Ueber das ausgepresste Oel von den Samen der Weiss-Tanne;

von
G. H. Zeller,
Apotheker in Nagold.

Die Bewohner des württembergischen Schwarzwaldes gebrauchen häufig ein Oel als äusserliches Mittel gegen Geschwülste, Rheumatismen und ähnliche Leiden, unter dem Namen „*Weiss-Tannen-Zapfen-Oel*,“ das sie selbst im Grösseren, in den Oelmühlen, aus den abgeflügelten Samen der Zapfen von der Weiss-Tanne (*Pinus picea* Linn.) bereiten, das aber auch in den Apotheken dieser Gegenden gehalten und verkauft wird. — Die physischen Eigenschaften dieses Oels zogen meine Aufmerksamkeit auf sich, weshalb ich dasselbe einer näheren Untersuchung unterwarf, und da ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur keine nähere Beschreibung eines fetten Oels aus dieser Pflanzenfamilie aufgefunden habe, so halte ich es als einen Beitrag zur chemischen Kenntniss dieser interessanten Bäume nicht für unworth, meine Versuche darüber in Nachstehendem mitzutheilen.

Der eigenthümliche balsamische Geruch des Oeles führte mich leicht zu der Vermuthung, dass es kein reines fettes Oel sey, und die Untersuchung hat es bewiesen, dass es eine natürliche Verbindung von *fettem* und *ätherischem Oel* mit etwas *Harz* darstelle. Diese beiden Oele finden sich zwar in ein und demselben Organ der Frucht, allein in verschiedenen Theilen derselben getrennt abgelagert, und zwar das ätherische Oel in der Fruchthülle, das fette in dem Eiweiss.

Wenn man die äussere, nicht ganz umschliessende, gelbbraunliche Decke der Flügelhaut von der Carpelle zu trennen

sucht, so schwitzt meist sogleich ein starkriechendes Oel aus, das auch sonst durch gelinden Druck leicht hervortritt; geschieht die Lostrennung aber mit grösserer Vorsicht und besonders bei trockenem Samen, so kann die rothbraune Carpelle ohne Oel-Ausschwitzung bloss gelegt werden und es zeigt sich nun, dass das Oel in kleinen platten, sackförmigen Behältern enthalten ist, deren äussere Bedeckung aber aus einem sehr zarten, leicht zerreisbaren und der äussern Flügelhaut anhängendem Häutchen besteht. Wird dieses Oel ausgedrückt und mit Papier aufgesogen, so verdunsten die Oelflecken in der Wärme nur theilweise; wird das Papier aber 1 oder 2mal mit Alkohol getränkt und wieder erwärmt, so verschwinden sie, oder verlieren wenigstens, wenn auch etwas Farbiges zurückbleibt, ihre Durchscheinheit und geben sich als Harzflecken zu erkennen. Wird nun die nussartige Carpelle vollends geöffnet und der Eiweisskörper mit dem Embryo auf Papier zerdrückt, so zeigt sich ein deutlich fett-öliger, geruchloser Flecken, der weder durch Wärme allein, noch durch Tränken mit Alkohol verschwindet. Es ergibt sich hieraus, dass sich schon durch aufmerksames Zergliedern der Frucht die drei Bestandtheile des Oeles erkennen lassen, die durch Zerquetschen und Auspressen vereinigt in demselben enthalten sind.

Das frisch bereitete, durch kaltes Auspressen erhaltene Oel ist von blass-gelb-bräunlicher Farbe und 0,926 spec. Gewicht. Das käufliche, wahrscheinlich warm ausgepresste und zum Theil ältere Oel zeigt eine mehr ins Grünliche fallende Farbe und ein Eigen-Gewicht von 0,932. Beide besitzen einen angenehmen balsamischen Tannengeruch und einen anfangs milde gewürzhaften, hintennach im Gaumen etwas brennenden Geschmack. (Das spec. Gew. des Oels aus den Samen der Roth-Tanne (*Pinus abies* Linn.) ist nach Schübler 0,928; das der Fichte (*Pinus sylv.*) = 0,931.) Es gehört

