

<sup>20</sup> Sur les propriétés de la resine et le traitement de la gemme. Bordeaux. 1908, 10.

<sup>21</sup> Зап. Импер. Русск. технич. общ. 34, 75 (1900).

<sup>22</sup> Труды по лѣсному опытному дѣлу въ Россіи. 42, 17 (1912).

<sup>23</sup> Chemist and Druggist. 81, 655 (1912).

<sup>24</sup> Chem.-Zeit. 1908. Nr. 1.

<sup>25</sup> Фармацевт. журналъ, 51, 3 (1912). Зап. Импер. Русск. технич. общ. 1914. Nrn. 8—10. Arch. der Pharmazie. 261, 207 (1923).

<sup>26</sup> Зап. Импер. Русск. технич. общ. 1914. Nrn. 10—11.

<sup>27</sup> Е. Гильдемейстер и Ф. Гофман. Эфирные масла хвойныхъ. 1935, 143.



B. Arbusow<sup>28</sup> hat seine Harzungsversuche in der Umgebung von Kasan ausgeführt. Die Harzungen sind nach einer Methode von A. Arbusow, die die Verflüchtigung des Öles möglichst ausschliesst, und nach dem französischen Verfahren ausgeführt worden.

Nach dem Verfahren von Arbusow wurden 18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bis 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Terpentinöl gewonnen, welches 80 bis 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Pinen mit  $\alpha \frac{15^{\circ}}{D} = + 41,76^{\circ}$  enthielt. Aus dem nach dem französischen Verfahren gewonnenen Terpentine wurde ein Terpentinöl mit  $\alpha \frac{15^{\circ}}{D} = - 25,87^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}} = 0,8649$  gewonnen. Das Öl bestand aus d- $\alpha$ -Pinen 81<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, d- $\Delta^3$ -Caren 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, höhere Fraktionen 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. In einer späteren Arbeit<sup>29</sup> teilt Arbusow mit, dass er nach dem französischen Verfahren ein Terpentinöl mit  $\alpha_D = + 25,6^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}} = 0,865$  erhalten habe. Dieses Terpentinöl bestand aus d- $\alpha$ -Pinen — 76,48<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, d- $\Delta^3$ -Caren — 13,67<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, l-Terpen — 6,87<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, höhere Fraktionen — 1,20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Das l-Terpen siedete unter 7 mm Druck bei 55 bis 65<sup>0</sup>.  $\alpha_D = - 26,28^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}} = 0,870$ .

W. Krestinski, S. Malewskaja und F. Solodki<sup>30</sup> haben den Einfluss des Waldtypus auf die Zusammensetzung des Terpentinöls untersucht. Die auf Pinetum myrtillosum, quercitosum herbose, oxalidosum und sphagnosum in der Umgebung von Gorkij, Brjansk und Leningrad ausgeführten Versuche haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Öle ziemlich ähnlich ist.

Krestinski und Malewskaja<sup>31</sup> haben weiter Untersuchungen ausgeführt, um den Einfluss der Jahreszeit auf die Zusammensetzung

Monat	Pinetum oxalidosum			Pinetum sphagnosum		
	$\alpha$ -Pinen	Caren	Rückstand	$\alpha$ -Pinen	Caren	Rückstand
Juni . . . . .	70	27	3	75	23	2
August . . . . .	74	20	6	75	19	6
September . . . . .	77	17	6	80	17	3

<sup>28</sup> Изучение состава живицы из *Pinus silvestris*. Журн. Русск. хим. общ. 58, 747 (1927); 60, 707 (1928). О химическом составе русского живичного скипидара из *Pinus silvestris*. Ebenda 61, 257 (1929).

<sup>29</sup> Журн. прикладн. химии. 7, 757 (1934).

<sup>30</sup> Журн. прикладн. химии. 3, 681 (1930).

<sup>31</sup> Журн. прикладн. химии. 6, 1063 (1933).

des Terpentinsöls zu erforschen. Es wurden je 3 Muster von *Pinetum oxalidosum* und *Pinetum sphagnosum* untersucht.

Es sind also keine grossen Schwankungen im Gehalte der einzelnen Bestandteile zu konstatieren. Immerhin steigt der Pinengehalt gegen Herbst und in derselben Zeit sinkt der Carengehalt. Es konnten weiter kleine Quantitäten des Camphens festgestellt werden, ebenso wie die Anwesenheit eines unbekanntes Terpens.

Ein recht reiches Material über das Terpentinsöl aus verschiedenen Gegenden Russlands haben A. Pirjatinski und Sorkina<sup>32</sup> bearbeitet. Ihre Resultate haben sie in 3 Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe des Terpentinsöls enthält 70—75% Pinen, die zweite circa 52% Pinen, aber mehr Caren — 33%; die dritte Gruppe enthält ebenfalls viel  $\alpha$ -Pinen — 72%, wenig  $\Delta^3$ -Caren — 6,7% und kleine Mengen  $\beta$ -Pinen — 6—8%.

Die Versuche sind bei Moskau, Gorkij, in Weissruthenien und West- und Ostsibirien ausgeführt worden. Aus denselben könnte man folgern, dass das Terpentinsöl doch in einzelnen Gegenden verschieden sein kann. Da das Sammeln des Harzes unter gleichen Bedingungen geschehen ist, so könnten die Variationen der Kiefer in Betracht kommen.

Die Handelsprodukte des Harzterpentinsöls sollen nach Malewskaja 60—71%  $\alpha$ -Pinen enthalten.

Interessant ist eine Beobachtung von W. Krestinski und L. Baschenowa-Koslowskaja<sup>33</sup>, dass ein Terpentinsöl aus der Nähe von Leningrad linksdrehend gewesen ist:  $\alpha_D = -6,01^\circ$ ,  $d_{20^\circ} = 0,873$ ,  $n_{D20^\circ} = 1,47262$ . Es enthielt 1-Pinen — 69%, 1-Camphen — 5%,  $\Delta^3$ -Caren — 14,5%, Phellandren — 1,5%, höhersiedende Anteile — 10%. Es sind übrigens auch Fälle bekannt, wo französisches Terpentinsöl von *Pinus maritima* eine kleine Rechtsdrehung hatte.

Bei den quantitativen Bestimmungen haben die russischen Forscher meist die physikalische Analyse nach Darmois<sup>34</sup> und Dupont<sup>35</sup> angewandt.

<sup>32</sup> Thesen der Vorträge auf der 1. allrussischen forstchemischen Konferenz in Moskau. 1934, 67.

<sup>33</sup> Журн. прикладн. химии. 3, 681 (1930).

<sup>34</sup> Annales de Chimie et Physique. 8, 22 (1911), 247, 495.

<sup>35</sup> G. Dupont. Les essences de therebinthine. Paris 1926, 97.

