

Oleum Terebinthinae.

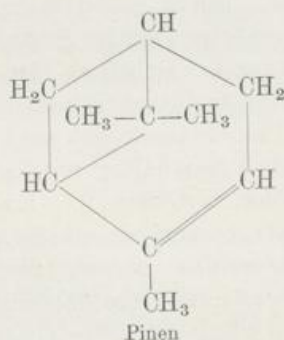
Pinus Pinaster Solander (*Pinus maritima Poiret*) Coniferae. —
Pinaceae — Abietineae.

Bestandteile: Pinen¹⁾, Nopinen, Kampfen, Fenchon²⁾.

*Pinen*³⁾, $C_{10}H_{16}$ (α -Pinen), ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $155,5-156^{\circ}$ (760 mm) siedet. Das spezifische Gewicht beträgt $d_{20} = 0,859$, das Brechungsvermögen $n_D = 1,4654$.

Pinen kommt in beiden optisch aktiven Modifikationen und racemisch vor. Als Grenzwerte für die Drehung sind gefunden worden $[\alpha]_D = +45,04^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -43,36^{\circ}$ ⁴⁾.

Die Struktur des Pinen wird durch die Formel



ausgedrückt⁵⁾.

¹⁾ Das von *Pinus Pinaster* stammende, französische Terpentinöl enthält l-Pinen. Das amerikanische Terpentinöl (von *Pinus palustris Miller*, *Pinus Taeda L.*, *Pinus echinata Miller* u. a.) enthält d-Pinen, doch sind auch Öle mit l-Pinen beobachtet worden.

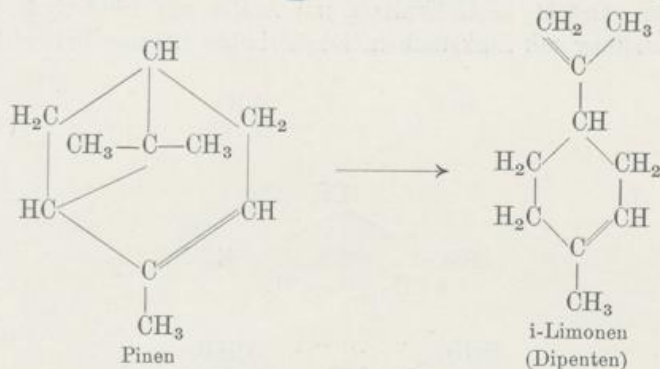
²⁾ Der Nachweis für die Anwesenheit von Kampfen und Fenchon ist indirekt erbracht worden. (Armstrong und Tilden, *B.* 12 (1879) 1753. Power und Kleber, *Pharm. Rundschau* (New-York) 12 (1894) 16. Bouchardat und Lafont, *Compt. rend.* 113 (1891) 551; 125 (1897) 111. Schimmel & Cie., *Ber.* 1897, II, 68.

³⁾ Literaturzusammenstellung siehe Semmler, *Die ätherischen Öle*, II, 151.

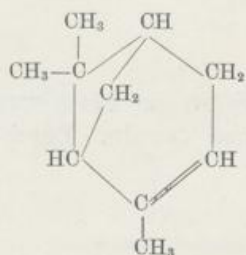
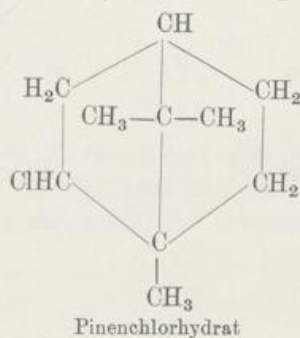
⁴⁾ Flawitzky, *Journ. f. prakt. Chemie* [2], 45 (1892) 115; *B.* 12 (1879) 2357.

⁵⁾ Die von Wagner, *B.* 27 (1894) 1651; 29 (1896) 883, 886) aufgestellte Formel wird auch in folgender Weise geschrieben:

Durch Erhitzen auf 250—275° lagert es sich, unter Aufspaltung des Viererringes um in i-Limonen (Dipenten) (s. b. Ol. Bergamott.):



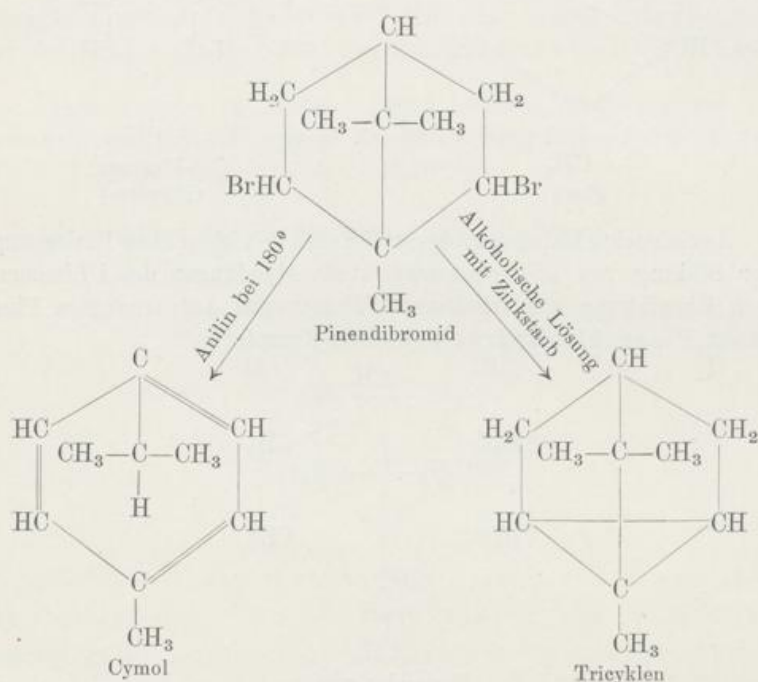
Auch feuchte Halogenwasserstoffsäuren bewirken diese Umlagerung unter Bildung von Dihalogenwasserstoffverbindungen des i-Limonens. Durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf trockenes Pinen entsteht Pinenchlorhydrat¹⁾ (künstl. Kampfer):