zu den etwas schwer trocknenden Oelen. Einige Tropfen in einem grösseren Cylinder-Gläschen mehrere Monate lang unter leichter Bedeckung der Einwirkung warmer Luft ausgesetzt, verwandeln sich in einen syrupsdicken Balsam, ohne firnissartige Vertreibung oder saure Reaction; auf einer Glasplatte dagegen in dünnen Lagen einige Zeit der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt, trocknet es nach und nach zum Firniss ein. Es verbrennt mit heller, stark russender, Geruch verbreitender Flamme, wird jedoch dessen ohngeachtet von den ärmeren Schwarzwäldern zum Theil als Beleuchtungsmittel verbraucht.

In *Schwefeläther* von 60° Beck. löst sich das Oel in jedem Verhältnisse klar auf.

Absoluter Alkohol verbindet sich damit bei gleichen Raumtheilen zur klaren Flüssigkeit. Ein Theil Oel und zwei Theile Alkohol trüben sich und es scheidet sich die Hälfte des Oeles wieder ab, dagegen löst sich 1 Gewichtstheil in 12 Theilen abs. Alkohol vollkommen auf. — In kochendem Zustande nimmt derselbe mit Leichtigkeit jedes Verhältniss leicht zu gleichen Theilen auf.

Gewöhnl. Alkohol von 30° Bk. wirkt kochend und in der Kälte wenig auf das Oel ein und eine Unze davon giebt mit 8 Tropfen Oel noch keine vollkommen klare Lösung.

1 Th. Oel mit 2 Th. *destill. Wasser* tüchtig geschüttelt gaben eine gleichförmige Emulsion, aus welcher das Oel sich langsam wieder abscheidet; nach einigen Tagen Ruhe zeigt sich das Wasser noch milchigt-trübe, das abgetrennte Oel heller röthlich-gelb und zwischen beiden eine weisse rosenartige Schichte.

Den *Phosphor* löst das Oel ziemlich reichlich und klar auf zu einer nicht leuchtenden Flüssigkeit, welche erst nach längerer Ruhe einen Theil des Phosphors wieder ausscheidet.

Jod verwandelt sich in dem Oele bald in eine schwarz-

braune harzige Masse, die, mit dem Oele zerrieben, wenig gelöst wird, durch gelindes Erwärmen aber zur klaren, grünlich-braunen Flüssigkeit sich verbindet.

Mit *rauchender Salpetersäure* in der Kälte behandelt, zeigt sich anfangs geringe Veränderung, nach und nach aber wird das Oel dunkelbraun-grün und erwärmt verwandelt es sich unter heftiger Aufeinander-Wirkung in ein orangegelbes weiches, angenehm riechendes Harz.

5 Tropfen Oel mischen sich mit 10 Tropfen *rauchender Schwefelsäure* zu einer röthlich-braun-schwarzen, dicklichen Flüssigkeit von auffallendem *Erdharz-Geruch*. Im Verhältniss als die saure Mischung Feuchtigkeit anzieht, scheidet sich ein gleichfarbiges Harz aus, das sich an der Luft violett färbt und theilweise in Alkohol löst.

Ein Theil *saure salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung*, wie sie zur Prüfung des Olivenöls angewendet wird, mit 12 Theilen Oel längere Zeit geschüttelt, sondern bald einen grauen schweren Bodensatz ab. Nach 12 Stunden, so wie auch nach mehren Tagen, zeigt sich das Oel trübe, dunkler gefärbt, aber nicht sichtbar verdickt und über dem Niederschlag schwimmt eine kleine Schichte einer klaren wässrigen Flüssigkeit. — Der graue Niederschlag mit absol. Alkohol auf ein Filter gespült und abgewaschen, zeigt sich nach dem Trocknen aus fein zertheilten Kügelchen *metallischen Quecksilbers* bestehend, die sich durch Reiben leicht vereinigen lassen.

4 Theile Oel mit 1 Theil *kaust. Ammoniak-Liquor* geschüttelt, bilden ein Liniment, das nach kurzer Zeit unsaponificirtes Oel wieder abscheidet. 2 Theile Ammoniak-Liquor bilden damit ein dickes, gleichförmiges Liniment, das sich lange unverändert erhält und erst nach mehren Tagen gelbliches ätherisches Oel abscheidet.

