Scammoninsäure), welche sich, wie die Elementaranalyse beweist, von dem Harz durch nichts anderes, als den Wassergehalt unterscheidet, deren aber Keller auffallender Weise in seiner zweiten Abhandlung mit keiner Sylbe erwähnt, bei der Behandlung mit Säuren gerade auf in Scammonolsäure und Zucker zerfällt, ohne dafs hierbei irgend ein anderes Spaltungsproduct nachgewiesen werden kann.

Der Grund hierfür liegt in dem Umstande, dafs die kleinen Mengen von Verunreinigungen, welche auch das sorgfältigst gereinigte Harz noch enthält, bei der Darstellung der Scammonsäure theils in unlösliche, theils in flüchtige Verbindungen übergehen, von denen erstere durch Filtriren, letztere durch das wiederholte Abdampfen vollständig entfernt werden.

Ueber das ätherische Oel von *Pinus Pumilio*

Haenke;

von *A. Buchner*.

Herr Apotheker Mack in Reichenhall gewinnt seit einiger Zeit das ätherische Oel von *Pinus Pumilio*, der bekannten Krummföhre oder Zwergkiefer, und zwar als Nebenproduct bei der Bereitung der sogenannten und jetzt so beliebten Fichtennadelbäder. Zu diesem Zwecke werden die jungen Zweige sammt den Nadeln dieser Pinusart fein zerhackt und in einer Destillirblase mit Wasser ausgekocht. Herr Apotheker Mack wählt hierzu die Zweige der auf den bayerischen Alpen und insbesondere auf den Bergen Reichenhalls so häufig wachsenden Krummföhre, welche im Oberbayeri-

schen *Latsche* oder *Latschen* genannt wird, aus dem Grunde, weil sie sich durch ihr feines Aroma vor den Zweigen anderer Kieferarten besonders auszeichnen.

Das Product der Destillation ist neben einem aromatischen Wasser, welches dem Absude vor der Anwendung zum Baden wieder zugesetzt wird, ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, leichtes Oel.

Dieses Oel hat, wie seine Untersuchung, welche Herr Carl Mikolasch aus Lemberg in meinem Laboratorium vornahm, dargethan hat, viele Eigenschaften mit dem ätherischen Oele aus den jungen, von den Nadeln befreiten harzfreien Zweigen von *Pinus Abies* gemein, welches vor einigen Jahren von Wöhler einer näheren Prüfung unterworfen wurde *). Auch mit dem von R. Hagen untersuchten ätherischen Oele aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* **), so wie mit dem sogenannten *Oleum templinum* oder Krummholzlöl, welches Blanchet und Sell ***) und neuerdings Dr. Flückiger †) in der Schweiz näher untersuchten, scheint es viele Aehnlichkeit zu haben. Ja einige Schriftsteller behaupten sogar, daß dieses Krummholzlöl, welches in manchen Gegenden besonders von den Landleuten häufig als innerliches und äußerliches Heilmittel bei Menschen und Vieh angewendet wird, aus *Pinus Pumilio* gewonnen werde, wonach dasselbe mit dem von Hrn. Mack erhaltenen und von Hrn. Mikolasch untersuchten Oele identisch wäre; allein Dr. Flückiger hat durch genaue Erkundigungen in Erfahrung gebracht, daß man das genannte Oel, wenigstens dasjenige,

---

*) Diese Annalen XLVII, 237.

**) Pogg. Ann. LXIII, 574.

***) Diese Annalen VI, 259.

†) Mittheilungen der Berner Naturforschergesellschaft, Juni 1855; auch Vierteljahresschrift für pract. Pharm. V, 1.

welches in der Schweiz in nicht unbedeutenden Quantitäten gewonnen wird, nicht aus der Zwergföhre, sondern aus der Weifstanne, *Abies pectinata* De Cand., und zwar aus den Zapfen und nicht aus den Zweigen und Nadeln dieses Baumes destillirt.

Das ätherische Oel von *Pinus Pumilio* zeichnet sich, wie schon erwähnt, gleich dem von Wöhler untersuchten durch einen sehr angenehmen balsamischen Geruch aus, der von dem keineswegs angenehmen des Terpentinöles sehr verschieden ist. Derselbe erinnert ganz an den Geruch der frischen Tannenzweige und Nadeln und mithin auch an denjenigen, welcher auf uns bei einem Frühlingsspaziergange durch einen Fichten- oder Tannenwald so erquickend wirkt. Wegen seines Wohlgeruches verdient dieses Oel in der Menschenheilkunde in allen den Fällen angewendet zu werden, in welchen man bisher das Terpentinöl benutzt hat; seiner Dünnsflüssigkeit halber möchte es sich zu Einreibungen vorzüglich eignen.

Aber eines Gebrauches des Latschenöles will ich hier besonders erwähnen, weil mir derselbe eben so neu als zweckmäfsig zu sein scheint. Von den zahlreichen Badegästen aus Norddeutschland, welche jährlich die schöne Jahreszeit in Reichenhall zuzubringen pflegen, lassen sich mehrere etwas von diesem Oele nach Hause kommen, um dasselbe in ihren Zimmern aufzuspritzen und dadurch auch am heimatlichen Heerde während des Winters jenen balsamischen Duft einathmen zu können, der auf sie in jener herrlichen Alpengegend so kräftigend gewirkt hat.

Das spec. Gewicht des rohen Oeles wurde bei 17° C. = 0,893 gefunden. Sein Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdrucke (München) war 152° C. Das Jod wirkt auf das Latschenöl wohl zersetzend, aber bei weitem nicht so heftig wie auf Terpentinöl ein. Auch besitzt das Latschenöl die

Eigenschaft, den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren, in einem merklich geringeren Grade, als gewöhnliches Terpentinöl.

Durch die Rectification mit Wasser und darauf folgendes Schütteln mit Chlorcalcium bekommt man das Oel zwar vollkommen farblos und wasserfrei, allein es wird dadurch sein Geruch keineswegs verfeinert.

Bei der Behandlung des rohen Oeles mit kleinen Stücken geschmolzenen Aetzkali's färbte es sich etwas dunkler und die Kalistückchen wurden mit einer bräunlichen, dicken, harzartigen Masse überzogen. Als man die davon abgegossene Flüssigkeit mit Kalium behandelte, wurde sie immer dunkler und dicker. Dabei entwickelte sich Anfangs etwas Wasserstoffgas, doch hörte die Gasentwicklung bald wieder auf. Das vom blank gebliebenen Kalium abgegossene Oel wurde im Oelbade aus einer kleinen Retorte und zwar in einer Atmosphäre trockener Kohlensäure destillirt. Das Destillat stellte ein ganz farbloses, sehr dünnflüssiges Fluidum dar, welches aber nicht mehr so angenehm wie das rohe Oel roch.

Das auf solche Weise behandelte Oel gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome folgende Zahlen :

- I. 0,378 Grm. Substanz lieferten 1,1638 CO₂ u. 0,3969 HO.
 II. 0,388 „ „ gaben 1,198 „ „ 0,405 „

Diefs macht für 100 Theile :

	I.	II.
C	83,97	84,21
H	11,67	11,60
O	4,36	4,19
	100,00	100,00.

In der Retorte blieb als Rückstand ein dicker brauner gelatinöser harzartiger Körper.

Es scheint daher, daß das Kalium nur einen Theil des Oeles vom Sauerstoff befreite und, weil die Flüssigkeit dabei viel consistenter wurde, diels die Einwirkung des Kaliums

auf den noch sauerstoffhaltigen Theil verhinderte, welche Vermuthung durch den Versuch bestätigt wurde. Als nämlich das obige Destillat wieder eine Zeit lang mit Kalium in Berührung gelassen wurde, entwickelte sich etwas Wasserstoff und die Flüssigkeit erwärmte sich dabei so sehr, daß das Kalium weich wurde und sich beim Schütteln zusammenballte. Das Kalium schwamm während der ganzen Zeit auf der Flüssigkeit und das Oel färbte sich unter Bildung eines weissen Bodensatzes immer dunkler, zuletzt schwarzbraun. Nachdem keine weitere Einwirkung des Kaliums mehr zu bemerken war, wurde das Oel wieder auf die vorhin angegebene Weise im Kohlensäurestrom abdestillirt. Das Destillat war wieder sehr dünnflüssig und farblos, aber der Geruch war jetzt noch mehr modificirt und noch weniger lieblich als derjenige des rohen Oeles, obwohl noch immer viel angenehmer als der des Terpentinöles. Wöhler hingegen bemerkt, daß das von ihm untersuchte Oel nach der Behandlung mit Kalium einen viel angenehmeren Geruch angenommen habe.