Das Pinen gehört zu den bicyklischen Terpenen, es leitet sich von einem Bicykloheptan ab und wird, da es aus einer Kombination eines Viererringes mit einem Sechsering besteht zu den Terpenen des Tetroceansystems gerechnet.

¹⁾ Dabei geht das Tetroceansystem in das Pentoceansystem über.

Durch Brom oder besser durch unterbromige Säure¹⁾ wird Pinen in Pinendibromid (Schmelzpunkt 169—170°) übergeführt. Aus demselben entsteht beim Erhitzen mit Anilin auf 180° Cymol, bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trieyklen²⁾:

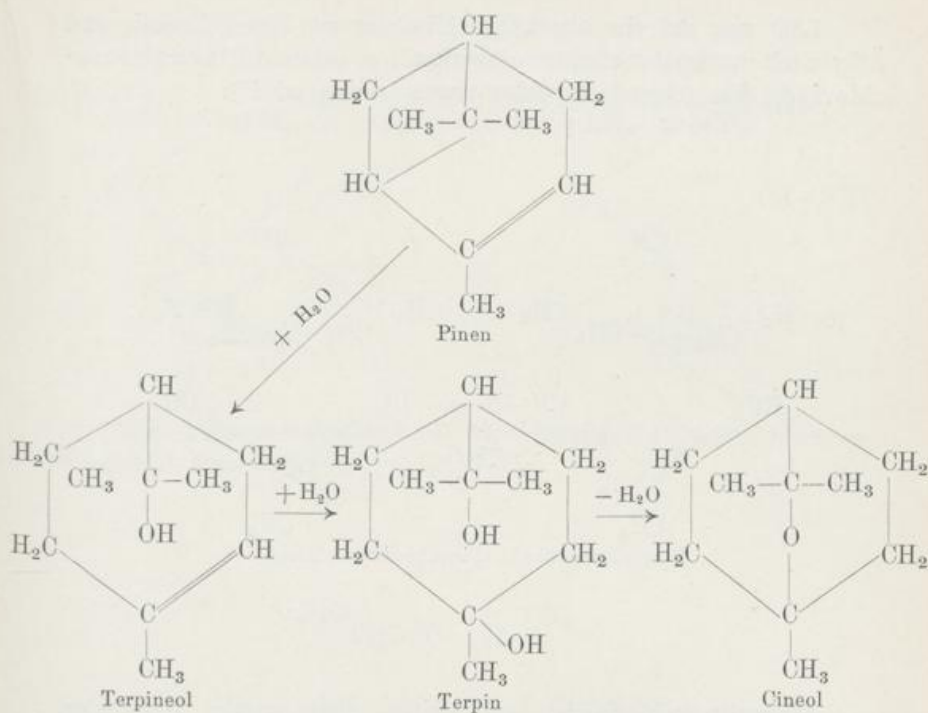


Verdünnte Säuren wirken auf Pinen wasseranlagernd ein unter Bildung von Terpeneol und Terpin. Durch Wasserabspaltung geht Terpin über in Cineol³⁾:

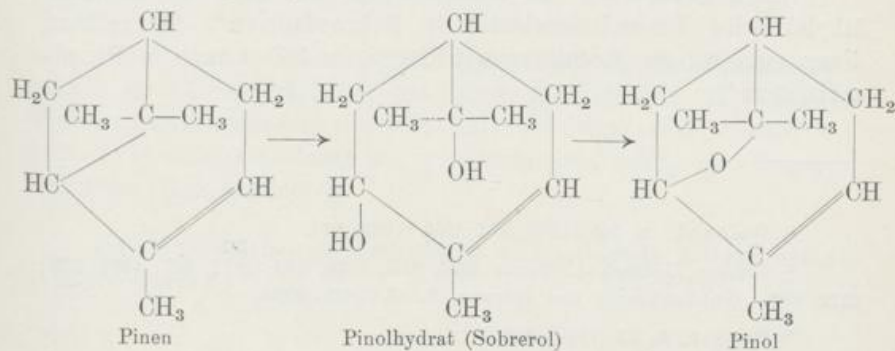
¹⁾ Wallach, A. 264 (1891) 1. Wagner und Ginzberg, B. 29 (1896) 886.