Der Gehalt des Terpentins an Terpentinöl ist nach Pigulewski<sup>36</sup> im Momente des Ausflusses 25,29%, in Einzelfällen soll er 31% gleichen. Nach Arbusow soll die Ausbeute sogar 35,5% erreichen, falls man unter Luftabschluss arbeitet.

Die Untersuchungen der russischen Forscher haben das Vorhandensein des  $\alpha$ -d-Pinens im Kiefernterpentinöl bestätigt. Als zweiter bedeutender Bestandteil kommt d- $\Delta^3$ -Caren in Betracht. In den Zwischenfraktionen hat man zuweilen kleine Quantitäten Camphen konstatiert. Es ist in einigen Fällen auch  $\beta$ -Pinen festgestellt worden. In dieser Hinsicht ist eine Arbeit von J. Salkind und A. Bulawski<sup>37</sup> beachtenswert. Die Autoren haben einige Muster des Harzterpentinöls aus Kuskowo in Mittel-Russland untersucht und mit sehr sorgfältiger Fraktionierung einen Anteil zwischen  $\alpha$ -Pinen ( $\alpha_D = +20,58^\circ$ ) und  $\Delta^3$ -Caren ( $\alpha_D = +12,15^\circ$ ) isoliert, der eine Linksdrehung hatte:  $\alpha_D = -5,43^\circ$ . Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Mitte konnten aus 30 g des Öles 0,2 g Nopinsäure mit Schmp. 126–127° erhalten werden.

Die Fraktion 164–164,5° dieses Terpentinöls hatte  $d_{15^\circ} = 0,8732$ ,  $\alpha_D = -19,01^\circ$ .

Das untersuchte Terpentinöl enthielt im Ganzen: d- $\alpha$ -Pinen — 64%, l- $\beta$ -Pinen — 6%, d- $\Delta^3$ -Caren — 14%, höhersiedende Anteile — 12%. Dieses Terpentinöl war längere Zeit aufbewahrt worden. Ein anderes Terpentinöl aus derselben Gegend zeigte nur eine Erniedrigung der Rechtsdrehung, aber keine Linksdrehung der dem  $\beta$ -Pinen entsprechenden Fraktion.

Auch zwei sibirische Öle enthielten  $\beta$ -Pinen. Es ist nun die Vermutung ausgesprochen worden, ob vielleicht diese Öle nicht teilweise aus dem Fichtenharze (von *Picea excelsa*) stammten, in welchen von J. Maizite<sup>38</sup> seinerzeits zuerst  $\beta$ -Pinen konstatiert worden ist. Schliesslich sei hier angeführt, dass vor etwa 20 Jahren auch im Lehrforst der Universität Dorpat Harzungsversuche an der Kiefer von K. Weberg<sup>39</sup> ausgeführt, aber die gewonnenen Produkte nicht weiter untersucht worden sind.

<sup>36</sup> Журн. Русск. физ.-хим. общ. 59, 300 (1927).

<sup>37</sup> Журн. общей химии. IX, 369 (1939).

<sup>38</sup> Фармацевт. журналъ. 51, 325 (1912). Arch. der Pharmazie. 261, 99 (1923).

<sup>39</sup> Nach freundlich zugeschicktem „Tartu Üllikooli õpemetuskouna toimetused“ Nr. 4, 1925.

### Experimenteller Teil.

Die Harzungsversuche an der Kiefer sind in Lettland zuerst von Mizkewitsch<sup>40</sup> im Jahre 1904 angestellt worden. Dieselben haben zu keinem positivem Resultat geführt. In den Jahren 1913 und 1914 hat Mizkewitsch seine Versuche von neuem aufgenommen, und diesmal scheinen die Resultate besser gewesen zu sein, da im Jahre 1915 sogar der Vorschlag gemacht wurde, eine Terpentinölfabrik einzurichten<sup>41</sup>, aber dazu ist es nicht gekommen, was wohl durch die Kriegsverhältnisse zu erklären ist. Mizkewitsch hat also nur Harzungsversuche gemacht, das Harz aber nicht weiter verarbeitet und die Harzungsprodukte nicht untersucht.

Das hat nun zuerst in Lettland J. Maizīte<sup>42</sup> getan. Die Versuche sind in den Jahren 1910 und 1911 in dem Gesinde Letschi (zwischen Wolmar und Wenden) ausgeführt worden. Es wurde zuerst nach der französischen, meist aber nach der amerikanischen Methode geharzt und das gewonnene Terpentinöl weiter untersucht, wozu ja die Versuche hauptsächlich ausgeführt worden sind.

In den Jahren 1916 und 1917 sind während der Okkupationszeit von den deutschen Behörden in Kurland wieder Harzungen aufgenommen worden, doch sind darüber keine Daten veröffentlicht worden.

Auch in der Zeit des Sowjet-Lettlands im Jahre 1919 hat man die Absicht gehabt, Harzungen vorzunehmen, doch ist man nicht dazu gekommen.

Auf Initiative von A. Kalniņš<sup>43</sup> sind dann im Jahre 1920 im grösseren Massstabe Harzungsversuche unternommen worden, wobei auch das Forstdepartement beteiligt war. Die Harzgewinnung hat aber nicht lange gedauert, und im Jahre 1922 hat nur A. Ozoliņš<sup>44</sup> in den Wäldern um Windau geharzt, wenn man von einigen Versuchen seitens der Forstschulen absieht. Immerhin hat A. Ozoliņš eine De-

<sup>40</sup> Лъсной журналъ. 1905, 1560.

<sup>41</sup> Nach einer Mitteilung von Ing. A. Ozoliņš.

<sup>42</sup> Фармацевт. журналъ. 51, 3 (1912).

<sup>43</sup> Inž.-techn. A. Kalniņš. Sveķu tecināšana un pārstrādāšana. Rīga. 1920. A. Kalniņš. Die technischen Eigenschaften der Hölzer Lettlands. Verhandlungen des International. Kongresses forstlicher Versuchsanstalten. Stockholm 1929, 262.

<sup>44</sup> Inž. A. Ozoliņš. Sveķu rūpniecība. II Latvijas inženieru un tehniķu kongresa darbi. 1922, 224.

stillationsanstalt eingerichtet, und infolgedessen war lettländisches Terpentingöl im Handel zu haben. Einige Kilogramme davon wurden von uns erworben und von M. Dūmiņa in den Jahren 1926 und 1927 untersucht.

Infolge der ökonomischen Verhältnisse waren die Harzungen aber bald eingegangen und sind erst im Jahre 1940 erneuert worden. Diese Harzungsprodukte werden in der Fabrik „Jugla“ verarbeitet. Das Öl ist von A. Maizītis untersucht worden.

Beide Terpentingöle besaßen den eigentümlichen Balsamterpentinölgeruch und waren schwach gelblich gefärbt. Die physikalischen Eigenschaften der Öle waren folgende.

Tabelle 1.

