Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität
Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

33. Ueber den Harzbalsam von *Abies canadensis*
(Canadabalsam.)

Von A. Tschirch und Ed. Brüning.

(Eingegangen den 18. VII. 1900.)

Der Balsamum canadense, Canadabalsam, stammt von *Abies canadensis* (L) Miller, welche in den nördlichen und nordwestlichen Staaten Nordamerikas und in British Nordamerika bis zum 62° n. Br. wächst. Hauptsächlich kommt dieser Baum, nach einer Mitteilung an uns von Carl Mohr, Agent for The Division of Forestry, U. S. Dept. of Agriculture, auf den höheren Rücken der Alleghanies von Georgia bis Canada vor.

Diese Tanne besitzt in der Rinde unter der Korkschicht des Stammes und der Aeste, wie unsere Weisstanne, Harzbeulen, welche den klaren Balsam enthalten. Zur Anzapfung und Sammlung des Balsams bedient man sich in Untercanada eiserner Kännchen, deren Mündung in eine zugespitzte, scharfe Lippe ausgezogen ist. Es gehört also der Canadabalsam, nach der Einteilung der Koniferenharze von Tschirch¹⁾, zu den „physiologischen“ Harzen, da er als Ausfluss des im unverletzten Baum enthaltenen Balsams zu betrachten ist und bei einer Verletzung als Balsamtropfen ausfliesst.

Die Einsammlung ist sehr mühsam und wird hauptsächlich in der Provinz Quebec nur von den ärmsten Leuten, hauptsächlich Indianern, betrieben. Die Sammelzeit liegt zwischen Anfang Juni und Ende August. Ein grosser harzreicher Baum liefert nicht mehr als 8 Unzen Canadabalsam und kann ein Mann täglich ca. $\frac{1}{2}$ Gallon = $2\frac{1}{4}$ kg sammeln. Ein Baum kann zwei Jahre „fliessen“, dann muss er zwei bis drei Jahre ruhen; trotzdem ist nachher die Ausbeute bedeutend geringer. Montreal und Quebec, die beiden Ausfuhrorte, versenden jährlich 20000 kg.

Die erste Erwähnung des in Amerika den Eingeborenen wohl seit langem schon bekannten und von ihnen gebrauchten Canadabalsam, geschah in einem Reisebericht von dem im Jahre 1606—1607 Canada bereisenden

¹⁾ Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Borntraeger. 1900, S. 268.

Marc Lescarbot¹⁾, welcher denselben so schön wie venetianischen fand. Ebenso findet sich in Boucher's *Histoire de la Nouvelle France*²⁾ eine Stelle, in welcher mitgeteilt wird, dass es dort ebenfalls Tannen wie in Frankreich gäbe; der Unterschied bestände darin, dass sich bei ersteren Drüsen in der Rinde befänden, welche von einem flüssigen aromatischen Gummi erfüllt seien, welcher ein gutes Heilmittel für Wunden sei.

In Europa scheint dieser Balsam erst im 18. Jahrhundert eingeführt worden zu sein. Noch nicht erwähnt finden wir ihn in Pomet's Werk³⁾, während er einige Jahre später von Lémery⁴⁾ als innerliches Heilmittel empfohlen wird. 1759 finden wir ihn in der Strassburger Taxe⁵⁾ und scheint er damals dort ein gangbarer Artikel der Pharmazie gewesen zu sein. Damals kostete nach der Taxe das Lot Canadabalsam 4 Schillinge. Merkwürdig ist es, den Balsam hier zu treffen, da er um diese Zeit kaum in London allgemein bekannt war. Es ist jedoch möglich, dass die Droge früher nach Frankreich kam, da Canada bis 1763 französisch war und erst später an England abgetreten wurde. Ebenso erwähnt ihn Lewis in seiner *Hystory of the Materia medica* 1761 und nennt ihn „an elegant balsam“, welcher von der Canada Fir erhalten wird. Er sagt, dass er zuweilen nach Europa unter dem Namen Canadabalsam gebracht würde. Martius⁶⁾ giebt an, dass aus den Zweigen von *Pinus canadensis* (L.) ein Bier bereitet werde, indem man sie grob zerschnitten mit Gerste und Zuckersirup gären lasse. Dasselbe werde „Kalm“ genannt.

Einer eingehenden Untersuchung ist Canadabalsam bis jetzt nicht unterworfen worden.