²⁾ Godlewski und Wagner, Chem. Centralbl. 1897, I, 1055.

³⁾ Wallach A. 239 (1887) 20.

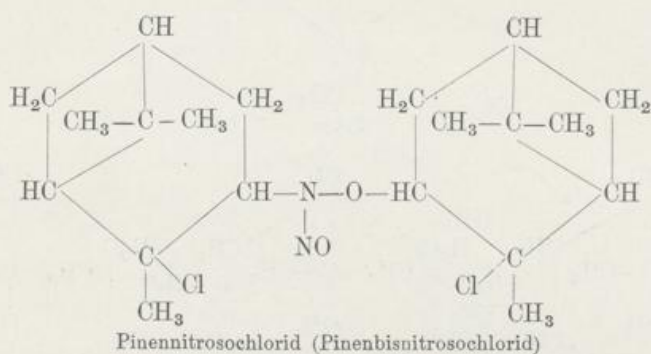


Durch Sauerstoff, in Gegenwart von Wasser entsteht Pinolhydrat (Sobrerol), das sich auch in alten Terpentinenölen findet und das durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das Anhydrid, das Pinol übergeht¹⁾:



¹⁾ Sobrero, A. 80 (1851) 108. Wallach und Otto, A. 253 (1889) 249. Wallach, A. 259 (1890) 313.

Läßt man auf eine abgekühlte Mischung von Pinen, Eisessig und Äthylnitrit rauchende Salzsäure einwirken¹⁾, so entsteht Pinennitrosochlorid²⁾, dem folgende Struktur zugeschrieben wird³⁾:



Pinennitrosochlorid ist ein weißes, zitronenartig riechendes, kristallinisches Pulver, das sich ziemlich leicht in Chloroform löst und durch Methylalkohol aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat wird Pinennitrosochlorid in Nitrosopinen⁴⁾ übergeführt, dieses geht bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in Pinylin über⁵⁾:

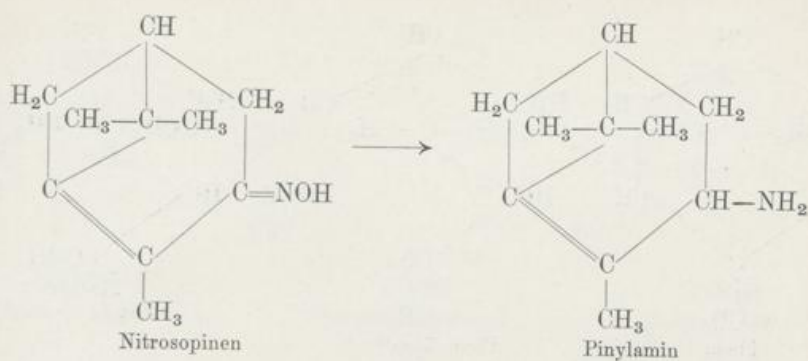
¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 253 (1889) 251.

²⁾ Tilden, Jahresb. d. Chemie 1874, 214; 1875, 390; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 2223.

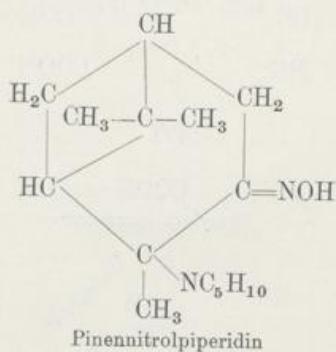
³⁾ Baeyer, B. 28 (1895) 648.

⁴⁾ Tilden, Jahresb. d. Chem. 1875, 390. Wallach und Lorentz, A, 268 (1892) 198.

⁵⁾ Wallach, A. 258 (1890) 346; A. 268 (1892) 197.



Wird Pinennitrosochlorid mit überschüssigem Piperidin erwärmt, so entsteht Pinennitrolpiperidin¹⁾

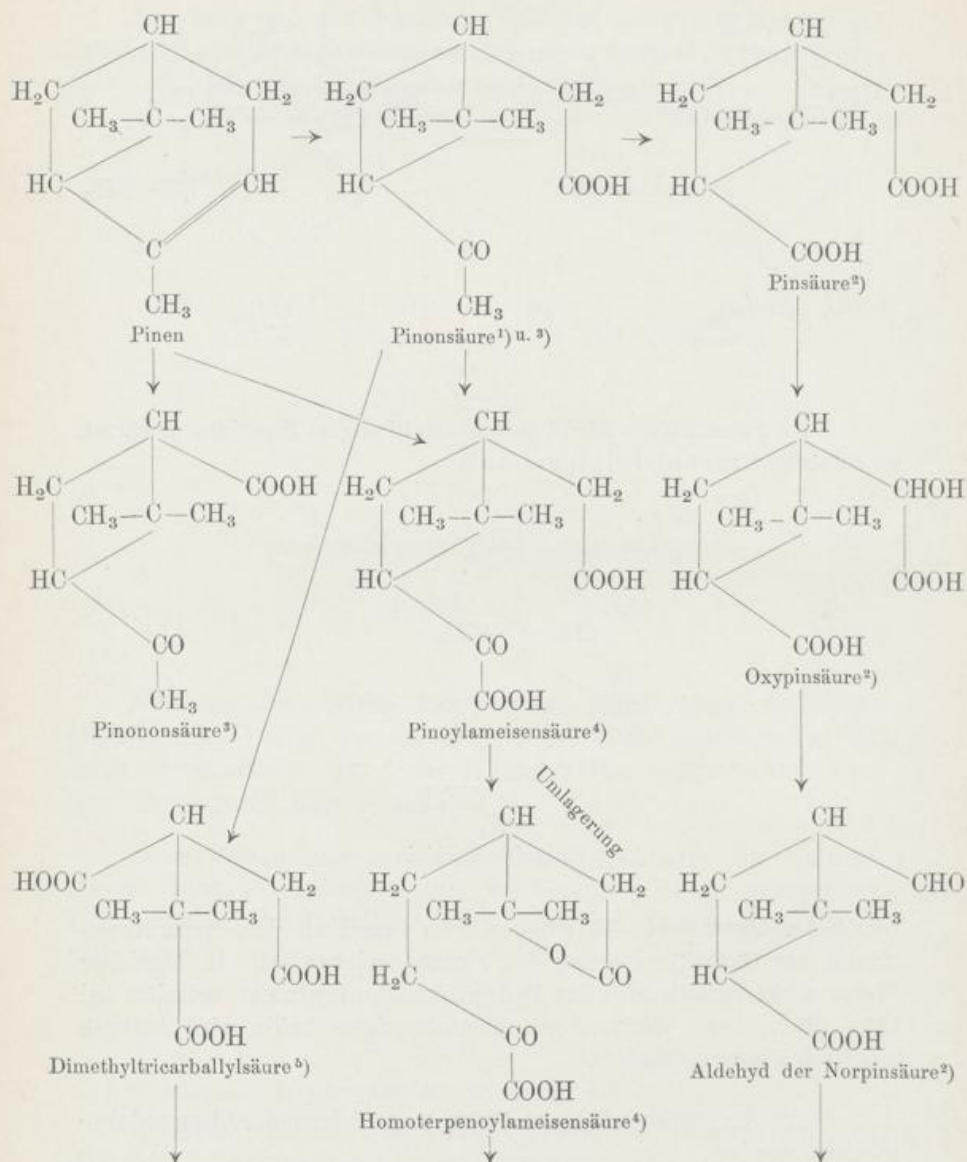


vom Schmelzpunkt 118—119°, das noch besser als das Pinennitrosochlorid zur Charakterisierung des Pinens geeignet ist. In ähnlicher Weise wirkt Benzylamin; das Pinennitrolbenzylamin schmilzt bei 122—123°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin wird dagegen inaktives Pinen gebildet²⁾.

Durch Oxydation sind aus Pinen u. a. folgende Abbauprodukte erhalten worden:

¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 252 (1889) 130. Wallach und Frühstück, A. 268 (1892) 216.

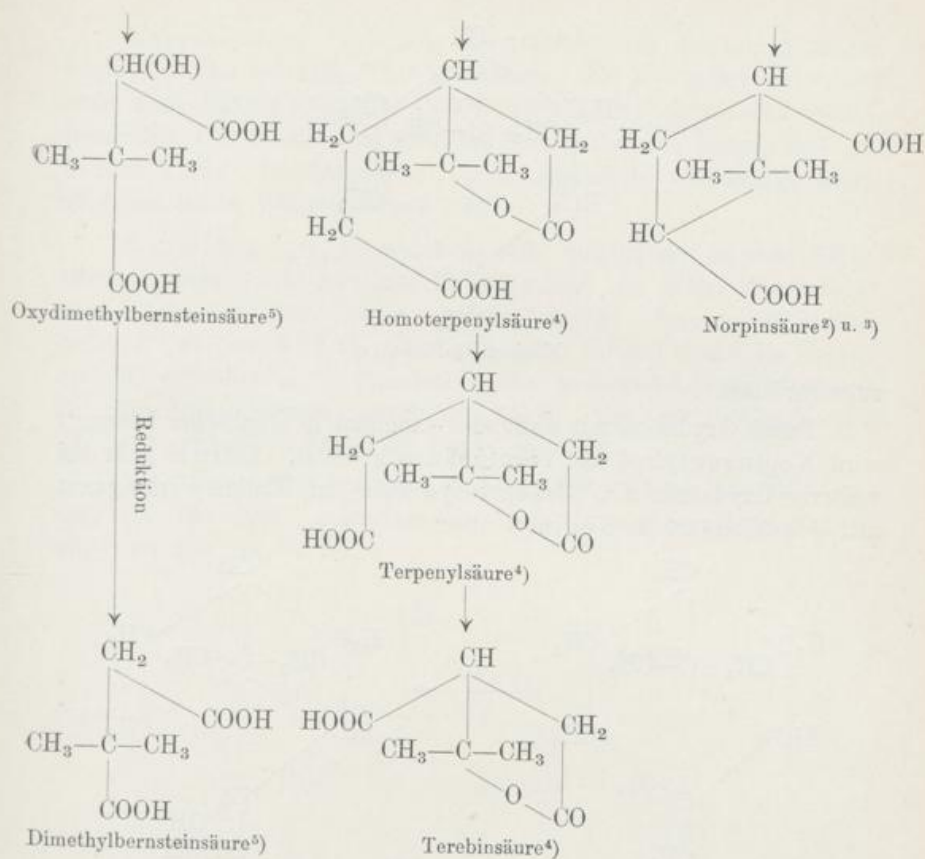
²⁾ Wallach, A. 252 (1889) 132; 258 (1890) 343.