Fabrik.	von Ozoliņš (1926)	in „Jugla“ (1941)
$d_{20}^0$	0,865	0,870
$\alpha_D^{20^0}$	+16°24'	+9°00'
$[\alpha]_D^{20^0}$	+18,90°	+10,40°

Beide Öle wurden darauf unter 756—760 mm Druck mit dem Dephlegmator destilliert und dabei folgende Fraktionen erhalten.

Tabelle 2.

Fraktionen	Terpentinöl vom Jahre 1926		Terpentinöl vom Jahre 1941	
	$\alpha_D$	Menge %	$\alpha_D$	Menge %
Bis 154°	+ 18,7°	0,4	+ 11,4°	0,5
154°—160°	+ 22,5°	5,9	+ 10,6°	1,1
160°—162°	+ 20,8°	25,7	+ 10,5°	2,7
162°—165°	+ 18,4°	27,4	+ 10,4°	28,9
165°—170°	+ 13,7°	27,3	+ 9,4°	38,4
170°—180°	+ 8,5°	8,9	+ 6,9°	17,9
über 180°	+ 2,0°	4,4	+ 6,0°	10,5

Wie ersichtlich, hat das Terpentinöl vom Jahre 1926 ein grösseres Drehungsvermögen und ist reicher an niedrigsiedenden Anteilen als das Öl vom Jahre 1941. Während das erste Öl 4,4% über 180° siedende

Anteile hat, besitzt das zweite Öl 10,5% davon. Es hängt wohl davon ab, dass das Harz des zweiten Öles länger aufbewahrt worden ist und auch teilweise Scharrharz enthalten hat. Dadurch wird der Pinengehalt infolge Verflüchtigung und Autooxydation kleiner, und der Carengehalt, sowie der Gehalt an sauerstoffenthaltenden Stoffen höher. Im Zusammenhang damit wird auch das spezifische Gewicht beeinflusst.

Bei der Destillation über Natrium wurden die bis 180° siedenden Fraktionen des Öles vom Jahre 1926 folgendermassen zerlegt (750 mm Druck).

Tabelle 3.

Fraktionen	$d_{20}^0$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	%
Bis 155°	—	+ 19,0°	+ 22,1°	0,5
155°—158°	0,860	+ 24,7°	+ 28,7°	8,2
158°—160°	0,860	+ 22,7°	+ 26,4°	12,9
160°—162°	0,861	+ 20,7°	+ 24,0°	24,0
162°—165°	0,861	+ 16,8°	+ 19,5°	17,0
165°—170°	0,862	+ 13,8°	+ 16,0°	26,9
170°—180°	0,863	+ 9,2°	+ 10,7°	7,4

Das Terpentinöl vom Jahre 1941 wurde mehrfach über Natrium destilliert und die bis 180° siedenden Fraktionen folgendermassen zerlegt.

Wie aus der Tabelle (Siehe Tabelle 4.) ersichtlich ist, sinkt das Drehungsvermögen mit dem Steigen der Siedetemperatur allmählich: es konnte bei circa 164—165° weder eine Umkehrung der Rechtsdrehung, noch eine Erniedrigung mit darauffolgender Steigerung erhalten werden, was auf das Vorhandensein von  $\beta$ -Pinen hinweisen würde.

Die niedrigste Fraktion des Harzterpentinöls der Kiefer hat oft ein etwas kleineres Drehungsvermögen als die nächste, also Pinenfraktion. Das hängt von dem Azetongehalte dieser niedrigen Fraktion ab. Auch diesmal wurde Azeton festgestellt. Dazu wurde die am niedrigsten siedende Fraktion des Terpentinöles mit Wasser geschüttelt und in der wässrigen Lösung das Azeton mit folgenden Reaktionen nachgewiesen:

1. Einige Tropfen der wässrigen Lösung wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht und darauf mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt: die Flüssigkeit wurde rotbraun und nach dem Ansäuern mit Essigsäure purpurrot.
2. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Natronlauge und Jodkalilösung fielen grosse Jodoformniederschläge aus.

Auch in der Destillationsflüssigkeit konnte mit denselben Reaktionen Azeton konstatiert werden.

Tabelle 4.

Fraktionen	Menge in g	Menge im Verhältnis		$\alpha_D$
		zu den über Na destill. Anteilen	zum Ausgangs- terpentinöl	
Bis 155°	60	2,61	2,00	+ 14,25°
155° — 156°	84	3,67	2,80	+ 14,00°
156° — 157°	116	5,06	3,88	+ 13,90°
157° — 158°	114	4,97	3,80	+ 13,50°
158° — 159°	151	6,59	5,04	+ 12,75°
159° — 160°	129	5,66	4,30	+ 12,20°
160° — 161°	155	6,76	5,18	+ 10,80°
161° — 162°	146	6,37	4,87	+ 10,60°
162° — 163°	158	6,89	5,28	+ 10,60°
163° — 164°	176	7,68	5,88	+ 10,50°
164° — 165°	138	6,02	4,60	+ 9,00°
165° — 166°	107	4,66	3,58	+ 8,75°
166° — 167°	132	5,76	4,40	+ 7,75°
167° — 168°	111	4,84	3,70	+ 6,90°
168° — 169°	105	4,58	3,50	+ 6,30°
169° — 170°	83	3,62	2,77	+ 5,55°
170° — 171°	76	3,31	2,54	+ 5,05°
171° — 172°	50	2,18	1,67	+ 4,55°
172° — 173°	50	2,18	1,67	+ 4,10°
173° — 174°	15	0,65	0,50	+ 2,60°
174° — 175°	9	0,39	0,30	+ 2,10°
175° — 176°	10	0,44	0,34	+ 1,75°
176° — 177°	7	0,31	0,24	+ 1,60°
177° — 178°	8	0,35	0,27	+ 1,10°
178° — 179°	7	0,31	0,24	+ 0,50°
179° — 180°	2	0,09	0,07	+ 0,40°
Rückstand	40	1,74	1,34	—
Verlust	53	2,31	1,77	—

Beim Sättigen der konzentrierten wässrigen Lösung mit Pottasche schied sich Azeton auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Es war aber zu wenig, um es quantitativ zu bestimmen.

In der Fraktion 155—158° wurde das Pinen mit Monochlorhydrat nachgewiesen. Dazu wurden 60 g dieser Fraktion unter sorgfältiger Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Es wurden 13,5 g des Monochlorhydrats gewonnen, welches nach der Umkristallisation aus warmem Methylalkohol bei 125—128° schmolz. Die Polarisation in 10% Spirituslösung war

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 19,47^{\circ}.$$

Es ist zuweilen in den Terpentinölen in kleinen Mengen Camphen konstatiert worden. Um von dem Gehalt dieses Stoffes in dem von uns untersuchten Terpentinöle zu überzeugen, wurden 40 g der Fraktion 159—160° des Öles vom Jahre 1941 —  $\alpha_{\text{D}}^{20} = + 12, 20^{\circ}$  mit Eisessig und 50% Schwefelsäure nach *Betram und Walbaum*<sup>45</sup> bearbeitet, das erhaltene flüssige Reaktionsprodukt mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Flüssigkeit darauf mit Wasserdampf destilliert. Da sich aus dem verseiften Öle auch beim Kühlen keine feste Anteile ausschieden, so wurde von demselben die bis 195° siedenden Anteile abdestilliert, und da der Rückstand (circa 9 g) nicht fest wurde, so wurden 8 g desselben mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert, um das eventuell aus dem Camphen entstandene Isoborneol in Campher zu überführen. Da es auch aus dem oxydierten Öl nicht möglich war, feste Anteile abzuscheiden, so wurden 2 g desselben mit Semikarbazidhydrochlorid (und Kaliumazetat) in wässriger Lösung mehrere Tage geschüttelt. Nach dem Zusatz von 2 Tropfen Methylalkohol schieden sich weisse Kristalle aus, die abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und schliesslich aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Kristalle hatten darauf Schmp. 233—235°, welcher dem Schmelzpunkte des Camphersemikarbazons sehr nahe liegt.

Das lettländische Terpentinöl enthält also in kleinen Mengen **Camphen**.

Die meisten Terpentinöle enthalten ausser  $\alpha$ -Pinen auch  $\beta$ -Pinen, welches bei 164—166° siedet. Es ist linksdrehend  $\alpha_{\text{D}} = - 19^{\circ} 29'$ . Es

<sup>45</sup> Journ. für prakt. Chemie. II 49, 1 (1894).



ist in dem deutschen und französischen Terpentinöle aus *Pinus silvestris* konstatiert worden. Auch hat man einige Male in Russland das  $\beta$ -Pinen in dem Handelsterpentinöle gefunden, meistens sind aber die Untersuchungen in dieser Hinsicht resultatlos verlaufen. Man hat dann die Vermutung ausgesprochen, dass die  $\beta$ -Pinen enthaltenden Terpentinöle teilweise aus Fichtenharz stammen könnten, denn das Öl von *Picea excelsa* enthält ja bedeutende Quantitäten des  $\beta$ -Pinsens.

Auch unsere mehrfachen Versuche, in dem Kiefernharzterpentinöle  $\beta$ -Pinen zu finden, sind immer resultatlos verlaufen. Das beste Verfahren, Nopinen oder  $\beta$ -Pinen festzustellen, ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei sich das schwerlösliche nopinsaure Natrium abscheidet, aus welchem dann leicht die Nopinsäure mit Schmp.  $126^{\circ}$  isoliert werden kann.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat wird nach Wallach<sup>46</sup> und Gildemeister und Köhler<sup>47</sup> in alkalischer Mitte mit Zusatz von Natriumhydroxyd ausgeführt mit dem Unterschiede, dass die zuletztgenannten Autoren die Oxydation unter Eiskühlung ausführen.

Es wurden beide Öle nach diesen beiden Verfahren oxydiert, doch konnte kein nopinsaures Natrium erhalten werden.

Von dem ersten Öle aus dem Jahre 1926 wurde zuerst die Fraktion  $162\text{--}165^{\circ}$  nach beiden Methoden oxydiert und daraufhin auch die Fraktionen  $160\text{--}162^{\circ}$  und  $165\text{--}170^{\circ}$ , immer mit negativen Ergebnis.

Von dem zweiten Öle wurden die bei  $164^{\circ}$  bis  $166^{\circ}$  siedenden Anteile nach beiden Verfahren oxydiert und wiederum ohne Erfolg. Es sei bemerkt, dass diesmal das Terpentinöl besonders sorgfältig in Fraktionen zerlegt wurde, wobei die physikalischen Eigenschaften keinen Hinweis auf das Vorhandensein von Nopinen gaben.

Die Fraktion  $162\text{--}165^{\circ}$  des ersten Öles wurde ausserdem unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei auf ein Molekül  $C_{10}H_{16}$  etwas weniger als 2 HCl aufgenommen wurde. Das Reaktionsprodukt blieb flüssig sogar bei der Abkühlung  $-20^{\circ}$ .

Auch die Fraktion  $170\text{--}180^{\circ}$  wurde mit trockenem Chlorwasserstoff unter Kühlung gesättigt. Dazu wurden 50 g des Öles mit dem gleichen Teile Äther verdünnt. Nach einigen Tagen wurde der Äther

<sup>46</sup> Liebig's Annalen. 356, 1228 (1907).

<sup>47</sup> Festschrift, Otto Wallach. 1909, 416.

abdestilliert. Danach schieden sich Kristalle aus, die im rohen Zustande bei 69–70° schmolzen. Es wurden 4,4 g Kristalle gewonnen, die, aus heissem Alkohol umkristallisiert, bei 71–73° schmolzen, was dem Schmelzpunkte des Sylvestrendichlorhydrats entspricht.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,55 \text{ in } 5\% \text{ Alkohollösung.}$$

Aus dem gesättigten Öle schieden sich noch weiter Kristalle mit Schmp. 64–69° aus. Bei der Abkühlung wurden Kristalle mit Schmp. 32–40° erhalten, welche wohl aus einem Gemische von Dipenten- und Sylvestrendichlorhydraten bestanden.

Da die betreffenden Fraktionen des Terpentins mit Schwefelsäure in Gegenwart des Essigsäureanhydrids keine Farbenreaktion auf Sylvestren zeigten, so müssen die Dichlorhydrate aus Caren entstanden sein.

Um dasselbe nachzuweisen, wurden 5 g der Fraktion 165–170° des zweiten Öles (1941) mit 2 cm<sup>2</sup> Eisessig verdünnt und mit 4 g Amylnitrit versetzt. Der Mischung wurden allmählich unter Kühlung 3,5 g Salpetersäure zugesetzt. Nach 1. Stunde wurde die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, wobei sich sofort Kristalle ausschieden. Am zweiten Tage wurden dieselben abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Sie wurden dann im Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Die getrockneten Kristalle hatten Schmp. 142°, was dem Schmelzpunkte des  $\Delta^3$ -Carennitrosats entspricht. Es ist also in dem lettländischen Harzterpentinöle der Kiefer d- $\Delta^3$ -Caren als einer der Hauptbestandteile enthalten.

Die Resultate der Untersuchung der hochsiedenden, sauerstoffhaltenden Anteile sind bei der Besprechung der Autooxydationsprodukte am Schlusse der Arbeit angeführt. Hier sollen die Resultate eines Terpentins aus Deutschland angeführt werden. Es interessierte uns besonders das Vorhandensein des  $\beta$ -Pinens in dem deutschen Harzterpentinöl der Kiefer, denn wir konnten dieses Terpen in den hiesigen und auch russischen Terpentinölen nicht feststellen.

Das untersuchte Öl<sup>48</sup> wurde von einer bekannten Firma aus Deutschland als deutsches Terpentinöl bezogen. Das Öl war farblos mit dem eigentümlichen Geruche des Harzterpentinöls.

<sup>48</sup> Dieses Terpentinöl wurde von mag. pharm. H. Keirans untersucht.

$$d_{20^{\circ}} = 0,860; \alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}} = + 10^{\circ} 20'; [\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}} = + 12,0^{\circ};$$

$$n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,46915; \text{S. Z.} = 0; \text{E. Z.} = 2,80.$$

Das Öl war frei von Beimengungen. Bei der Destillation (760 mm) gingen bis 154° — 0,06%, 154—160° — 87,87%, 160° — höher — 12,03% über. Es fällt der hohe Prozent der bis 160° siedenden Anteile auf.

Die bis 180° siedenden Anteile wurden mehrfach, zum Schlusse über Natrium, fraktioniert und schliesslich folgende Fraktionen erhalten.

Tabelle 5.

Fraktionen	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	$n_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	Menge in %/o
Bis 154°	0,864	+ 11° 54'	+ 13° 46'	1,46894	0,21
154° — 158°	0,858	+ 13° 06'	+ 15° 30'	1,46797	11,40
158° — 159°	0,859	+ 12° 05'	+ 14° 04'	1,46797	46,23
159° — 160°	0,860	+ 9° 24'	+ 10° 55'	1,46894	19,54
160° — 162°	0,862	+ 6° 15'	+ 7° 15'	1,47004	9,77
162° — 165°	0,863	+ 3° 57'	+ 4° 34'	1,47091	4,89
165° — 170°	0,868	0° 00'	—	1,47358	1,10
170° — 180°	0,878	— 1° 00'	— 1° 08'	1,47466	0,34
Rückstand	—	—	—	—	0,52

In der bis 154° siedenden Fraktion wurden kleine Mengen Azeton mit Nitroprussidnatriumlösung in alkalischer Lösung konstatiert. Auch die Jodoformreaktion war positiv.

In der Fraktion 154—158° befand sich  $\alpha$ -Pinen. Es wurde mit dem Nitrosochlorid — Schmp. 103° — festgestellt. Dasselbe wurde nach der Methode von F. Ehestädt<sup>49</sup> bereitet.

Aus derselben Fraktion wurde mit trockenem Chlorwasserstoff das Monochlorhydrat bereitet, welches, aus heissem Methylalkohol umkristallisiert, bei 130—132° schmolz. Merkwürdigerweise war das reine Monochlorhydrat optisch inaktiv. Da aber die Fraktion rechtsdrehend war, so muss das Pinen auch rechtsdrehend sein.

<sup>49</sup> E. Gildemeister. Die ätherischen Öle. 3. Aufl. 1. Bd. (1928), 350.

In einigen Terpentinölen ist Camphen konstatiert worden. Wienhaus und Schmidt<sup>50</sup> haben etwas davon auch in dem deutschen Terpentinöle festgestellt. Auch wir haben Camphen in der Fraktion 159—160° des von uns untersuchten deutschen Terpentinöls gefunden. Dazu wurden 50 g der betreffenden Fraktion mit Eisessig und Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum<sup>51</sup> bearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der verseiften Flüssigkeit die Fraktion 195—230° herausdestilliert. Da sich aus dieser Fraktion auch in der Kälte keine Kristalle abschieden, so wurde dieselbe in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, um das gebildete Isoborneol oder Borneol in Campher überzuführen. Das abdestillierte Oxydationsprodukt wurde darauf mit Semikarbazidhydrochloridlösung geschüttelt. Nach längerem Stehen schieden sich 0,25g weisse Kristalle mit Schmp. 233—235° aus, welcher dem Schmelzpunkte des Camphersemikarbazons gleicht. Es ist also in dem untersuchten Terpentinöle wirklich Camphen in kleinen Mengen enthalten, denn aus diesem Terpene könnte das Campher gebende Isoborneol entstanden sein. Ein hundertprozentiger Beweis ist es allerdings noch nicht, denn es ist die Meinung ausgesprochen worden, dass sich bei der Bearbeitung nach Bertram und Walbaum auch aus dem Pinene kleine Mengen Isoborneol bilden können.

Das  $\beta$ -Pinen konnten wir bisher in keinem Kiefernterpentinöle konstatieren. Auch die russischen Forscher haben es nur in einigen Fällen gefunden, wobei aber der Verdacht ausgesprochen worden ist, dass die betreffenden Öle Rottannenterpentinöl enthalten könnten. In dem deutschen Kiefernterpentinöl hat zuerst Henrich<sup>52</sup>, später auch Schimmel & Co.<sup>53</sup>  $\beta$ -Pinen gefunden. Nach Dupont und Barraud<sup>54</sup> soll das  $\beta$ -Pinen auch in dem französischen Kiefernharzterpentinöle enthalten sein.

Wir haben 20g der Fraktion 162—165° des untersuchten Öles der Oxydation nach Gildemeister und Köhler<sup>55</sup> unterworfen und

<sup>50</sup> Ber. Schimmel & Co. 1928, 101.

<sup>51</sup> Journ. für prakt. Chemie. II 49, 1(1894).

<sup>52</sup> Zeitsch. für angewandte Chemie. 34 (1921), 363.

<sup>53</sup> E. Gildemeister. Die ätherischen Öle. 3. Aufl. Bd. 2. 1929, 108.

<sup>54</sup> Chem. Zentralblatt. Bd. II, 2516 (1928).

<sup>55</sup> Wallach-Festschrift 1909, 416.

dabei eine kleine Menge der Nopinsäure mit Schmp. 126—127° erhalten. Also enthält das untersuchte deutsche Terpentinöl wirklich  $\beta$ -Pinen.

Aus der Fraktion 165—170° wurde versucht das Nitrosat des Carens herzustellen, doch ohne Erfolg. Auch aus den Fraktionen 162—165° und 170—180° konnten keine Nitrosatkristalle erhalten werden, was sehr sonderbar ist, denn bis jetzt haben alle untersuchten Kiefern-terpentinöle  $\Delta^3$ -Caren enthalten. Auch in dem deutschen Harzterpentinöle hat man dieses Terpen mehrfach gefunden.

Die Fraktion 170—180° wurde mit gleicher Menge Äther gemischt und mit trockenem Chlorwasserstoffe gesättigt, doch konnten aus dem Reaktionsprodukte keine Kristalle erhalten werden, die auf das Vorhandensein von Limonen, Dipenten, Sylvestren und auch Caren hinweisen könnten. Auch die Sylvestrenreaktion in Essigsäureanhydridlösung mit Schwefelsäure war negativ.