Kaustische Kalilauge mittlerer Stärke mit gleichen Theilen

Oel geschüttelt, gekocht und filtrirt liefern eine balsamisch riechende Seifen-Auflösung, welche, kochend mit Salzsäure zersetzt, eine flüssige, immer noch riechende Oelsäure ausscheidet, von 0,928 spec. Gew. Aether und absol. Alkohol lösen dieselbe in jedem, bis zu gleichen Raumtheilen gehendem Verhältniss. — In gew. Alkohol lösen sich 1 Theil in 1 bis 5 Theilen klar auf. Mischungen aus 6 bis 16 Theilen Alkohol zeigen einige Trübung, jedoch ohne ungelöste Säure abzulagern.

Eine Auflösung der Kali-Seife mit *Bleiessig* zersetzt, liefert ein silbergraues, zähes, klebriges Pflaster, das ausgerollt die runde Form behält.

Mit *salpetersaurem Kupferoxyd* eine weiche Seife, welche, gelinde erwärmt, eine terbenthinartige, durchsichtige, sehr schön grüne Masse darstellt, die sich leicht in Terbenthinöl (zu grünem Firniss anwendbar) und theilweise auch in abs. Alkohol mit gleicher Farbe löst.

Schwefelsaure Manganoxydauflösung scheidet eine Seife aus, die, gelinde geschmolzen, eine hellbräunliche, sehr zähe, harzige Masse bildet.

Die *Kalkseife* fühlt sich beim Malaxiren seifenartig-schlüpfrig an und erscheint als ein grauweisses, weiches, wenig zähes Pflaster.

Die *Eisenseife*, aus schwefelsaurem Oxyd erhalten, ist weich und schmierig.

Mit *chromsaurem Kali* versetzt und durch *Bleiessig* gefällt, scheidet sich eine schöne gelbe Seife, die sich in Terbenthinöl theilweise und trübe auflöst und erst nach einiger Zeit eine klare, goldgelbe Lösung abscheidet.

Zwei Unzen Oel 10 Stunden lang im Sandbade bei zuletzt gesteigerter Hitze destillirt, liefern 11 Scrupel eines wasserhellen, unangenehm-brenzlich riechenden äther. Oels. Der syrupsdicke, etwas dunklere Retorten-Rückstand von

0,966 spec. Gew. ist in kaltem und kochendem abs. Alkohol sehr schwer auflöslich, dagegen leicht in Aether. Die Lösungen reagieren nicht sauer.

6 Unzen fettes Oel mit kaust. Kalilauge saponificirt, mit Wasser verdünnt und während eines ganzen Tages (wegen des starken Aufschäumens) gelinde destillirt, liefern 1 *Unze ätherisches Oel*.

Es ist wasserhell, von angenehm balsam. Geruch und milde gewürzhaftem Geschmack. Sein Eigengewicht ist 0,837. Es wird von gleicher Beschaffenheit erhalten, wenn die vom Auspressen rückständige Samen mit Wasser destillirt werden, nur zeigte es sich etwas schwerer, nämlich von 0,839 spec. Gew. — Es löst sich in Aether und abs. Alkohol in jedem Verhältnisse auf. — Von gewöhnl. 30grädigem Alkohol nehmen 10 Theile 1 Th. auf. Die Unze dest. Wasser löst durch Schütteln in der Kälte nur 3 Tropfen mit Trübung auf. — Es fulminirt mit Jod, jedoch schwächer als Terbenthin- und Wacholderöl, und bildet damit ein schwarzbraunes, angenehm riechendes Harz. — Ein linsengrosses Stück Kalium mit 18 Tropfen äth. Oel in Berührung gebracht, zeigt nach einer viertel Stunde weder Gas-Entwicklung, noch Färbung. Nach einigen Stunden umgiebt es sich mit einer gelbbraunlichen Zone, welche durch Bewegung das Oel schwach färbt; unter der bräunlichen Wolke bleibt jedoch das Kalium mehrere Tage lang rein metallisch glänzend.