Zuerst wurde er analysiert von Bonastre (1825), welcher 18,6 % ätherisches Oel, 46 % eines in Weingeist leicht löslichen Harzes, 33 % eines schwer löslichen Unterharzes, etwas Kautschuk, bitteren Extraktivstoff und Spuren Essigsäure fand.

Unverdorben⁷⁾ hatte auch Canadabalsam in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Er giebt an, dass sich derselbe genau wie venet. Terpentin verhalte, doch prüfte er ihn nicht, wie den venet. Terpentin, auf Bernsteinsäure.

Cailliot⁸⁾ schreibt, dass man aus dem canadischen Terpentin krystallisiertes Abietin erhalten könne, leider fehlt eine Analyse desselben.

¹⁾ *Histoire de la Nouvelle France* 1612. Neudruck Paris: Ed. Tross III (1866), 805, 811, 820. „... fort souveraine en Pharmacie. J'en ay baillé à quelques Églises de Paris pour encenser laquelle a esté trouvée fort bonne.“

²⁾ Datiert 8. Oktober 1663 „de la Ville des Trois Rivières en la Nouvelle France“.

³⁾ Pomet, *Histoire générale des drogues* 1694 und *Histoire générale des drogues* 1735.

⁴⁾ *Dictionnaire universel des Drogues simples*. 3^{me} édit. Paris 1748, 2. Baume de Canada.

⁵⁾ Flückiger: *Dokumente* S. 92.

⁶⁾ Martius: *Grundriss der Pharmakognosie* 1832, S. 340.

⁷⁾ Ueber die Harze. *Poggend. Annal.* 11 (1827), S. 27.

⁸⁾ *Essai chimique sur la térébinthine des sapins à cône redressé*. Dissertation Strasbourg 1830. Auszug im *Journ. de Pharm.* XVI (1830), p. 436.

Flückiger¹⁾ kommt auf Grund seiner eigenen Untersuchungen zu dem Resultat, dass Canadabalsam keine krystallisierenden Harze enthalte. Er fand den Balsam folgendermaßen zusammengesetzt: 24 % ätherisches Oel, 59,8 % in Alkohol lösliches Harz, 16,2 % in Alkohol unlösliches, aber in Aether leicht lösliches Harz. Die beiden Harze röteten zwar Lackmus, aber er konnte aus keinem von beiden eine krystallisierende Substanz erhalten.

Wirzen²⁾ fand 16 % Oel und drei amorphe Säuren, von welchen die eine die Zusammensetzung der Abietinsäure hatte.

Rohmaterial.

Das von mir untersuchte Material, von der Firma C. Haaf in Bern geliefert, hatte alle Eigenschaften eines guten Canadabalsams. Es war vollkommen klar, von hellgelber ins grünliche spielender Färbung und schwach fluoreszierend. Der Geschmack war bitter, der Geruch angenehm aromatisch, die Konsistenz dickflüssig. Die weingeistige Lösung des Balsams rötete Lackmus schwach. In Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol war der Balsam völlig löslich, in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther, Petroläther löste sich derselbe nur zum grössten Teil, es hinterblieb ein weisser Rückstand. In Wasser war er, auch in der Wärme, unlöslich, erteilte jedoch demselben einen schwach bitteren Geschmack. An der Luft trocknete er langsam zu einem durchsichtigen Firnis ein, ohne dabei die geringste krystallinische Struktur zu zeigen.

Nach dem Zeisel'schen Verfahren konnte kein Methoxyl nachgewiesen werden.

Säure- und Verseifungszahlen.

Die Säurezahl wurde sowohl auf direktem als indirektem, die Verseifungszahl auf kaltem wie heissem Wege bestimmt. Die Bestimmungen wurden stets so ausgeführt, dass eine aliquote Menge der Substanz titriert wurde, die verbrauchten $\frac{n}{2}$ KOH wurden dann auf einen Gramm Substanz umgerechnet.

Als Indikator wurde stets Phenolphthalein angewendet, als Lösungsmittel diente 96 % Alkohol, zur Titration alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und wässrige $\frac{n}{2}$ H₂SO₄. Die verbrauchten $\frac{n}{2}$ KOH mussten daher stets mit 28 multipliziert werden.