¹⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 1344; 29 (1896) 532. v. Baeyer, B. 29 (1896) 22, 1911. Wagner und Ertchikowski, B. 29 (1896) 883.

²⁾ v. Baeyer, B. 29 (1896) 25, 328, 1908, 2787.

³⁾ Wagner, B. 29 (1896) 881.



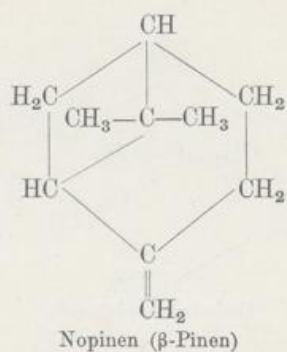
Nopinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (β -Pinen), ist bis jetzt noch nicht rein isoliert worden, seine Anwesenheit im Terpentinöl⁶⁾ ergibt sich aus den Oxydationsprodukten, welche aus Terpentinöl bzw. Pinen erhalten werden⁷⁾. Dem Nopinen wird die Formel

⁴⁾ v. Baeyer, **B. 29** (1896) 1911, 2789.

⁵⁾ Tiemann und Semmler, **B. 28** (1895) 1349. v. Baeyer, **B. 29** (1896) 2792.

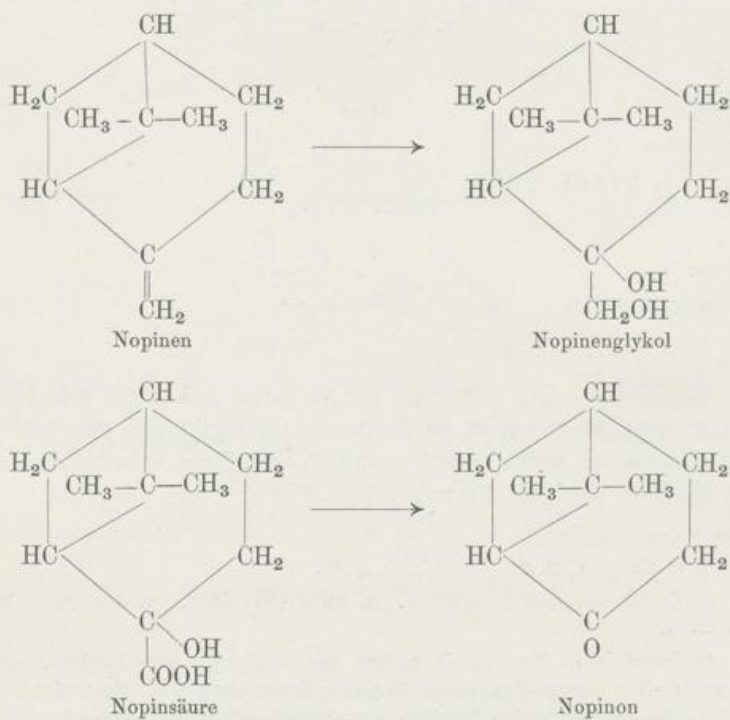
⁶⁾ Französisches Terpentinöl enthält nur wenig Prozente Nopinen, größere Mengen scheinen im amerikanischen Terpentinöl vorzukommen. Es findet sich in den, bei 160–168° siedenden Anteilen. Synthetisches Nopinen (aus Nopinon) siedet bei 163° (Wallach, **A. 363** (1908) 1).

⁷⁾ v. Baeyer und Villiger, **B. 29** (1896) 22, 25, 1923.



zugeschrieben.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung¹⁾ wird Nopinenglykol und Nopinsäure gebildet. Letztere geht bei weiterer Oxydation mit Bleisuperoxyd oder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Nopinon über:

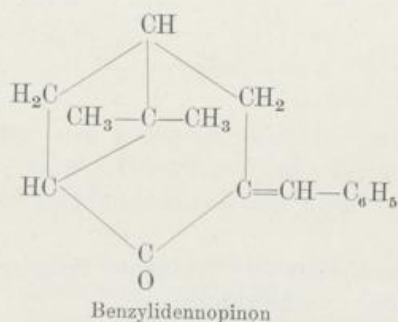


¹⁾ Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

Nopinsäure¹⁾, $C_{10}H_{16}O_3$, kristallisiert aus Benzol in langen Nadeln, welche bei $126-127^\circ$ schmelzen. Sie ist optisch aktiv und dreht nach links ($[\alpha]_D = -15,60^\circ$), gleichgültig ob sie aus rechtsdrehendem amerikanischem oder aus linksdrehendem Terpentinöl gewonnen wurde. Das Natriumsalz bildet glänzende, rechteckige Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

Nopinon¹⁾, $C_9H_{14}O$, siedet bei 209° und erstarrt in einer Kältemischung sehr leicht zu einer Kristallmasse, die etwas oberhalb 0° wieder schmilzt. Der Geruch ist kampferartig. Nopinon ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +18,48^\circ$); in alkoholischer Lösung nimmt die Rechtsdrehung erheblich zu, in ätherischer oder in Benzol-Lösung nimmt sie ab. Mit Hydroxylamin entsteht ein öliges Oxim, mit Semicarbazid²⁾ ein Semicarbazon, welches bei $188,5^\circ$ schmilzt.

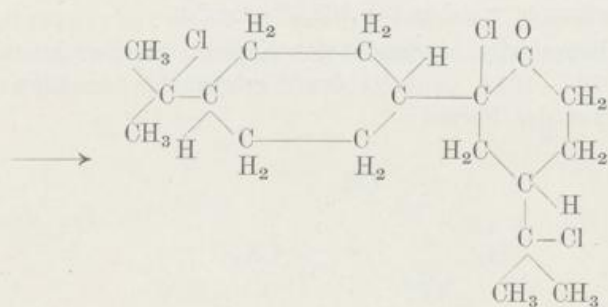
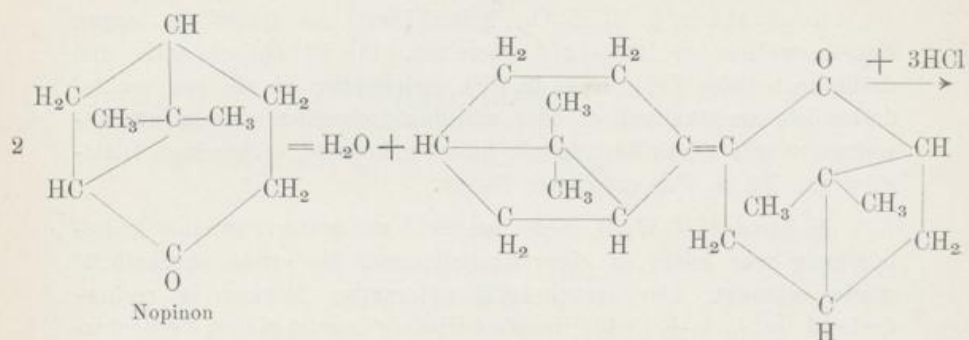
Mit Benzaldehyd verbindet sich Nopinon zu einer kristallisierenden, bei $106-107^\circ$ schmelzenden Verbindung, dem Benzyliden-nopinon von der Formel:



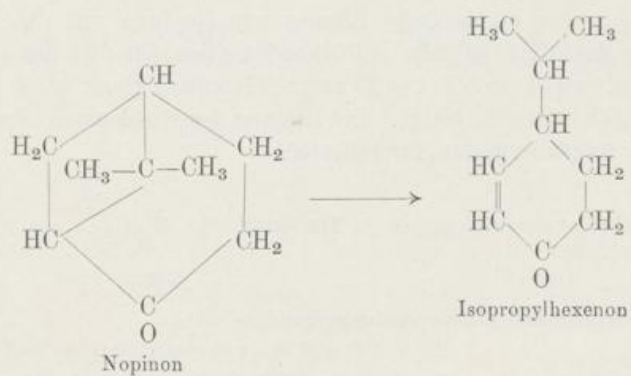
Wird eine alkoholische Lösung von Nopinon mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so tritt Selbstkondensation ein und das gebildete Trichlorid, welches bei 148° unter Gasentwicklung sich zersetzt, scheidet sich kristallinisch ab. Die Bildung des Kondensationsproduktes läßt sich folgendermaßen formulieren:

¹⁾ Wallach und Schäfer, A. 313 (1900) 363. Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

²⁾ Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) = $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$

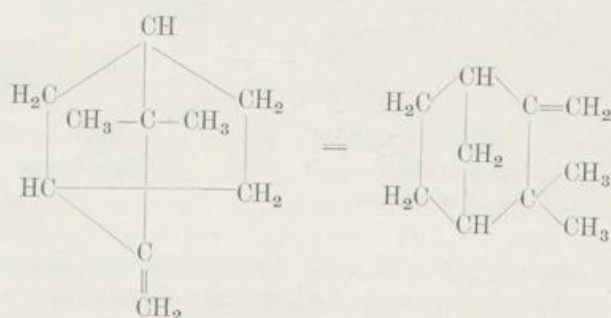


Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich Nopinon um in Isopropylhexenon:



— *Kampfen*¹⁾, $C_{10}H_{16}$, schwankt in seinen Eigenschaften je nach dem Ausgangsmaterial, aus dem es gewonnen wird²⁾. Es stellt eine weiße, krümelig-kristallinische Masse dar, welche bei 51–52° schmilzt und deren Siedepunkt bei 158,5 bis 159,5° liegt. Es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt, im französischen und amerikanischen Terpentingöl ist es als l-Kampfen enthalten.

Die Konstitution des Kampfens ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem jetzigen Stande der Kenntnisse entsprechend wird ihm die Formel



Kampfen

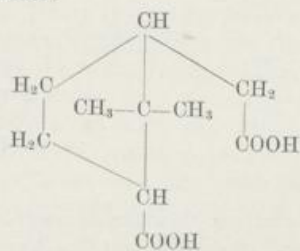
zugeschrieben.

Kampfen liefert mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte, durch Oxydation mit Permanganat entsteht Kampfenglykol, Kampfenylsäure und Kampfenil³⁾:

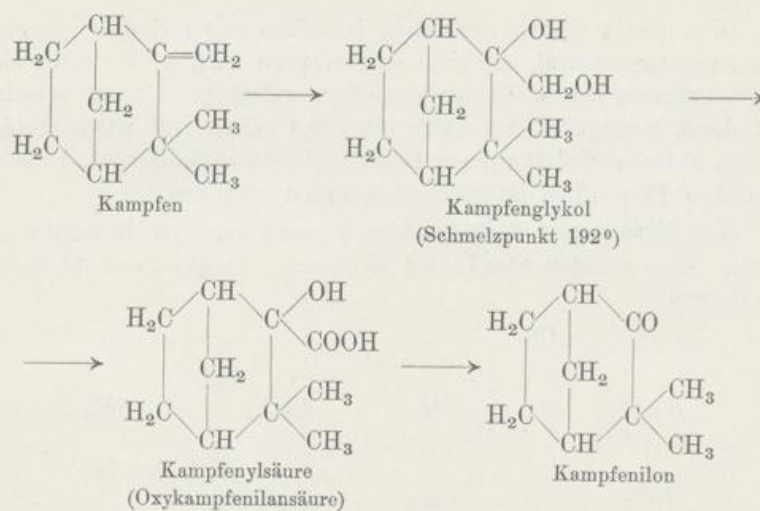
¹⁾ Literatur siehe Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig 1906, II, 39.

²⁾ Die Kampfene, welche aus Terpentingöl stammen, werden Terekampfene genannt, diejenigen, welche vom Borneol ausgehend dargestellt worden sind, heißen Bornekampfene. Bornekampfen schmilzt bei 53,5–54° und siedet bei 159–160°. Über isomere Kampfene vgl. Wallach und Gutmann, A. 357 (1907) 79.

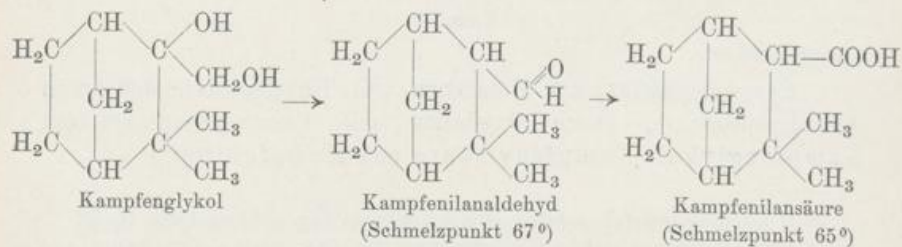
³⁾ Dabei entsteht auch Kampfenkampfersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (Schmelzpunkt 135–136°), der von Wagner (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 28 (1896) 64; 31 (1899) 680) die Struktur



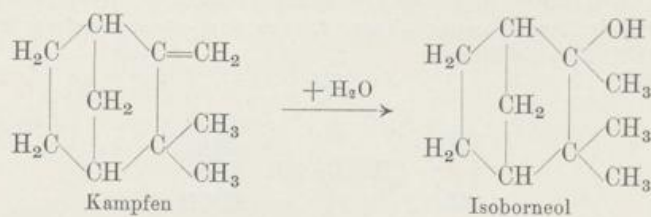
zugeschrieben wird.



Aus Kampfenglykol wird durch Wasserabspaltung Kampfenilanaldehyd gebildet, der sich an der Luft zu Kampfenilansäure oxydiert:

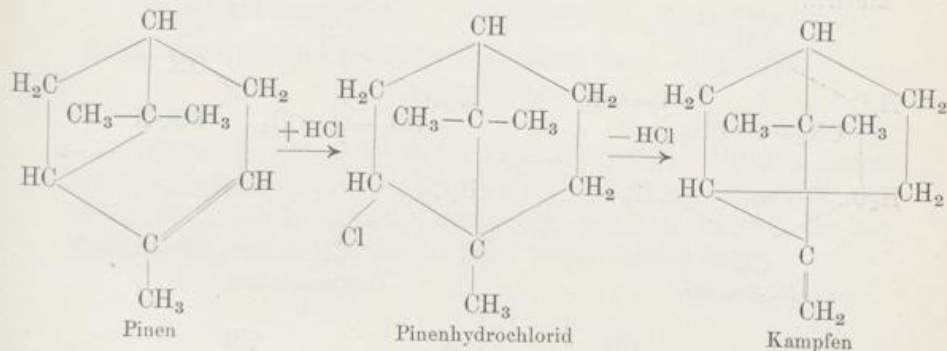


Durch Wasseranlagerung mittels Eisessig und Schwefelsäure wird Kampfen in Isoborneol übergeführt¹⁾:

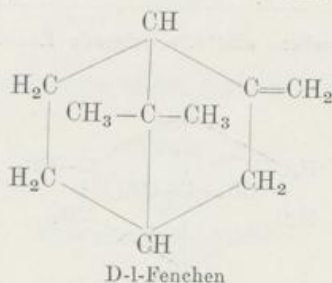


¹⁾ Diese Reaktion wird zur Charakterisierung des Kampfens in kampfenhaltigen Fraktionen benutzt. (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. 49 (1894) 1. 6.)