Rauchende Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen mit dem äth. Oele geschüttelt bringt nur gelbe Färbung, bei gelindem Erwärmen aber sehr heftige Aufeinanderwirkung hervor, unter Bildung eines röthlich-gelben, angenehm riechenden Harzes. — Ein bis zwei Theile sächs. Schwefelsäure verbinden sich damit zur röthlich-gelben, wohlriechenden Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, unter Trübung ein graubraunes Harz ausscheidet.

Um das Harz aus dem fetten Oele abzuscheiden, wurde 1 Theil desselben mit 2 Theilen Alkohol von 30° längere Zeit in der Kälte geschüttelt, die Lösung getrennt und die Operation mit der Hälfte des Alkohols wiederholt. — Die klare, grünlich-gelbe Lösung, gelinde verdunstet, hinterlässt einen angenehm riechenden Balsam, der, so lange vorsichtig erwärmt, als Geruch und Farbe noch keine Zersetzung verrathen, eine durchsichtige, bräunlich-gelbe steife und sehr zähe Harzmasse hinterlässt, von balsamischem Geruch und 95 Gran von der Unze betragend. — Wird dieses Harz im Platinlöffel noch länger erhitzt, bis kein Geruch nach äth. Oele mehr wahrnehmbar ist und dasselbe bräunlich zu werden anfängt, so bleibt eine dem Colophon an Sprödigkeit ähnliche Masse zurück, welche, stärker erhitzt, zur leichten schwammigen Kohle verbrennt, die wenig alkalisch reagirende Asche hinterlässt.

Das mit kaltem Alkohol behandelte Oel, so wie auch das mit demselben durch Kochen vom Harz befreite zeigte ein spec. Gew. von 0,913.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das durch Auspressen der Samen der Weiss-Tanne erhaltene Oel eine natürliche Verbindung ist von fettem, ätherischem Oele und Harz, und vielleicht die einzige Verbindung der Art unter den bekannten ausgepressten Oelen darstellt. — Eine Unze dieses Oels enthält 110 Gran ätherisches, durch trockne Destillation erhaltenes Oel. Die Destillation der Seifen-Auflösung liefert 80 Gran. Der Harz-Gehalt mag 90 Gran auf die Unze betragen. Von andern trocknenden Oelen zeichnet es sich durch seine leichtere Löslichkeit in kaltem abs. Alkohol aus, so wie durch die reducirende Wirkung auf salpetersaures Quecksilberoxydul. Das Nichtleuchten jener Phosphorlösung verdankt es seinem Gehalt an äther. Oel. — Dieses äther. Oel

gehört zu den leichtesten Oelen und empfiehlt sich durch seinen angenehmen Geruch und milde gewürzhaften Geschmack. — Wenn seine Anwendung zu Einreibungen, des Harz-Gehaltes wegen, etwas unangenehm seyn dürfte, so möchte es dagegen eher als Wundmittel taugen; allein es dürfte wohl auch der Versuche werth seyn, seine innere Anwendung zu prüfen, indem dasselbe in Fällen, wo *Bals. Copaivae*, *Ol. Therebinth.*, *Therebinth. venet.* angewendet werden, durch seine eigenthümliche Mischung und das Mildernde und Vermittelnde des fetten Oels nicht ganz unpassend seyn möchte.

Ueber ein Hydrat des Terpentins;

von

Dumas und *Peligo t.*

Annales de Chim. et de Phys. T. LVII. 331.

Die hier in Rede stehende Verbindung stellt sich unter verschiedenen Umständen dar, und scheint uns der Aufmerksamkeit der Chemiker werth.

Vom Herrn Julia Fontanelle hatten wir einige schöne Krystalle, die in Terpentinsöl sich gebildet hatten, bekommen. 0,287 derselben gaben bei der Analyse 0,295 Wasser und 0,662 Kohlensäure.

Die Zusammensetzung ist hiernach:

Kohlenstoff	63,8
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	24,8
	<hr/>
	100.

Bonastre fand prismatische Krystalle im Aetheröl von *Ocymum Brasiliacum*. 0,285 dieser Krystalle gaben bei der Analyse 0,297 Wasser und 0,657 Kohlensäure. Folglich: