

ZUR KENNTNIS DER  
NADELÖLE EINIGER IN FINNLAND  
GEWACHSENER AUSLÄNDISCHER  
NADELHÖLZER

GUST. KOMPPA

*ERÄIDEN SUOMESSA KASVANEIDEN  
ULKOLAISTEN HAVUPUIDEN  
NEULASÖLJYISTÄ*

Schon vor etwa 10 Jahren begann ich mit einer Serie von Untersuchungen, deren Ziel es ist festzustellen, ob zwischen den ätherischen Ölen aus Nadelbäumen, die botanisch gleich, aber unter abweichenden Klima- und Umwelteinflüssen gewachsen sind, ein Unterschied irgendwelcher Art besteht; ferner galt es zu ermitteln, ob durch botanische Verwandtschaft auch eine Ähnlichkeit in Zusammensetzung und Beschaffenheit der entsprechenden ätherischen Öle bedingt wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus, begann ich die durch Wasserdampfdestillation erhaltenen ätherischen Nadelöle von in Finnland gewachsenen fremdländischen Nadelbäumen zu untersuchen, um deren Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der entsprechenden Öle aus botanisch gleichartigen, aber im Auslande — insbesondere in Amerika — gewachsenen Nadelbäumen, vergleichen zu können, soweit sie natürlich anderenorts ermittelt worden ist.

Das Rohmaterial zu diesen Forschungsarbeiten wurde mir in liebenswürdigster Weise von meinen Freunden AXEL und CARL GUSTAV TIGERSTEDT aus den Beständen ihres weltbekannten Mustila-Arboretums zur Verfügung gestellt.

Die erste Arbeit dieser Reihe, das ätherische Öl der *Picea alba* Lk (*Picea canadensis* Sarg.) betreffend, erschien kürzlich in den »Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia»<sup>1</sup> und an dieser Stelle folgen nun zwei kürzere Mitteilungen über die aus den Nadeln von *Pinus Murrayana* Engem. (Lodge Pole Pine) sowie *Pseudotsuga Douglasii* cesia Schwerin gewonnenen ätherischen Öle. Das Material stammt in beiden Fällen vom Gute Mustila.

<sup>1</sup> Annal. Acad. Scient. Fenn., Ser. A., Tom. 38, N:o 8 (1933).

Das Nadelöl der *Pseudotsuga Douglasii cesiä*  
Schwerin.

Das Rohmaterial, bestehend aus Nadeln und feinen Zweigen, wurde so fein wie möglich zerhackt und aus einer Kupferblase mit Wasserdampf destilliert. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Öl teils abgetrennt, teils mit Äther ausgezogen. Aus 27.5 kg. Nadeln wurden so 200 g. Öl erhalten, entsprechend einer Ausbeute von ca. 0.8 Prozent. — Das spezifische Gewicht des Öles wurde zu  $d_4^{20} = 0.8873$  ermittelt.

Das Öl wurde dann einer zweimaligen fraktionierten Destillation mit einem Young-dephlegmator unterworfen und dabei schliesslich folgende Fraktionen aufgefangen:

140—150°	0.5 g	
150—155°	2.0	
155—157°	10.6	$\alpha$ -Pinen
157—159°	13.2	
159—161°	17.2	Camphen
161—164°	4.4	
164—166°	3.1	$\beta$ -Pinen
166—170°	3.7	
170—180°	2.0	Limonen

Der Destillationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 40 g der über 180° siedenden Anteile, die sowohl die Sesquiterpene, sowie deren Alkohole, als auch neutrale Ester enthielten.

Zur Abtrennung der Alkohole wurden diese höchst siedenden Anteile mit der adäquaten Menge Phthalsäure-anhydrid 6 Stunden auf 150—180° erhitzt und dann die gebildeten sauren Phthalsäureester mit Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt. Die hinterbleibenden Kohlenwasserstoffe und neutralen Ester wurden mit Äther entfernt. Nach dem Ansäuern der Bikarbonatlösung fielen die sauren

Phthalate teils aus, teils wurden sie mit Äther extrahiert. Sie wurden darauf aus Alkohol umkrystallisiert, wobei 11 g erhalten wurden.

Da der saure Ester noch Phthalsäure enthielt, wurde er in Äther aufgenommen, wobei die Phthalsäure zurückblieb. Der saure Ester schmolz nun bei 164—167° und war im wesentlichen saures Bornylphthalat.

Die ätherische Lösung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe wurde getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand, ein dunkles Öl (30 g) im Vacuum fraktioniert. Es wurden dabei folgende Fraktionen erhalten:

Temperatur	Druck	Menge
80—100	9 mm	11.6 g
100—110	9 »	3.0
110—120	8 »	0.8
120—130	8 »	1.1
130—170	8 »	—
170—195	8 »	0.4
195—210	8 »	1.4

Im Vorlauf der Destillation sublimierte auch etwas mitgelöstes Phthalsäure-anhydrid über und es hinterblieben 10 g eines schwarzen pechartigen Rückstandes.

Die bei der Destillation erhaltenen neutralen Fraktionen wurden nunmehr chemisch untersucht.

In der Fraktion 155—157° wurde  $\alpha$ -Pinen nachgewiesen: 2 g der Fraktion wurden bei — 18° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das auskrystallisierte Hydrochlorid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und Äther bei 122—124° und gab mit Pinenhydrochlorid gemischt keine Depression.

Die Fraktion 159—161° wurde nach BERTRAM und WALBAUM<sup>1</sup> mit Eisessig und etwas Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Acetat wurde dann mit alkoholischem Kali verseift und das Isoborneol mit

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. (2), 49, 1 (1894).

Wasserdampf abgetrieben. Es schmolz bei 201—203° und wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Somit enthielt die Fraktion **C a m p h e n**.

Die Fraktionen 164—166° und 166—170° wurden mit soda-alkalischer Permanganatlösung oxydiert, um  $\beta$ -Pinen nachzuweisen. Es wurde jedoch keine Nopinsäure erhalten.  $\beta$ -Pinen lag also, mindestens in nennenswerten Mengen, nicht vor.

In den Vacuumfraktionen 80—100° und 100—110° (9 mm) wurde **B o r n y l a c e t a t** gefunden: bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstand Borneol (Schmp. 202—203°).

Die Prüfung auf Geraniol fiel negativ aus, das Öl enthielt also nicht, wie das Öl aus *Pseudotsuga Douglasii viridis*<sup>1</sup>, diesen wohlriechenden Alkohol.

Das Nadelöl der *Pinus Murrayana Balf.* (*Pinus contorta* var. *Murrayana Engelm.*, »Lodge Pole Pine«).

Vor längerer Zeit hat Swenholt<sup>2</sup> einige Angaben über das Nadelöl der *Pinus Murrayana* veröffentlicht, ohne jedoch auf dessen chemische Bestandteile näher einzugehen. Er gibt nur an die Verseifungszahl 51.87, entsprechend 18 % Bornylacetat.

Zwecks Gewinnung des ätherischen Öls wurden die Nadeln und die 5—8 mm dicken Zweige der Kiefer, jedoch nicht die Zapfen, gut zerkleinert und in Portionen von 13—17 kg der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dass wässrige Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und das Öl abgetrennt. Aus 150.6 kg Nadeln wurden so 460.5 g Öl, also etwa 0.3 Prozent, erhalten. Bei einem kleineren Ansatz, wobei das wässrige Destillat ausgesalzen und mit Äther extrahiert wurde, betrug die Ausbeute sogar 0.5 Prozent.

Das erhaltene Nadelöl war gelblich gefärbt, und hatte einen angenehmen Geruch. Seine Konstanten waren folgende:

<sup>1</sup> Perfum Record 11, 218 (1920).

<sup>2</sup> Midland Drugg. and Pharm. Review 43, 611 (1909); Ref. GILDEMEISTER, Die äther. Öle, 3 Aufl., Bd. 2, 214 (1929).

Siedeinterwall	Druck	Menge	$d_{\frac{20}{4}}$	$n_{\frac{20}{D}}$
150—160°	762 mm	3.2 g	0.8615	1.470614
160—161°	» »	5.1	0.8620	1.471433
161—162°	» »	15.2	0.8618	1.472141
162—163°	» »	11.0	0.8620	1.472920
163—164°	» »	10.9	0.8580	1.473888
164—165°	» »	20.4	0.8600	1.474498
165—166°	» »	16.4	0.8610	1.475169
166—167°	» »	24.0	0.8590	1.475664
167—168°	» »	29.6	0.8580	1.476408
168—169°	» »	24.1	0.8570	1.477415
169—170°	» »	10.4	0.8565	1.477856
170—171°	» »	15.2	0.8545	1.478360
171—172°	» »	4.3	0.8570	1.479384
172—173°	» »	7.6	0.8545	1.479640
173—174°	» »	4.5	0.8525	1.480160
174—175°	» »	4.0	0.8540	1.480510
175—176°	» »	3.0	0.8580	1.481534
176—177°	» »	3.8	0.8560	1.482458
177—178°	» »	1.8	0.8660	1.483992
178—179°	» »	1.3	0.8690	1.484729
179—180°	» »	3.7	0.8610	1.483322
—60°	9 mm	2.3 g		
60—70°	» »	2.3		
70—80°	» »	0.9		
80—90°	» »	1.1		
90—95°	» »	0.8		
95—100°	» »	0.5		
100—105°	» »	6.6		
105—110°	» »	5.0		
110—115°	» »	2.1		
115—120°	» »	1.4		
120—125°	» »	9.4		
125—130°	» »	10.3		
130—135°	» »	6.4		
135—140°	» »	1.1		
140—145°	» »	1.8		
145—150°	» »	2.2		
150—155°	» »	1.7		
155—160°	» »	0.5		
160—170°	» »	1.9		
170—190°	» »	2.5		
190—195°	» »	5.0		
195—200°	» »	7.1		
200—250°	» »	1.2		

Säurezahl 0.93, Esterzahl 9.01, Verseifungszahl 9.94, entsprechend 3.45 Prozent Bornylacetat; sp. Gew.  $d_4^{20} = 0.8683$ .

Das Öl wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen. Die niedriger siedenden Anteile (bis 180°) wurden bei Atmosphärendruck 4 mal fraktioniert, davon die beiden letzten Male über Natrium. Die höhersiedenden Anteile wurden einer zweimaligen Vacuumdestillation unterworfen. Das Endergebnis war folgendes:

Die Fraktionen 150—168° (762 mm) wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit trockenem  $HCl$ -Gas gesättigt. Die Chlorhydrate erstarrten nach der Destillation im Vacuum und zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 125°. Demnach konnten die erwähnten Fraktionen auf Grund ihre Siedepunkte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen und Camphen enthalten, die ja dasselbe Hydrochlorid geben.

Die Vacuumfraktionen 100—110° (9 mm) wurden mit Phthalsäureanhydrid etwa 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der gebildete saure Ester der Phthalsäure wurde in Form seines Natriumsalzes durch Behandeln mit Äther von anwesenden Kohlenwasserstoffen befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er bei 154°. Die Titration des sauren Esters ergab folgende Werte:

0.0384 g. Subst. verbr. 1.06 ccm.  $\frac{n}{10} NaOH$ ;

für einen sauren Phthalsäureester eines Sesquiterpenalkohols berechnet 1.05 ccm. Das Phthalat wurde noch nicht näher untersucht; nach seinem Schmelzpunkt zu urteilen, dürfte hier das Phthalat des *Borneols*, gemischt vielleicht mit dem Phthalat eines anderen Alkohols, evtl. eines Sesquiterpenalkohols, vorliegen.

In den Fraktionen 125—155° (9 mm) konnte kein Sesquiterpenalkohol nachgewiesen werden. Da sie vermutlich einen Kohlenwasserstoff enthielten, wurden sie unter Atmosphärendruck über Natrium destilliert; sie siedeten zwischen 242° und 270°. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff wurde ein Hydrochlorid erhalten, das aus Eisessig umkrystallisiert bei 117.5—118° schmolz. Die Bestimmung der

Drehung in 5 prozentiger Chloroformlösung ergab  $[\alpha]_D = -37^\circ 25'.8$ . Für reines Cadinen-hydrochlorid wird Schmp. 117—118°, und  $[\alpha]_D = -36.82^\circ$  angegeben<sup>1</sup>. Die obenerwähnten Fraktionen enthielten also *Cadinen*.

Eine sorgfältig fraktionierte Cadinenfraktion wurde analysiert:

$C_{15} H_{24}$	Ber. C 88.15	H 11.85
	Gef. » 87.99	» 11.90.

Aus der Fraktion 190—195° (9 mm) wurde ein Alkohol als Formiat isoliert. Das Formiat siedete bei 140—145° (9 mm);  $d_4^{20} 0.9372$ ;  $n_D^{20} 1.51478$ ; C 84.89, H 11.48 %. Bei der Verseifung wurde ein grügelber, dickflüssiger Alkohol von unangenehmen Geruch erhalten:

Siedepunkt  $_{10 \text{ mm.}} 175—178^\circ$ ;  $d_4^{20} 0.9281$ ;  $n_D^{20} 1.5083$ ; C 86.53, H 11.65 %.

Der Alkohol dürfte jedoch noch etwas Kohlenwasserstoff enthalten haben.

Die Untersuchung des Öls soll später mit grösseren Mengen Rohmaterial weiter fortgesetzt und genauer durchgeführt werden.

<sup>1</sup> WALLACH, A. 238, 84 (1887); A. 252, 150 (1889).

## ERÄIDEN SUOMESSA KASVANEIDEN ULKOLAISTEN HAVUPUIDEN NEULASÖLJYISTÄ.

### SELOSTUS.

Ylläolevan tutkimuksen tarkoitus on ollut saada selville, onko mitään eroa eri ilmastoissa ja olosuhteissa kasvavien, mutta botanisesti samanlaisten havupuiden eteerisissä öljyissä, kuin myöskin: seuraako botanisesta sukulaisuudesta myöskin mainittujen öljyjen jonkunlainen samankaltaisuus.

Ensimmäinen tähän sarjaan kuuluva tutkimus, joka koskee *Picea alba* Lk. (*Picea canadensis* Sarg.) eteeristä öljyä, ilmestyi v. 1923 Tiedeakatemian Toimituksissa (XXXVIII, n:o 8), ja tässä selostetaan lyhyesti *Pseudotsuga Douglasii cecian* Schwerin ja *Pinus Murrayanan* Engelm. neulasista saatujen eteeristen öljyjen kemiallista kokoomusta. Neulaset ovat kotoisin *M u s t i - l a n* kuuluisasta Arboretumista.

Ensin mainittu öljy sisältää  $\alpha$ -pineniä, kamfenia, bornyliasetaattia, luultavasti myös limonenia, mutta ei geraniolia, kuten *Pseudotsuga Douglasii viridis*in öljy. *Pinus Murrayanan* öljy sisältää taas: pineniä, kamfenia, borneolia ja kadinenia. Julkaisusta käyvät myös selville mainittujen eteeristen öljyjen ysikaaliset vakiot y.m.s.