Künstlich kann Kampfen aus Pinen nach folgenden Reaktionen dargestellt werden:



— Fenchon¹⁾, $C_{10}H_{16}$, konnte aus Naturprodukten noch nicht isoliert werden. Der Nachweis seiner Anwesenheit in ätherischen Ölen ist indirekt erbracht worden²⁾. Künstlich entsteht Fenchon aus den Fenchylchloriden durch Einwirkung von Anilin, Chinolin oder alkoholischem Kali. Fenchon ist ein flüssiges, im Geruche an Kampfen erinnerndes Terpen, das in verschiedenen isomeren Formen und in rechtsdrehenden, linksdrehenden und inaktiven Modifikationen erhalten worden ist³⁾. Für das D-l-Fenchon⁴⁾ ist die Konstitutionsformel



aufgestellt worden.

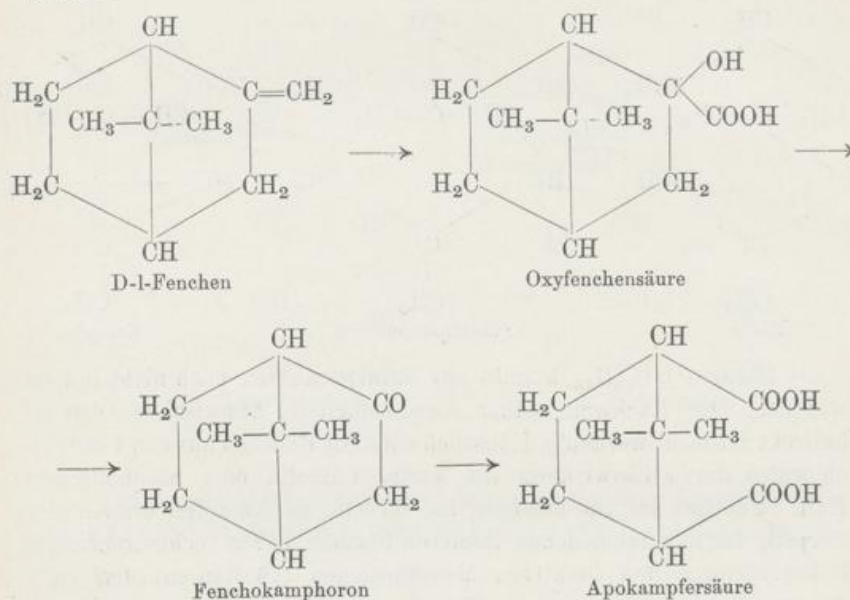
¹⁾ Wallach, A. 263 (1891) 129; A. 269 (1892) 326, 358, 369; A. 272 (1892) 102; A. 275 (1893) 157; A. 284 (1895) 324; A. 300 (1898) 294; A. 302 (1898) 371; A. 315 (1901) 273; A. 353 (1907) 209; A. 363 (1908) 1. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61 (1900) 293. Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 1; 68 (1903) 105.

²⁾ Bouchardat und Lafont, Compt. rend. 113 (1891) 553; 125 (1897) 112. Bouchardat und Tardy, Compt. rend. 120 (1895) 1418.

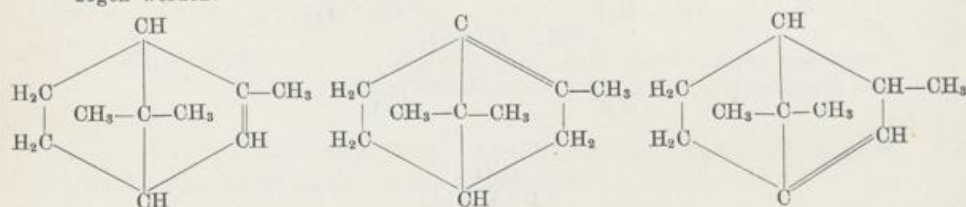
³⁾ Die Siedepunkte der verschiedenen Fenchene liegen zwischen 142—156°.

⁴⁾ Die großen Buchstaben D bzw. L bezeichnen das optische Verhalten des zur Darstellung verwandten Ausgangsmaterials.

Die Oxydation dieses Fenchens¹⁾ verläuft nach folgenden Formelbildern:

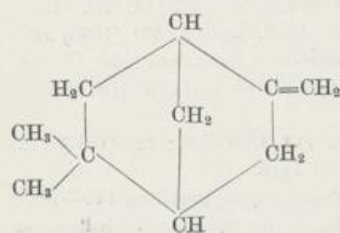


¹⁾ Für andere Fenchene sind u. a. folgende Konstitutionen in Betracht gezogen worden:



Wallach, A. 302 (1898) 386.

Kondakow und Lutschinin
Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 1.



Semmler, Chem. Zeitg. 1905, 1313.