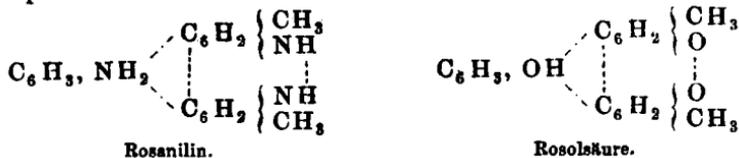


Es gewinnt dadurch die Ansicht, dass die beiden Rosolsäuren, die man aus Fuchsin und Corallin erhält, identisch sind, eine neue Stütze und der Oxal-Rosolsäure-Prozess eine richtigere Deutung.

Ich glaube, dass die unten angegebenen Structurformeln für Rosanilin und Rosolsäure allen bisher bekannten Reactionen am besten entsprechen:



Bezüglich der von Dale und Schorlemmer gemachten Bemerkung¹⁾, dass das von mir im Corallin nachgewiesene Harz im reinen Zustande nicht blassroth, sondern weiss sei, so ist dies in der That richtig, denn die Färbung hängt nur von dem Oxydationszustande ab.

Es tritt oft mit prachvoll rother Farbe auf und lässt sich durch Natriumamalgam völlig entfärben.

Ich habe ferner das Corallin stets unter Einhaltung eines Ueberschusses von Phenol bereitet, das Gemisch von Schwefelsäure und Phenol früher auf dem Wasserbade erwärmt, hingegen die ganze Menge der Oxalsäure eingetragen. Es resultirte bei einer Erhitzung auf 110—120° C. ein Corallin, welches immer 40—50 pCt. Harz enthielt.

Laboratorium der chemischen Technologie an der
k. k. techn. Hochschule in Brünn.

308. Albert Atterberg: Die Terpene des schwedischen Holztheers aus *Pinus sylvestris*.

(Eingegangen am 23. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In Schweden wird in manchen Gegenden durch trockene Destillation kienigen Fichtenholzes neben Holzessig und Holzgeist viel Theer und Theeröl gewonnen. Von den Bestandtheilen dieses Theeröls ist nur einer, das Reten, durch die Arbeiten von Fritzsche, Wahlfors und Ekstrand näher untersucht worden. Die am leichtesten flüchtigen Antheile des Theeröls, das „Holzöl“, wird zur Gewinnung des darin enthaltenen Terpentinöls weiter verarbeitet. Ueber die Terpene dieses Oels sind bisher meines Wissens keine genaueren Untersuchungen ausgeführt worden. Der Umstand, dass das

¹⁾ Diese Berichte X, 1017.

Terpentinöl der Fabrikanten keine ganz constanten Eigenschaften besitzt, bat folgende Arbeit veranlasst.

Der zu der Untersuchung angewandte Rohstoff war „das rohe Holzöl“ der Fabriken. Durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge wurde dieses Oel von kreosotartigen Körpern und Harzsäuren befreiet; darauf wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Diese Operation war aber eine sehr lästige; nur durch Anwendung gut konstruirter Apparate und durch mehr als zwanzigmalige Fractionirungen gelang es, die Hauptbestandtheile des Oels zu trennen. Zu völligen Reinigung wurden die Terpene endlich über Natrium destillirt. Die Produkte der Fractionirung waren die folgenden:

1) Zwischen 60° und 120° destillirende Antheile, die wenigstens zwei verschiedene sauerstoffhaltige Körper enthalten. Da sie eigenthümliche Reactionen lieferten, werde ich sie künftig näher untersuchen.

2) Ein Terpen von dem Siedepunkt $156.5-157.5^{\circ}$, das durch seine Eigenschaften als Australen anerkannt wurde.

3) Ein zweites Terpen von dem Siedepunkt $173-175^{\circ}$, dass den Geruch nach frischem Fichtenholz besass. Da es mit keinem anderen Terpen identificirt werden konnte, habe ich demselben den Namen „Sylvestren“ beigelegt.

