Näheres über die Waldwolle und das Waldwolle-Extract;

von

Dr. J. Schnauss in Jena.

Ueber die Bereitungsart der Waldwolle gelang es mir folgendes Nähere zu erfahren. Bekanntlich wurde dieselbe zuerst durch den Papierfabrikanten Weiss in Zuchmantl in Oesterreichisch-Schlesien aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* dargestellt. Hierzu können bloss die grünen, völlig ausgewachsenen (nicht abgefallenen oder gelb und braun gewordenen) Nadeln der gewöhnlichen Kiefer und sogenannten Schwarzkiefer gebraucht werden. Die frischen Nadeln können jedoch, um sie behufs späterer Benutzung aufzubewahren, bei mässiger Wärme getrocknet werden. (Wohl nicht ohne bedeutenden Verlust an ätherischem Oele!) Die Nadeln werden zunächst durch Einweichen in lauem Wasser, wenn sie getrocknet waren, oder durch mässige Gährung, wenn sie frisch und grün sind, für den weiteren Process vorbereitet. Es löst sich hierdurch das äussere spröde Zellgewebe der Nadeln von den innern elastischen Fasern ab, und diese Trennung wird alsdann durch eine Reihe mechanischer Operationen befördert. Durch mehrmaliges Wiederholen obengenannter chemischer und mechanischer Einwirkung wird zuletzt die Trennung vollständig und die allein nutzbaren elastischen Fasern werden ganz rein erhalten. Hierbei ist jedoch besonders zu bemerken, dass man diese Vollkommenheit bei der Bereitung der Waldwolle nur dann erreicht, wenn die Nadeln völlig von den Hülzen, vermittelt deren sie an den Zweigen sitzen, befreit worden sind. Andernfalls würde die Wolle bräunlich oder schwärzlich werden.

Die vollständig gereinigte Faser ist von der Länge der Nadeln, völlig weiss und dient sehr zweckmässig zur Verfertigung fester und dauerhafter Gewebe, überhaupt ist sie ein gutes Baumwollsurrogat und besonders zum Füttern und Polstern solcher Kleidungsstücke vortheilhaft zu

benutzen, die sich in unmittelbarer Nähe rheumatisch afficirter Körpertheile befinden, indem die Waldwolle, zumal unter dem Einfluss der Körperwärme, einen angenehmen nervenstärkenden Nadelholzgeruch entwickelt.

Aus den gröberen, grünlich gefärbten Sorten der Waldwolle lässt sich eine Art Löschpapier gewinnen.

Bei der Fabrikation dieses industriellen Artikels, der einer allgemeineren Verbreitung und Benutzung würdig sein möchte, erhält man als bemerkenswerthe Nebenproducte:

- 1) eine Art Extract, dessen nähere Untersuchung in Nachfolgendem enthalten ist, und
- 2) ein ätherisches Oel, oder vielmehr ein Gemenge mehrerer ätherischer Oele, deren weiter unten ebenfalls gedacht werden soll.

Indem ich mich auf meine früher in diesem Archive, Bd. 68. p. 276 erschienene kurze Notiz und Prüfung des Waldwolle-Extracts beziehe, lasse ich hier das Resultat einer vollständigeren, zum Theil annähernd quantitativen Analyse des Extractes folgen.

1) 3 Loth (= 43,848 Grm.) des Extracts von gewöhnlichem Wassergehalt einer zweistündigen Destillation unter erneuertem Zusatz von Wasser unterworfen, bis kein Oel mehr übergang, lieferten dem Maasse nach, 0,12 C. C. ätherischen Oeles; dies ist = 0,104 Grm. oder 4,7 Gran Oel. 100 Th. Extract enthalten etwa 0,36 Proc. Oel.

Das von mir dargestellte Oel war etwas dickflüssiger und besass mehr den reinen Nadelgeruch, als das fabrikmässig dargestellte. Von ersterem konnte ich wegen der allzugerungen Menge keine näheren Bestimmungen machen; letzteres dagegen, aus der Fabrik der Waldwolle stammend, verhielt sich fast ganz wie reines Terpentinöl, sein spec. Gew. war bei 16° R. = 0,867, sein Kochpunct lag zwischen 154 — 165° C., d. h. es begann bei 154° C. zu siedend, und das Thermometer stieg während dem bis zu 165°. Das zuerst Ueberdestillirte hatte den reinen Terpentinölgeruch. Man könnte vielleicht hieraus folgern, dass das beigemengte Oel einen höheren Kochpunct besitzt, als

reines Terpentinöl. Das Waldwollöl löst Schwefel mit derselben Leichtigkeit beim Kochen auf, wie Terpentinöl, und ebenfalls unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Lässt man metallisches Kalium längere Zeit damit stehen, so erzeugt sich ein brauner Körper, der bei dem Waldwollöl nur etwas consistenter zu sein scheint, als beim Terpentinöl. Das Waldwollöl liefert, mit PbO an der Luft digerirt, mit HS den entstandenen gelben Niederschlag zersetzt und mit Alkohol ausgekocht, nach dem Verdampfen des letzteren ein sauer reagirendes krystallinisches Harz, Terebensäure.

2) 4,602 Grm. vollkommen trocknes, sehr leicht zerreibbares Extract (das Austrocknen geschah zuerst im Wasserbade, später im luftleeren Raume über Schwefelsäure) wurden mit ein wenig Wasser übergossen und erwärmt, bis eine vollkommene Lösung resp. Zertheilung des Pflanzenschleims und der Harzmaterie statt gefunden hatte; alsdann das doppelte Volum absoluten Alkohols zugefügt. Der entstandene Niederschlag, welcher fast bloss aus Gummi und Pflanzenschleim bestand, wog nach dem Auswaschen mit Alkohol und völligem Trocknen 0,542 Grm. 100 Theile trocknes Extract enthalten demnach etwa 44,4 Procent Gummi und Pflanzenschleim.

3) Die vom Niederschlage sub 2) abfiltrirte alkoholische Lösung wurde zur Gewinnung des Alkohols destillirt, dann vollständig aus der Retorte in eine tarirte Abdampfschale gebracht, zur Trockne im Wasserbade verdampft und mehrere Tage unter der Luftpumpe stehen gelassen. Der Rückstand hatte das bekannte Gewicht von 4,090 Grm. und enthielt die löslichen organisch-sauren Salze, etwas Dextrin und unkrystallisirbaren Zucker, Harz, Gerbstoff und neben letzterem einen braungefärbten, sehr bitteren Stoff, der sich mir durch seine Reactionen fast unzweifelhaft als Salicin erwies, wie sogleich näher angegeben werden soll.

4) Zur genaueren Bestimmung der in absolutem Alkohol löslichen Bestandtheile des Extractes wurden 6,399 Grm. trocknes Extract unter Reibung mit Alkohol völlig ausgezogen und die Lösung abgedampft. Nach dem Trocknen

wog der Rückstand, welcher eine hellgelbe Farbe besass, 2,179 Grm.; es sind folglich in 100 Th. des Extracts 34 Procent in absolutem Alkohol lösliche Stoffe vorhanden; diese sind: Harz, etwas Fruchtzucker, Gerbstoff und Salicin. Letzteres suchte ich auf die Weise möglichst rein darzustellen, dass ich eine wässrige Lösung des Extracts mit Bleizucker fällte, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssig zugesetzten Bleisalze befreite, das Filtrat vom Schwefelblei bis zur dicken Syrupsconsistenz verdampfte, mit absolutem Alkohol behandelte und diese Lösung zur Krystallisation hinstellte. Nach einigen Tagen hatte sich die Masse gewöhnlich in einen krystallinischen Brei verwandelt und gab nun alle Reactionen des Salicins, so weit ich dieselben der sehr geringen Quantitäten wegen mit Sicherheit beobachten konnte. Concentrirte Schwefelsäure brachte eine violettrothe Färbung hervor, während die Masse sehr zähe wurde; mit Salzsäure gekocht, gab sie einen Saliretin ähnlichen Niederschlag; mit Salzsäure unter portionsweise zugefügtem chloresurem Kali eine Zeitlang gekocht, nahm die Flüssigkeit bald eine orangerothe Färbung an, welche zuletzt verschwand, indem sich ein orangegelber Körper ausschied, der zum grössten Theile auf der Oberfläche schwamm. Da man von diesem Körper im Verhältniss zur angewandten Menge des Salicins nur sehr wenig erhält, so war es mir bei den gebotenen sehr kleinen Quantitäten nicht möglich, mit Sicherheit die Identität des gelben Körpers mit Chloranil nachzuweisen. Ein Nadelknopf gross hiervon in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, schmolz und verkohlte, weil bei der kleinen Menge die Hitze zu plötzlich einwirkte und wahrscheinlich eine unveränderte Sublimation verhinderte.

Wird das fragliche Salicin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, so zeigt sich der charakteristische Geruch der spiroyligen Säure. Concentrirte Salpetersäure, bis zum Aufhören der Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe darauf einwirkend, erzeugt ein Gemenge von Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure; letztere wurde durch kalten Aether oder Alkohol ausgezogen und gab nach dem Verdampfen

und Lösen in Wasser mit einer alkoholischen Kalilösung den gelben charakteristischen Niederschlag, der beim Erhitzen in einer Glasröhre verpuffte.

Es liegt die Möglichkeit vor, dass der Salicingehalt von einem dem Waldwolle-Extract zugefügten Decoct von Weiden- und Pappelrinde her stammt und daher von gar keinem phytochemischen Interesse wäre; ich werde deshalb die Nadeln verschiedener Pinus-Arten selbst darauf untersuchen.

5) 4,615 Grm. Extract wurden mit Aether ausgezogen, nach dem Verdampfen desselben blieb eine unbedeutende Menge eines gelblichen weichen Fettes zurück; dieselbe wog 0,017 Grm. In 100 Th. Extract wäre demnach 0,36 Procent Fett enthalten.

6) Zur Untersuchung der Asche des Extracts war mir nur noch eine verhältnissmässig sehr geringe Quantität übrig geblieben, die nicht ausreichte, alle einzelnen Bestandtheile der Asche quantitativ zu bestimmen. Ich theile daher hier nur das Verhältniss der Aschenmenge zum Extract und das der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile mit, indem ich mir die Veröffentlichung einer genauen Aschenanalyse der Nadeln verschiedener Pinus-Arten, mit der ich jetzt beschäftigt bin, vorbehalte.

Das Einäschern des Extracts bot bedeutende Schwierigkeiten, weil letzteres bei der ersten Einwirkung der Hitze sogleich schmilzt, während später auch die Kohle zusammenbackt.

Ich befolgte hierbei die Methode der Aschenanalyse von Wackenroder (*s. dieses Archiv, Bd. 53. p. 1—44 u. Bd. 57. p. 17—26*) und das danach von Staffel (*dies. Archiv, Bd. 64. p. 1 sqq.*) angegebene Verfahren, welcher die Substanz erst verkohlt, die Kohle mit Wasser auszieht, trocknet und einäschert. Die Asche wird dann nochmals mit Wasser digerirt. Die zuletzt erhaltene wässrige Lösung fügte ich der ersten bei, dampfte ab, erhitze gelinde die Salze und wog dieselben. Auf diese Weise erhielt ich die Gesamtsumme der in Wasser löslichen Bestandtheile. Der unlösliche Rückstand wurde getrocknet, in einem ver-

geschlossenen Platintiegel gelinde erhitzt und gewogen. Der Rückstand wurde dann jedesmal durch Salzsäure aufgeschlossen, um die Kohle nebst Kieselerde und Sand zu bestimmen. Von der Kieselerde waren keine wägbaren Mengen durch Kalilauge ausziehen, dagegen blieb selbst bei möglichst gelindem Erhitzen und langem Digeriren mit starker Salzsäure öfters noch ein bedeutender Rückstand von Manganoxyd (?) zurück. Beim Einäschern des auf Salicin geprüften Extracts nahm der Rückstand, mit wenig Wasser übergossen, für einige Augenblicke eine intensiv grüne Farbe von mangansaurem Alkali an.

8,298 Grm. völlig trocknes Extract gaben nach Abzug der Kohle und des Sandes 0,450 Grm. Asche, von diesen waren 0,258 Grm. in Wasser löslich (es enthielt kohlen-saures Kali, Chlorkalium und etwas phosphorsaures und schwefelsaures Kali) und 0,192 Grm. unlöslich (= phosphorsaurem Eisenoxyd, Manganoxydul, phosphors. Thonerde, Kalk- und Talkerde, nebst ein wenig kohlens. Kalk). Auch in dieser Asche habe ich die Gegenwart der Thonerde mit grosser Bestimmtheit nachweisen können. Die obigen Zahlen auf Gewichtsprocente berechnet gaben:

auf 100 Theile Extract 5,4 Procent Asche;

auf 100 Th. Asche 59,5 Proc. in Wasser lösliche und 40,5 Proc. unlösliche Bestandtheile.

In Bezug auf die heilkräftigen Wirkungen des Waldwolle-Extracts und -Oels ist bis jetzt noch nichts Sicheres bekannt geworden. Die Anwendung bleibt auf Bäder und Einreibungen beschränkt und möchte sich in therapeutischer Bedeutung nicht wesentlich von der des reinen Terpentins unterscheiden. Ueberdies steht letzteres viel niedriger im Preise.

Abgesehen von diesen Nebenproducten kann man der Unternehmung zur Fabrikation der Waldwolle selbst nur Beifall spenden; denn es ist zu hoffen, dass dadurch für die am häufigsten dem Mangel preisgegebene Volksklasse Thüringens, die Waldbewohner, vielleicht in nächster Zeit ein einträglicher Industriezweig erwachsen werde.