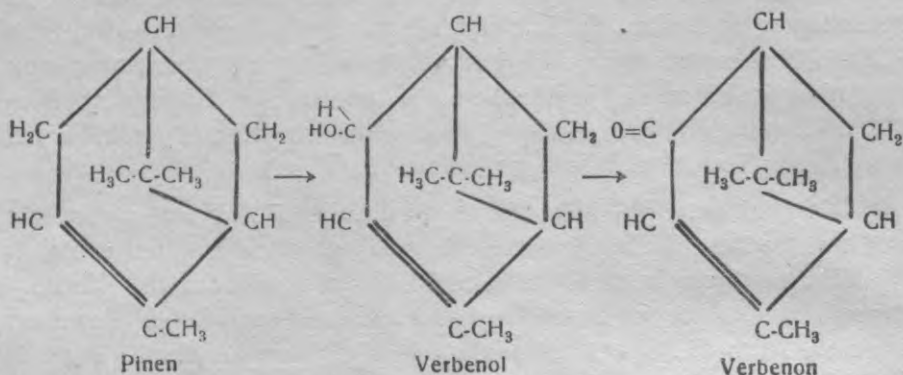
Aus der Fraktion 170—180° wurde noch versucht das Tetrabromid des Limonens zu erhalten, doch ohne Erfolg.

Da das untersuchte deutsche Terpentinöl kein Caren enthielt, so entsteht die Frage, ob es wirklich von der Kiefer stammt. Auch der niedrige Siedepunkt des Öles erweckt Zweifel an der Identität. Es könnte allerdings ein Öl vorliegen, von welchem die höhersiedenden Anteile durch Rektifikation entfernt worden sind; dadurch kann man wohl einen niedrigeren Siedepunkt erreichen, schwerlich aber das Caren vollständig entfernen.

### Autoxydationsprodukte des Kiefernharzterpentinöls.

Es ist schon längst bekannt, dass das Terpentinöl mit der Zeit dick wird und dabei oxydierende Eigenschaften erhält, wodurch auch die Anwendung des alten Terpentinöls als Gegengift bei der Phosphorvergiftung erklärt wird. Wodurch aber diese oxydierende Wirkung hervorgerufen wird, ist noch nicht völlig geklärt worden. Es ist die Meinung ausgesprochen worden, dass das verharzte Terpentinöl Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd oder eine labile Verbindung enthält, von welcher diese Stoffe abgespalten werden können, wobei neue sauerstoffenthaltende Stoffe entstehen können. Von solchen Stoffen haben

A. Blumann und O. Zeitschel<sup>56</sup> Verbenol und Verbenon aus den Oxydationsprodukten des griechischen und französischen Terpentins isoliert.



Wir haben Versuche unternommen, aus den Oxydationsprodukten des Harzterpentinöls der Kiefer diese Stoffe zu isolieren.

Als Ausgangsmaterial diente 1 Kilo des Harzterpentinöls aus der Fabrik von Ozoliņš (Windau). Das Öl war neutral und etwas gelblich gefärbt.

$$d_{20} = 0,859, \alpha_D = + 15^{\circ} 55'.$$

Es wurde in zwei Flaschen gegossen und offen bei Licht aufbewahrt. Nach 19 Tagen hatte sich das Öl nicht bemerkbar geändert, doch war das Drehungsvermögen etwas grösser geworden.

$$\alpha_D = 1. \text{ Flasche } + 16^{\circ} 15', 2. \text{ Flasche } + 16^{\circ} 13'.$$

Jetzt wurde in die erste Flasche 50 g Wasser gegossen und umgeschüttelt. Nach 2 Monaten Stehens in offenen Flaschen war das Öl dunkler und die Reaktion etwas sauer geworden.

$$1. \text{ Flasche: Öl } - 611,5 \text{ g} - d_{20} = 0,875 - \alpha_D = + 16^{\circ} 46';$$

$$2. \text{ Flasche: Öl } - 360,2 \text{ g} - d_{20} = 0,884 - \alpha_D = + 16^{\circ} 40'.$$

Von einem Kilogramm waren im ganzen 971,7 g Öl nachgeblieben; es haben sich also 28,3 g verflüchtigt.

Das aus den beiden Flaschen vereinigte Öl hatte  $d_{15} = 0,878$ ,  $\alpha_D = + 16^{\circ} 42'$ .

<sup>56</sup> Ber. d. deutsch. Chem.-Ges. 46, 1178 (1913); 54, 887 (1921). Wienhaus und Schumm. Liebig's Annalen. 439, 20 (1924).

170 g davon wurden unter 30 mm Druck destilliert, wobei bis 70° — 134 g übergingen.  $\alpha_D = + 17^\circ 13'$ . Im Rückstande blieben 28 g eines dicken gelblichen Öles mit angenehmem Geruche.  $\alpha_D = + 5^\circ 28'$ . (0,5 cm Rohr.)

Einige Tropfen dieses Öles schieden beim Schütteln mit Kaliumjodidlösung ohne Ansäuern Jod aus und färbten Titandioxydlösung gelb.

Das Öl hatte S. Z. — 2,8; E. Z. — 67,2; E. Z. nach Azetylierung — 156,8.

Das Öl enthielt also Alkohole und Ester, sowie Stoffe mit den Eigenschaften der Peroxyde.

Beim Schütteln mit Semikarbazidhydrochloridlösung schieden sich gelbliche Kristalle mit Schmp. 245° bis 247° aus. Da das Semikarbazon des Verbenons bei 208° bis 209° schmilzt, so muss die erhaltene Verbindung einen anderen Ausgangsstoff haben.

Der Versuch auf Terpeneol nach Tiemann und Schmidt<sup>57</sup> war ohne Erfolg.

Weiter wurde einem Teile des oxydierten Öles (480 g) die niedrigsiedenden Anteile bis 180° mit dem Dephlegmator abdestilliert. Beim weiteren Destillieren wurde Wasserabspaltung beobachtet.

Dem Rückstande (77,8 g = 14,5% des Öles) wurden die höheren Anteile, die bei der Destillation des ursprünglichen Terpentinöles erhalten wurden, zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf überdestilliert. Dabei wurde ein dickes Öl mit  $\alpha_D = + 2^\circ 56'$  erhalten, welches die Peroxydreaktionen mit Kaliumjodid und Titanoxyd ergab. Das Öl enthielt kein Terpeneol. Von 10 g des Öles wurden 5,7 g der Semikarbazidverbindung mit Schmp. 250° erhalten. Beim längeren Kochen mit Oxalsäurelösung konnten aus dieser Verbindung nur einige Tropfen eines Öles mit eigentümlichen Geruche regeneriert werden. Auch die Versuche, auf andere Art und Weise die Verbindung zu spalten, verliefen resultatlos.

Das übrige Öl wurde nun im Vakuum in folgende Fraktionen zerteilt. (Siehe Tabelle 6.)

Alle diesen Fraktionen gaben die Peroxydreaktion mit Titanoxyd und Jodkalium. Ebenso schied sich aus allen Fraktionen beim Schütteln mit Semikarbazidhydrochloridlösung die schon erwähnte gelbe Verbindung mit Schmp. 240 — 250° aus.

<sup>57</sup> Ber. d. deutsch. Chem.-Ges. 28, 1781 (1895).

Tabelle 6.

Fraktionen	Druck mm	$d_{180}$	$\alpha_D$ in 0,5 dc m Rohr	Menge in %/o %
55° — 65°	25	0,868	+ 4° 35'	17,1
65° — 70°	25	0,870	+ 3° 32'	24,6
70° — 80°	24	0,879	+ 1° 45'	13,0
80° — 100°	24	0,907	— 0° 30'	11,4
100° — 110°	23	0,954	— 1° 45'	13,5
110° — 140°	23	0,962	— 3° 35'	13,6
Rückstand	—	0,976	+ 1° 50'	6,5

Weiter wurden 10 g des Öles, welches nach dem Schütteln mit Semikarbazidlösung nachgeblieben war, in Pyridinlösung (40 g) mit Benzoylchlorid (10 g) nach Blumann und Zeitschel behandelt, um das Verbenol zu esterifizieren. Die Mischung wurde 14 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten und darnach 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Pyridins mit Wasserdampf blieben circa 5 g einer dicken Flüssigkeit nach, die mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Wasserdampf überdestilliert wurde. Es wurde 1 g einer öartigen Flüssigkeit mit Borneolgeruche erhalten, aus der sich jedoch auch nach der Abkühlung keine Kristalle ausscheiden liessen. Die Flüssigkeit wurde mit Chromsäure oxydiert und das Oxydationsprodukt mit Semikarbazidhydrochloridlösung geschüttelt. Nach 3 Tagen schieden sich wohl kleine graue Niederschläge aus, aber so wenig, dass sogar der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Es ist also weder Verbenon noch Verbenol in den Oxydationsprodukten des Harzterpentinöls der Kiefer enthalten, während die Autoxydationsprodukte des griechischen Terpentinöls von *Pinus halepensis* und des französischen Terpentinöls von *Pinus maritima* diese beiden Stoffe in bedeutenden Mengen enthalten, wie das auch von uns seinerzeit beobachtet wurde. Die Oxydationsprodukte enthalten auch kein Terpeneol, sondern in grösserer Menge Peroxyde und Stoffe, die eine Verbindung mit Semikarbazidhydrochlorid geben, von der sich jedoch kein Keton abspalten lässt.

Die Untersuchung der Autoxydationsprodukte des Kiefernharzterpentinöls wird fortgesetzt und über die späteren Untersuchungsergebnisse besonders berichtet.



Das ursprüngliche Terpentinöl der hiesigen Kiefer besteht also hauptsächlich aus  $d-\alpha$ -Pinen und  $d-\Delta^8$ -Caren in wechselndem Verhältnis, je nach der Art und Weise der Gewinnung des Harzes.

Über den Gehalt des in verschiedenen Gegenden Lettlands gesammelten Harzes an Terpentinöl und diesen beiden Hauptbestandteilen des Öles wird in einer besonderen Arbeit von A. Maizītis<sup>58</sup> berichtet.

Das Öl enthält ausserdem kleine Mengen von Camphen und Azeton und, je nach der Art und Weise des Sammelns des Harzes und Dauer der Aufbewahrung der Harzungsprodukte, verschiedene Quantitäten sauerstoffenthaltender Stoffe, dessen Zusammensetzung noch nicht völlig aufgeklärt ist.

---

<sup>58</sup> Ārstniecības žurnāls 1943, 191.

## Sila priedes sveķu terpentīneļa.

*J. Maizīte, M. Dūmiņa un A. Maizītis.*

### Kopsavilkums.

Jau no seniem laikiem sila priedes (*Pinus silvestris*) sveķainā koksne tiek izmantota Latvijā darvas tecināšanai un sakarā ar to arī sausās pārtvaices terpentīneļļas iegūšanai. Skatoties pēc ražošanas metodes, šīs terpentīneļļas kvalitāte ir ļoti dažāda un tādēļ eļļa dažiem mērķiem, piem. dziedniecībai, ne arvien lietojama. It īpaši šim nolūkam ievada franču terpentīneļu, ko iegūst no piejūras priedes (*Pinus maritima*) sveķiem.

Šī gadu simteņa sākumā toreizējās Krievijas vairākās vietās izdarīti mēģinājumi, lai noskaidrotu sila priedes izmantošanas iespējamības sveķošanas un sveķu terpentīneļļas ražošanai.

Latvijas teritorijā šādus mēģinājumus vispirms izdarījuši Mīķevičs un J. Maizīte. Pēdējais izdarījis arī iegūtās eļļas ķīmisku izmeklēšanu.

Pirmā pasaules kara laikā sveķošanu Kurzemē rūpniecības nolūkos izdarījušas vācu okupācijas iestādes. Latvijas patstāvības pirmajā laikā uz A. Kalniņa iniciatīvu ir tikusi atjaunota sila priedes sveķošana rūpnieciskos nolūkos, un Latvijas sveķu terpentīneļa parādījās vietējā tirgū. Šo terpentīneļu un tās autoksidācijas produktus 1926. gadā izmeklējusi mag. pharm. M. Dūmiņa.

Kādu laiku pārtrauktā sveķošana priekš trim gadiem atkal atjaunota visā Latvijas teritorijā. Šīs sveķošanas atsevišķu paraugu izmeklēšanas rezultāti aprakstīti atsevišķā darbā<sup>59</sup>. Kopējie sveķi tiek pārstrādāti kolofonijā un terpentīneļļā „Juglas“ fabrikā. Pateicoties fabrikas administrācijas laipnai pretimnākšanai, bija iespējams arī šo eļļu izmeklēt, ko izdarījis prov. A. Maizītis.

Par šo abu (1926. un 1941. g.) terpentīneļu izmeklēšanu runa šai darbā. Salīdzināšanai pievesti dati par Vācijas terpentīneļļas paraugu, kas iegūts no kādas lielākas Vācijas ēterisko eļļu fabrikas. Šo paraugu izmeklējusi mag. pharm. H. Keirans.

<sup>59</sup> A. Maizītis. Latvijas terpentīneļa. Ārstniecības žurnāls 1943, 191.

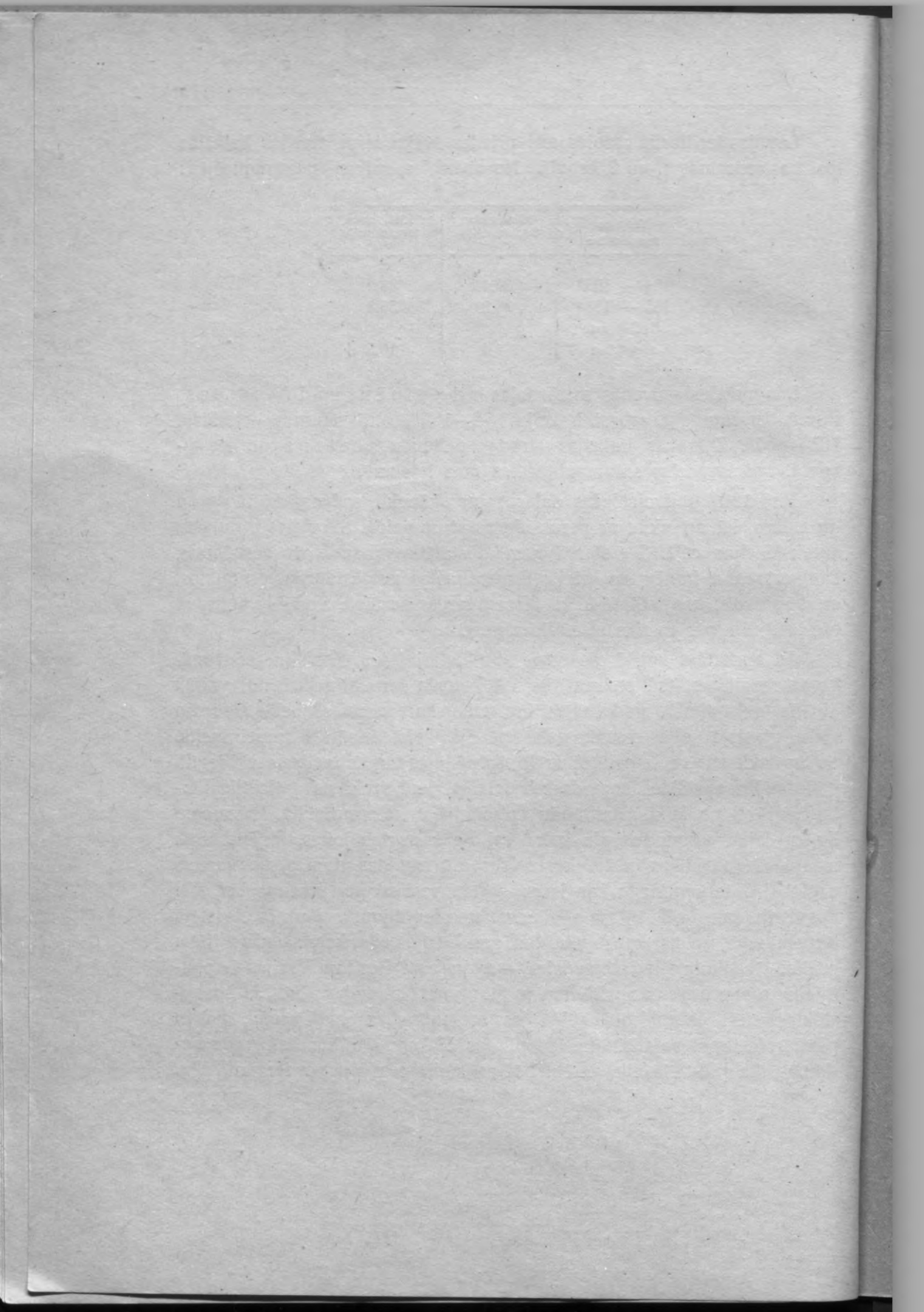
Latvijas teritorijā ražotās sila priedes sveķu terpentīnēļlas fizikālās īpašības redzamas 1. un 2. tabulā. No abām terpentīnēļļām pārtvaicējās:

Viršanas temperatūra	1926. gada terpentīnēļļa %	1941. gada terpentīnēļļa %
154 — 165 <sup>o</sup>	59,4	33,2
165 — 180 <sup>o</sup>	36,2	56,3
180 <sup>o</sup> un augstāka	4,4	10,5

Sila priedes galvenās sastāvdaļas ir  $d-\alpha$ -pinēns un  $d-\Delta^3$ -karens. Pirmā saturam eļļā atbilst frakcija 154—165<sup>o</sup>, otrā saturam — frakcija 165—180<sup>o</sup>. Zemākās frakcijās atrodas nedaudz acetona un kamfēna, bet šīs vielas satura attiecības maz ietekmē.

Virš 180<sup>o</sup> pārtvaicējošās daļas satur skābekli, galvenā kārtā spirtu un esteru, kā arī vielu ar peroksīdu raksturu veidā. Šīs vielas ir radušās autoksidācijas ceļā. To starpā nav konstatēti verbenols un verbenons, kas sastopami franču un grieķu terpentīnēļļas autoksidācijas produktos, un terpineols, kas ietilpst koka terpentīnēļļas sastāvā. Šo vielu pētīšana turpinās, un par to tiks atsevišķi ziņots.

Ja apskatām augšā pievestos abu Latvijas terpentīnēļļu fracionēšanas rezultātus, tad redzam, ka 1926. gada terpentīnēļļa satur vairāk pinēna nekā 1941. gada eļļa; turpretim karena un skābekli saturošo vielu pirmajā eļļā mazāk nekā pēdējā laikā iegūtajā terpentīnēļļā. Šo apstākli varētu izskaidrot ar to, ka pēdējās terpentīnēļļas sveķi iegūti nenormālos apstākļos caur darbības laiku, kad sveķi nevarēja tikt kārtīgi novākti un laikā pārstrādāti kolofonijā un terpentīnēļļā. Balzamam ilgāku laiku atrodies pie koka vai ilgāk uzglabājoties, pinēns ātrāk izgaro un oksidējas nekā karens. Ir arī izteiktas domas, ka karens, uzglabājot terpentīnēļļu, ar laiku varētu rasties no pinēna, bet šim apgalvojumam vēl trūkst pārliecinošu pierādījumu.  $\beta$ -pinēns vietējā terpentīnēļļā netika konstatēts, bet gan Vācijas eļļā, kurā savukārt trūka pastāvīgās sila priedes sastāvdaļas —  $\Delta^3$ -karena. Bez tam Vācijas terpentīnēļļa pārtvaicējās zemākā temperatūrā nekā Latvijas eļļa. Ja šo apstākli varētu izskaidrot ar Vācijas terpentīnēļļas rektifikāciju, lai to piemērotu tirgus vajadzībām, tad pilnīgs  $\Delta^3$ -karena trūkums eļļā rada aizdomas, ka piesūtītā eļļa varētu būt arī kādas citas priedes terpentīnēļļa.



13, -

LU bibliotēka



220040901

31961

P LU  
144K

AFV Nr. II/01261. Eksemplāru skaits 1100. Papīrs iespie-  
žamais H 1 c 45 kg, 67 × 95 cm, no Jaunciema papīra  
fabrikas. Iespiests un brošēts Latvijas vērspapīru  
spiestuvē 1943. g. Nr. 24601, V1303.