4) Ueber 200° destillirende Fractionen, die sich an der Luft schnell oxydirten und gelbfärbten — das über 280° Destillirte, schwärzte sich sogar. Ich konnte bisher daraus keinen reinen Körper isoliren. Wahrscheinlich bestehen diese Fractionen aus Mischungen von Polyterpenen und ihren Oxydationsprodukten.

Die beiden Terpene — die Hauptbestandtheile (80 pCt.) des Oels — besaßen folgende Eigenschaften:

Australen des Fichtenholztheers wurde erhalten als farblose Flüssigkeit von Terpentinölgeruch und von dem Volumgewicht 0.8631 bei 16° .

Der Siedepunkt wurde zu $156.5-157.5^{\circ}$ gefunden. (Der ganze Quecksilberfaden in den Dämpfen).

Das Rotationsvermögen für polarisirtes Licht, mit Wild's Apparat bestimmt, war $+36.3^{\circ}$.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Jod wirken auf das Terpen ganz so ein, wie auf gewöhnliches Terpentinöl.

Antimontrichlorid reagirt unter Erwärmen. Das Produkt, mit Alkohol gefällt, durch Aether extrahirt, und dann einige Zeit zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile erhitzt, lieferte eine bei gewöhnlicher Temperatur starre, fast ungefärbte, kolofoniumähnliche Masse (Riban's Tetraterbenten).

Die Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs ergab

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.63	88.24
Wasserstoff	11.92	11.76.

Chlorwasserstoffgas wird von dem Kohlenwasserstoff unter Erwärmen absorbiert, unter Bildung theils flüssiger, theils fester Produkte.

Festes Chlorhydrat des Australens wurde bereitet durch Behandlung gut gekühlten Australens mit Chlorwasserstoffgas, Auspressen des festen Reactionsprodukts und wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Alkohol.

Es wurde so erhalten in fiederförmigen Krystallen von Camphergeruch und von dem Schmelzpunkt 131°. Das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung wurde zu + 29.8 bestimmt.

Eine Chlorbestimmung der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorgehalt	20.11	20.58.

Da Riban verschiedene Terpenchlorhydrate durch ihr Verhalten zu Wasser genauer charakterisirt hat, wurde eine Probe von dem krystallisirten Chlorhydrate mit Wasser im zugeschmolzenen Bohre drei Stunden auf 100° erhitzt. Die Wasserlösung lieferte aber nur Spuren von Chlorsilber. Alkoholische Kalilauge greift bei 100° auch sehr wenig an. Das Chlorhydrat ist also sehr beständig. Durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung wird die Verbindung theilweis in ein (Dichlorhydrat enthaltendes) Oel überführt.

Flüssiges Chlorhydrat des Australens wird als Nebenprodukt bei der Bereitung des festen erhalten. Durch wiederholtes Abkühlen auf — 10° wurde es soviel als möglich von festem aufgelösten Chlorhydrate befreit. Mit dem so gereinigten Präparate wurden folgende Versuche vorgenommen.

Ein Theil davon wurde mit Wasser drei Stunden auf 100° erhitzt. Das Wasser enthielt dann viel Chlorwasserstoff. Nach Riban wird auch das entsprechende Chlorhydrat des Terebentens durch Wasser zersetzt. (Wurtz', Dictionnaire de Chimie).

Ein anderer Theil wurde mit alkoholischer Kalilauge vier Stunden gekocht. Bei Fällung der Lösung mit Wasser wurde ein Oel erhalten, das einigemal fractionirt wurde. Es zeigte sich dann aus zwei Körpern bestehend. Der eine bei 175—180° siedende war flüssig, der andere um 205° siedende erstarrte aber gleich und wurde als festes Australienmonochlorhydrat erkannt.

Da das letzte mehr als zwei Drittel des Produkts ausmachte, so geht daraus hervor, dass das flüssige Chlorhydrat mehr als 67 pCt. von dem festen Chlorhydrate enthielt.