Die Bestimmung der Zahlen wurde in derselben Art und Weise, wie beim Lärchenterpentin ausführlich beschrieben, vorgenommen.³⁾

¹⁾ Pharm. Journ. VIII (1878), p. 813.

²⁾ De balsamis et praesertim de Balsamo Canadense, Helsingf. 1849.

³⁾ Archiv d. Pharm. 1900, No. 31 der Unters. über die Sekrete.

Säure- und Verseifungszahlen des Canadabalsams.**a) Säurezahl direkt titriert:**

1. Best.	1,022 g Balsam braucht.	3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 2,935 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 82,18	} S.-Z. d.
2. "	0,987 " " "	3 " " "	1 " = 3,029 " " " = 84,81	
3. "	1,073 " " "	3,3 " " "	1 " = 3,075 " " " = 86,10	
Im Mittel: 84,03.				

b) Säurezahl indirekt titriert:

1. Bestg.	1,022 g	brauchten	3,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,033 = 84,92	} S.-Z. ind.
2. "	1,490 " "	"	4,5 " " "	1 " = 3,020 = 84,56	
3. "	1,053 " "	"	3,2 " " "	1 " = 3,039 = 85,09	
Im Mittel: 84,85.					

a) Verseifungszahl auf kaltem Wege:

nach 24 Std.	1,010 g	verbrauchten	3,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,366 = 94,24	} V.-Z. k.
" 48 "	1,051 " "	"	3,5 " " "	1 " = 3,330 = 93,24	
" 72 "	1,049 " "	"	3,5 " " "	1 " = 3,334 = 93,35	
" 8 Tag.	1,105 " "	"	3,7 " " "	1 " = 3,348 = 93,66	
Im Mittel: 93,62.					

b) Verseifungszahl auf heissem Wege:

nach 1 Std.	1,106 g	verbrauchten	4,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH;	1 g = 3,616 = 101,24	} V.-Z. h.
" 2 "	1,089 " "	"	7,8 " " "	1 " = 7,061 = 197,70	
" 4 "	1,276 " "	"	9 " " "	1 " = 7,053 = 197,48	
" 8 Tag.	1,156 " "	"	8,1 " " "	1 " = 7,006 = 194,16	

Die Säurezahl des Canadabalsams schwankt zwischen 82,18 und 86,10. Bei der Verseifungszahl auf heissem Wege wurde ungefähr die doppelte Menge KOH gebraucht.

Die kalte Verseifung war nach 24 Stunden beendet, bei der heissen Verseifung zeigte sich, dass die erhaltenen Werte variieren. Es ist möglich, dass bei längerem Erhitzen Zersetzung eintritt.

Trockne Destillation.

In einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte wurden 130 g Bals. canad. der trocknen Destillation unterworfen. Zunächst ging das ätherische Oel, welches ausser nach Terpentinöl angenehm nach Melisse und Zitrone roch, dann gelbes, dickflüssiges, nach Essigsäure riechendes, später dunkelbraunes, zähes, empyreumatisch riechendes Harzöl über. In der Retorte blieben ca. 3 g Kohle zurück. Die Destillationsprodukte wurden in Aether gelöst und zweimal mit 5% wässriger Sodalösung ausgeschüttelt. Die wässrigen Ausschüttelungen wurden ziemlich weit eingedampft, von den sich dabei abscheidenden Harzanteilen abfiltriert und hierauf mit Schwefelsäure schwach an-

gesäuert. Durch das Ansäuern wurden die ev. vorhandenen Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Diese wurden durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage wurde Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen. Die angesäuerte wässrige Flüssigkeit, welche nach der Destillation zurückblieb, wurde vorsichtig zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert und vom ungelösten Na_2SO_4 abfiltriert. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit Wasser aufgenommen. In der neutralisierten Flüssigkeit traten alle für Bernsteinsäure charakteristischen Reaktionen ein. Der übrige Teil des Rückstandes wurde bei gelinder Wärme zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen. Es schieden sich weisse, feine Krystallnadeln ab, welche zum Teil gelöst wurden und dann sämtliche Bernsteinsäurereaktionen gaben, zum Teil gut über konzentrierter H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet wurden. Schmelzpunkt $184,5^\circ$. Es war demnach Bernsteinsäure nachgewiesen. Wegen zu geringer Ausbeute konnte keine Elementaranalyse ausgeführt werden.

Bitterstoff.