Das auf die beschriebene Art behandelte Oel zeigte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff folgende Zusammensetzung :

0,414 Grm. gaben 1,339 CO₂ und 0,4482 HO.

Dies macht für 100 Theile :

C	88,21
H	<u>12,03</u>
	100,24.

Aus dieser Analyse ergibt sich also, daß auch das ätherische Oel aus *Pinus Pumilio*, nachdem es gehörig mit Kalium behandelt worden, eben so wie das von Wöhler mit Kalium behandelte ätherische Oel von *Pinus Abies*, sauerstofffrei ist und die Zusammensetzung des reinen Terpentinöles besitzt. Das spec. Gewicht dieses sauerstofffreien Latschenöles wurde bei 17° C. = 0,875 gefunden. Wöhler

giebt das spec. Gewicht des von ihm untersuchten Oeles zu 0,856 bei 20° C. an. Das sauerstofffreie Latschenöl begann unter dem gewöhnlichen Luftdrucke zu München bei 161° C. zu sieden, welcher Siedepunkt ziemlich lang constant blieb. Wöhler fand den Siedepunkt seines Oeles = 167°. Das mit Kalium behandelte Latschenöl zeigte bei 20° C. und einer Länge der Flüssigkeitssäule von 25 Centimeter eine Ablenkung der Polarisationssebene des Lichtes um 18° nach links, nach der Beobachtung, welche Herr Prof. Jolly vorzunehmen die Güte hatte. Das blofs mit Wasser rectificirte und mit Chlorcalcium entwässerte Oel zeigte unter denselben Verhältnissen ein Ablenkungsvermögen von 16°.

Salzsaures Gas wurde von dem mit Wasser rectificirten und mit Chlorcalcium entwässerten Oele in grosser Menge absorbirt, wobei sich das Volumen der mit Eis abgekühlten Flüssigkeit beinahe um ein Drittel vermehrte. Die Bildung einer festen Verbindung mit Chlorwasserstoff konnte aber dabei auch bei starker Abkühlung und längerem Stehenlassen nicht beobachtet werden. Das von Wöhler untersuchte Oel bildete ebenfalls keine starre Verbindung mit Salzsäure.

Die salzsaure Verbindung stellte, nachdem sie durch Schütteln mit Wasser und einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron von der überschüssigen Salzsäure und mittelst Chlorcalcium vom anhängenden Wasser befreit worden, eine gelbliche Flüssigkeit dar, deren Geruch ganz anders als der des freien Oeles, aber auch nicht campherartig, wie derjenige der festen oder flüssigen Chlorwasserstoffverbindung des Terpentinöles, sondern angenehm, dem Geruche des Thymianöles annähernd ähnlich war. Das spec. Gewicht derselben wurde bei 17° C. = 0,982 gefunden. Diese Verbindung gab bei der Analyse 19,23 pC. Chlor *); die Formel

---

*) 0,182 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Kalk, Auflösen der

$C_{20}H_{16}$, HCl verlangt 20,58 pC. Chlor. Demnach hat die salzsaure Verbindung des Latschenöles dieselbe Zusammensetzung, wie die feste und flüssige Verbindung des Terpeninöles mit Chlorwasserstoff.

Um zu sehen, ob die untersuchte flüssige Chlorwasserstoffverbindung nicht eine geringe Menge einer festen Verbindung aufgelöst enthalte, wurde dieselbe nach Berthelot's Methode mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wobei aber durchaus nichts Festes sublimirte. Daraus scheint hervorzugehen, daß das ätherische Oel von *Pinus Pumilio* nur einen einzigen Kohlenwasserstoff enthalte und nicht, wie das Terpeninöl und mehrere ähnliche Oele, ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen sei.

Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodür und Aethyläther;

von *F. Buckeisen* und *J. A. Wanklyn*.

Reines Methyl wurde noch nicht dargestellt. Kolbe's Methode, die Electrolyse eines essigsauren Salzes, giebt das Methyl immer verunreinigt mit einem fremdartigen Körper, wahrscheinlich Methyloxyd, der nicht ganz entfernt werden kann.

Frankland's Methode, nämlich Zersetzung des Methyljodürs mit Zink, giebt ebenfalls ein Gemisch, welches in diesem Fall aus Methylhydrür und freiem Methyl besteht.

---

geglühten Masse in verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Silberlösung 0,1415 Chlorsilber.