Das letzte Resultat lässt mich vermuthen, dass das flüssige Chlorhydrat keine selbständige Verbindung ist. Riban sagt von dem

flüssigen Hydrate des Terebentens, dass es Dichlorhydrat enthält. Die festen Mono- und Dichlorhydrate bilden mit einander nach Berthelot flüssige Verbindungen oder Mischungen. Ich habe gefunden, dass festes Monochlorhydrat theilweise Chlorwasserstoff absorbiert und ein Oel bildet.

Riban hat als Beweis für die Selbständigkeit des flüssigen Chlorhydrats angegeben, dass es, wie er und Berthelot gefunden haben, stärkere Rotation zeigt als das feste Chlorhydrat. Soubeiran und Capitaine hatten indessen (im Jahre 1841) das entgegengesetzte beobachtet. Ich glaube, dass die von Berthelot und Riban optisch untersuchten Präparate Gemenge von festem Chlorhydrate und unverändertem Terpentinöl gewesen sind, das von Soubeiran und Capitaine untersuchtes Chlorhydrat dagegen eine Mischung von festem Chlorhydrat mit inactivem Dichlorhydrat war. Die erste Mischung entsteht, wenn man das Terpentinöl während der Einleitung des Chlorwasserstoffgases sich erhitzen lässt; die andere hingegen, wenn man gut abgekühlt hat.

Das oben genannte, von mir aus dem flüssigen Dichlorhydrate dargestellte Terpen ist von dem unten beschriebenen Sylvestren ganz verschieden, es dürfte aber mit dem aus dem Dichlorhydrate entstehenden Terpen identisch sein. Ich hoffe diesen Kohlenwasserstoff künftig genauer untersuchen zu können.

Dichlorhydrat des Australens. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Australens bekam ich ein Oel, aus welchem nach längerer Zeit eine kleine Quantität des Dichlorhydrats sich abschied. Bisher habe ich zu wenig davon erhalten, um es näher untersuchen zu können.

Aus dem oben Mitgetheilten geht hervor, dass das Australien des Fichtenholztheers in allen wesentlichen, chemischen Eigenschaften mit dem Terebenten von Berthelot und Riban übereinstimmt. Die Volumgewichte der beiden Verbindungen 0.8631 und 0.8635 (bei 16°, die letzte Ziffer nach Riban's Formel für die Ausdehnung des Terebentens berechnet) stimmen beinahe absolut überein. Die Schmelzpunkte der Monochlorhydrate sind identisch. Nur ist mein Kohlenwasserstoff rechtsdrehend und muss daher nicht mit Terebenten, sondern mit dessen rechtsdrehender Modification, dem Australien, identificirt werden. Das Australien Berthelot's und das meine haben jedoch nicht denselben Rotationscoefficienten. Die Verbindung Berthelot's zeigte eine Rotation von nur 21.5° (für die empfindliche Farbe); mein Terpen ergab 36.3° (für Natriumlicht). Da aber Berthelot gezeigt hat, dass die in dem Terpentin vorkommenden Säuren die Rotation der Terpene verändern können und übrigens auch Montgolfier neuerdings ähnliche Verhältnisse entdeckt hat, so kann dieser Umstand

nicht durch eine chemische Verschiedenheit der Oele verursacht werden, sondern mein Terpen ist nur als eine von inactivem oder rechtsdrehendem Terebenten freiere Form von Berthelot's Australen aufzufassen.

Riban hat für das in reinstem Zustande dargestellte Terebenten die Rotation -40.32° angegeben. Mein Australen zeigte $+36.3^{\circ}$. Ebenso ergab das Monochlorhydrat des Terebentens nach Berthelot eine Rotation von -31° (für die empfindliche Farbe). Mein Monochlorhydrat zeigte $+29.8^{\circ}$ (für Natriumlicht). Die Aehnlichkeit dieser Ziffern macht es wahrscheinlich, dass die beiden Terebentenmodifikationen in reinstem Zustande ganz dieselbe Rotation zeigen müssen.

Das Sylvestren des Fichtenholztheers besitzt folgende Eigenschaften.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem charakteristischen Geruch, der demjenigen frischen Fichtenholzes sehr ähnlich ist. Diese Aehnlichkeit tritt besonders hervor, wenn das Sylvestren noch nicht völlig gereinigt worden ist.

Der Siedepunkt des Sylvestrens liegt bei $173-175^{\circ}$. Die grösste Menge scheint wohl um 174° über zu destilliren, aber völlig constanter Siedepunkt konnte nicht erreicht werden.

Das Volumgewicht wurde zu 0.8612 bei 16° gefunden.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure zeigt es ganz dieselben Reactionen wie das Australen.

Jod reagirt zwar, aber weniger schnell und heftig als beim Australen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.50	88.28
Wasserstoff	11.63	11.76.

Der Kohlenwasserstoff hat also die Terpenformel $C_{10}H_{16}$.

Für Natriumlicht zeigte er den Rotationscoefficienten $+19.5^{\circ}$; er war also rechtsdrehend.

Mit Chlorwasserstoffgas giebt er Mono- und Dichlorhydrate.

Sylvestrenmonochlorhydrat habe ich noch nicht rein dargestellt. Wenn Chlorwasserstoffgas in Sylvestren eingeleitet wird, entsteht eine ölförmige Mischung von Mono- und Dichlorhydraten, aus welcher nichts auskrystallirt. Ich kann bisher von dem Monochlorhydrate nur mittheilen, dass es von alkoholischer Kalilauge bei 100° beinahe vollständig, wie es scheint, zersetzt wird.

Sylvestrendichlorhydrat wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffgas in einer ätherischen Auflösung des Sylvestrens leitet.

Nach Abdestilliren des Aethers geseht das rückständige Oel, wenn es in offenen Schalen hingestellt wird, nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die von öligen Produkten abgepresst wird. Nach einigen Umkrystallisationen aus Alkohol bekommt man reines Dichlor-

hydrat, das in glänzenden, breiten, platten Nadeln oder stabförmigen Krystallen auftritt. Es ist in Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 72—73° gefunden. Bei der Analyse wurde erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorgehalt	34.97	35.63.

Um die Beständigkeit des Dichlorhydrats zu untersuchen, wurde es mit Wasser im zugeschmolzenem Rohre drei Stunden auf 100° erhitzt. Die dann aus der Lösung erhaltene Chlorsilbermenge entsprach 15.60 pCt. Chlor. Auf ähnliche Weise wurde mit alkoholischer Kalilauge 33.97 pCt. Chlor als Chlorwasserstoff frei gemacht. Das Dichlorhydrat wird also durch alkoholisch Kalilauge beinahe vollständig zersetzt. Bei diesen beiden Reactionen wurde ein intensiver Geruch nach Pelargonium beobachtet.

Aus dem Dichlorhydrate entstehendes Oel vom Geruch nach Pelargonium¹⁾. Um diesen eigenthümlich riechenden Körper zu isoliren, wurde eine etwas grössere Menge des Dichlorhydrats mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Binnen kurzem war die riechende Verbindung völlig übergegangen. Sie wurde von Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und dann analysirt. Die Analyse lieferte 85.44 pCt. Kohlenstoff und 11.98 pCt. Wasserstoff, was einer Formel $4C_{10}H_{16} + H_2O$ (berechnet 85.41 pCt. C und 11.74 pCt. H) entspricht. Das analysirte Oel schien darum eine Mischung von einem Terpene mit Terpinol $2C_{10}H_{16} + H_2O$ zu sein. (Es war doch vielleicht noch chlorhaltig.) Bei der Destillation zeigte es auch keinen constanten Siedepunkt, denn es fängt schon bei 160—165° an zu destilliren. Der Siedepunkt war bei 175° einige Zeit constant, erhöhte sich dann aber über 200°.

Ich versuchte dann den Körper so zu bereiten, dass keine Terpinolbildung möglich war. Ich benutzte zu diesem Zweck Oppenheim's Methode zur Bereitung des Camphens, (Behandeln mit Anilium). Das Dichlorhydrat wurde zu diesem Zwecke mit dem doppelten Gewicht Anilin vermischt und erhitzt. Bei 140° fängt die Reaction schon an. Die Temperatur erhöhte sich dann schnell bis auf 175°, wo die Mischung in lebhaftes Sieden kam. Das stark gefährte Produkt, durch verdünnte Essigsäure von Anilin befreit, wurde einige Mal fractionirt. Es schien dann ungefähr zur Hälfte aus einem bei 175—180° siedenden Terpen zu bestehen. Die andere Hälfte liess sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Vermuthlich war die letztere noch chlorhaltig. Das Terpen besass nicht ganz den charakteristischen Geruch des vorigen Präparates. Fortgesetzte Untersuchungen sind darun

¹⁾ Pelargonium graveolens?

nothwendig, die Natur dieser Verbindung besser zu erklären. Mit Chlorwasserstoffgas behandelt, liefert das Terpen wieder das bei 72—73° schmelzende Dichlorhydrat.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist das Sylvestren in Bezug zu den anderen bekannten Terpenen gut charakterisirt. Wie die anderen um 174° siedenden Terpene giebt es leicht ein Dichlorhydrat; dieses Chlorhydrat aber zeigt den Schmelzpunkt 72—73°, während die anderen dargestellten Dichlorhydrate nicht höher als bei 50° schmelzen.

Das Volumgewicht 0.861 ist übrigens sehr charakteristisch, denn es sind sonst hauptsächlich nur die wirklichen Terpentinoile, die dieses höhere Gewicht besitzen. Die um 174° siedenden haben selten ein Volumgewicht höher als 0.850. Nur zwei Kohlenwasserstoffe letzter Klasse zeigen ein höheres Volumgewicht, die Terpene nämlich des Pfefferminzöls (0.8602) und des Eucalyptusöls (0.8642) (Gladstone).

Ich darf hier nicht unbeachtet lassen, dass den Bereitungsmethoden zufolge, das von mir bereitete Sylvestren möglicherweise durch wenig aus Australien entstandenes Isoterebenten verunreinigt sein konnte. Da diese Terpene denselben Siedepunkt besitzen, sind sie nicht zu trennen. Indessen konnte diese Verunreinigung nur unbedeutend gewesen sein.

Da, nach Berthelot und Flückiger, höher siedende Terpene sowohl in dem englischen als dem französischen und venetianischem Terpentinoil vorkommen, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass man das Sylvestren auch bei anderen Coniferen wiederfinden wird.

Anhang. Ueber das ätherische Oel der Fichtennadeln. Da ich eine Probe solchen Oeles besass, war es von Interesse, zu sehen, ob dieses Oel einige Aehnlichkeit mit den Terpenen des Fichtenholztheers zeigen sollte. Hagen hat im Jahre 1844 (Pogg. Ann. 63) das Oel ein wenig untersucht. Er fand darin ein Terpen „von angenehmem, aromatischen Geruch“. Ein Fractionirungsversuch belehrte mich aber, dass dieses Oel sicherlich drei verschiedene Körper enthält, wovon der eine ohne Zweifel ein wirkliches Terpentinoil ist (er hatte den Geruch des Terpentinoils; Hagen konnte aus seinem Oel wenig eines festen Monochlorhydrats erhalten.) Der andere, etwas höher siedende, ist vielleicht Sylvestren; der dritte ist ein viel höher siedendes, sehr stark aromatisch riechendes Oel, das wohl ein eingehenderes Studium verdienen sollte. Es ist offenbar hauptsächlich dieses Oel, das dem ätherischen Oel der Fichtennadeln den charakteristischen Geruch verleiht.

Upsala, Juni 1877.