

Über Deutsches Balsamterpentinöl

Von **Karl Stephan**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Bisher mußte der gesamte deutsche Bedarf an Harz und Terpentinöl aus dem Auslande eingeführt werden zum Schaden unserer Devisenbewirtschaftung. Man dachte nun daran, auch in Deutschland durch Harzen von Kiefern (*Pinus sylvestris*) Harz und Öl zu gewinnen. Neuerdings ist Herr Helmuth G. R. Eckert damit beschäftigt, Harzungen in größerem Maßstabe für die Papierindustrie durchzuführen. Für die Rentabilität ist es wichtig, sich Klarheit über die Qualität der erzielten Produkte zu verschaffen. Von obengenannter Seite gingen mir diverse Balsamproben zu. Das daraus gewonnene Harz war von ganz hervorragender Farbe und muß als sehr gut bezeichnet werden. Genauere Untersuchungen über das Terpentinöl fehlen bislang. Mir wurde ein Muster von etwa 10 kg zur Untersuchung übergeben. Der Terpentinbalsam war im Sommer 1934 bei Zeithain in Sachsen gewonnen und wurde in Dresden destilliert. Das spezifische Gewicht des Öles betrug 0,864 bei 20°, die optische Drehung + 17,25°, die Verseifungszahl 0. Der Geruch war der eines normalen Terpentinöls. Anders aber war das Siedeverhalten, denn bis 160° gingen nur 10% über, während bei französischem Terpentinöl etwa 75% übergehen, bei amerikanischem 80% und bei griechischem 90%. Das Öl muß also anders zusammengesetzt sein und höher siedende Bestandteile enthalten. Dies wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt. Das Öl (7,5 kg) wurde nun mit einer Perlkolonne langsam bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Schwierigkeit lag besonders darin, drei Körper mit dicht beieinander liegenden Siedepunkten — α -Pinen 156—158°, Nopinen 162—165° und

Caren 170—173° — zu trennen, was nur durch vielfaches Destillieren zu erreichen war. Es gingen über:

1. 10% ₀ von 150 —160 °C	}	A d ₂₀ = 0,858; opt. Drehung + 26,48°
2. 10% ₀ „ 160 —161 °C		
3. 10% ₀ „ 161 —162,5 °C		
4. 10% ₀ „ 162,5—164 °C	}	B d ₂₀ = 0,864; opt. Drehung + 16,65°
5. 10% ₀ „ 164 —165 °C		
6. 10% ₀ „ 165 —167 °C		
7. 10% ₀ „ 167 —168,5 °C	}	C d ₂₀ = 0,863; opt. Drehung + 14,25°
8. 10% ₀ „ 168,5—174 °C		
9. 10% ₀ „ 174 —177 °C	}	D d ₂₀ = 0,865; opt. Drehung + 10,0°
10. 10% ₀ „ 177 —173,5 °C		

Die Hauptfraktionen A, B und D wurden systematisch mehrfach sorgfältig auseinanderdestilliert, wozu 13 Destillationen nötig waren. Schließlich wurde wie folgt aufgefangen:

	d ₂₀	n _D ²⁰	
1. 156—158,5° C etwa 28 % ₀	0,859	+29,25°	α-Pinen
2. 162—162,5° C „ 4 % ₀	0,863	+18,0°	(+Camphen, Fenchon?) Nopinen
3. 162—170 °C „ 22,5% ₀	0,864	+13,0°	
4. 169—173 °C „ 16,5% ₀	0,864	+10,75°	Caren
5. 175—245 °C „ 9 % ₀	0,887	+ 2,0°	
Verluste und Rückstand	20 % ₀		
	100 % ₀		

Zu der Zwischenfraktion 3 ist zu bemerken, daß es zu zeitraubend war, sie noch weiter zu zerlegen. Schätzungsweise enthält sie noch etwa 5%₀ α-Pinen, 9%₀ Nopinen und 8,5%₀ Caren. Auch die Verluste sind anteilig auf α-Pinen, Nopinen und Caren in Anrechnung zu bringen (6, 4 und 5%₀), als eigentlicher Rückstand sind also 5%₀ in Rechnung zu stellen.

Für das ursprüngliche Öl ergibt sich daher folgende ungefähre Zusammensetzung:

α-Pinen 28 + 5 + 6 % ₀	. . .	etwa 39 % ₀
Nopinen 4 + 9 + 4 % ₀	. . .	„ 17 % ₀
Caren 16,5 + 8,5 + 5 % ₀	. . .	„ 30 % ₀
Über 175° siedend	. . .	„ 9 % ₀
Rückstand	. . .	„ 5 % ₀
		100 % ₀

Es war nun noch nötig, die erhaltenen Produkte α-Pinen, Nopinen und Caren durch daraus hergestellte Derivate zu identifizieren.

α -Pinen: Durch Einleiten von trockner Salzsäure wurde daraus leicht Pinenchlorhydrat mit dem richtigen Schmelzpunkt von 120—123° erhalten. Mit Amylnitrit und Salzsäure wurde das Nitrosochlorid dargestellt; Schmelzpunkt richtig bei 104°. Es liegt also echtes α -Pinen vor.

Da Camphen bei 156—159° und Fenchon bei 154—156° siedet, war es nicht ausgeschlossen, daß auch diese Terpene der Pinenfraktion beigemischt waren. Es wurde daher auf diese Körper geprüft. 100 g der Fraktion wurden nach Bertram und Walbaum¹⁾ mit Eisessig und Schwefelsäure behandelt. Nach dem Rektifizieren mit Dampf wurden 42 g einer esterhaltigen Fraktion erhalten; Verseifungszahl 139,3 entsprechend 42,75% Ester. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali und Übertreiben mit Dampf, wurde nur Isoborneol, nicht aber Fenchylalkohol erhalten. Es sind also in der α -Pinenfraktion noch etwa 15% Camphen, Fenchon aber nicht oder nur in Spuren darin enthalten.

Nopinene oder β -Pinen: Dasselbe wurde identifiziert durch die Darstellung der Nopinsäure durch Oxydation des Materials mit Permanganat und Natronlauge. Schmp. 126—127°; das Gemisch mit Nopinsäure anderer Provenienz ergab keine Schmelzpunktsdepression. Es liegt also wahres Nopinene vor.

Caren: Zum Nachweis dieses Terpens wurde von Fraktion 4 eine Probe in Amylnitrit und Alkohol gelöst und Salpetersäure zugegeben. Das entstandene Nitrosat, das für Caren charakteristisch ist, hatte den richtigen Schmp. von 145°. Durch Einleiten von trockner Salzsäure wurde ferner Sylvestren-dichlorhydrat vom richtigen Schmp. 73° hergestellt.

Was nun die Bewertung der erhaltenen Resultate anbelangt, so geht mit größter Schärfe daraus hervor, daß das Balsamöl der Kiefer (*Pinus sylvestris*) anders zusammengesetzt ist als die anderen Terpentinöle (amerikanisches, französisches, griechisches); es enthält weniger α -Pinen und statt dessen Caren. Caren wurde bereits von Semmler und v. Schiller²⁾ im Kiefernwurzelöl und in deutschem Balsamterpentinöl gefunden. Simonsen³⁾ fand es im Öl von *Pinus longifolia* (Indien), ebenso

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 1 (1894).

²⁾ Ber. 60, 1591 (1927).

³⁾ Journ. chem. Soc., London 117, 570 (1920).

Dupont und Joffré in dem gleichen Öl¹⁾ und Simonsen und Rao im schwedischen Kienöl²⁾.

Irgendeine Verwendung außer zu Anstrichzwecken, hat das Caren bisher nicht gefunden. Der Wert eines Terpentinöls ist aber nur nach dem Verwendungszweck zu beurteilen. Da 90% des Terpentinöls zu Anstrichzwecken verwendet werden, ist der Gehalt an Caren ganz nebensächlich. Synthetischer Campher kann aber nur aus α -Pinen, eventuell auch noch aus Nopinen, nicht aber aus Caren gewonnen werden. Wollte man das deutsche Terpentinöl hierzu verwenden, so müßte man durch Kolonnendestillation das α -Pinen zuvor abtrennen, was unschwer gelingen dürfte. Der Geruch des restlichen Öles wird hierdurch nicht verändert, und es kann als Anstrich-terpentinöl gut verwendet werden.

¹⁾ Chimie et Industrie 27, 238, 640 (1932); Sondernr. 3.

²⁾ Journ. chem. Soc., London 127, 2494 (1925).

Berlin.