Schon Bonastre erwähnt in seiner ersten Analyse des Canada-balsams (1825) einen bitteren Extraktivstoff. Wir erhielten denselben durch Extraktion des Balsams mit heissem Wasser, in welchem er gelöst wird. Bei der Konzentration der wässrigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade scheidet sich mehr und mehr eine wasserunlösliche, dunkelbraune Substanz ab. Das von dem ausgeschiedenen Körper befreite Filtrat zeigt schwach bitteren Geschmack. Es war jedoch nicht möglich, trotz monatelangem Stehen einen krystallisierten Körper zu erhalten. Wir mussten uns daher auf die für Bitterstoffe bekannten Reaktionen beschränken. Die Lösung, mit Eisenchlorid-, Bleiacetat-, und Gerbsäurelösung versetzt, gab die für Bitterstoffe charakteristischen Reaktionen. Beim Erwärmen der Lösung mit verdünnter H_2SO_4 war keine Glykose nachweisbar.

Methode der Untersuchung des Harzkörpers.

Es wurde dieselbe Methode benutzt, welche von Tschirch und Weigel¹⁾ beim Lärchen- und Strassburger-Terpentin angewendet worden ist und die auch bereits von Tschirch²⁾ früher mitgeteilt worden ist.

Der Balsam wurde in Aether gelöst und fraktioniert zunächst mit wässriger 1% Ammoniumkarbonatlösung, dann mit 1% Natriumkarbonatlösung und zuletzt mit 1‰ und 1‰ Kalihydratlösung aus-

¹⁾ Archiv d. Pharm. 1900, No. 31 der Unters. über die Sekrete.

²⁾ Die Harze und Harzbehälter, 1900, S. 7 u. 209.

geschüttelt. In der ätherischen Lösung bleibt dann ein gegen Kali indifferenten Harzkörper und das ätherische Oel zurück. Letzteres wird von dem Harzkörper durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt. Der zurückbleibende Harzkörper verhielt sich auch beim Verseifen mit 1% KOH in der Hitze resistent und charakterisierte sich dadurch als Resen.

Auf diese Weise wurden 3 kg Balsam in Portionen à 500 g, im gleichen Volumen Aether gelöst, verarbeitet.

Gang der Untersuchung.

I. Harz- (Resinol-) Säuren.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonat.

Canadinsäure.

Zur Erschöpfung von 500 g Balsam waren 13 Ausschüttelungen mit je 2 Liter 1% Ammonkarbonat-Lösung nötig. Der den Ausschüttelungen anhaftende Aether wurde vorsichtig bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade verjagt, die Flüssigkeit filtriert und nach dem Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser in dünnem Strahl unter Umrühren eingetragen. Die Harzsäure schied sich von Anfang an als weisser, voluminöser Niederschlag ab. Dieselbe wurde gesammelt, von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit destilliertem Wasser die überschüssige Salzsäure und das NH_4Cl entfernt, und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, so schnell als möglich getrocknet. Die Ausbeute der so erhaltenen getrockneten Säure betrug 14%.

Es wurde versucht, durch Auflösen in Methylalkohol, unter Ausschluss von Wärme, und Stehenlassen dieser Lösung Krystalle zu erhalten. Es war jedoch nicht möglich, auch bei Anwendung der verschiedensten Krystallisationsmittel, als z. B. Mischung von Aether und Alkohol in den verschiedensten Verhältnissen, Petroläther, Eisessig, Essigsäure, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Pyridin etc. eine krystallisierende Substanz zu erhalten.

Die amorphe Säure wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, bis eine abfiltrierte Probe auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr gab. Es zeigte sich, dass dieselbe bis auf eine Spur eines gelben, schmierigen Körpers durch Blei fällbar war. Das so erhaltene Pb-Salz wurde nach dem völligen Auswaschen vor Licht geschützt getrocknet und hierauf in mit H_2SO_4 angesäuerten Methylalkohol unter Umrühren nach und nach eingetragen. Die Säure löste sich im Methylalkohol auf, während das Pb als PbSO_4 ausfiel. Das alkoholische Filtrat wurde in mit HNO_3 angesäuertes Wasser ein-

getragen. Die Säure schied sich aus, wurde gesammelt, getrocknet und nochmals aus ätherischer Lösung mit Natronkarbonatlösung, an welche sie ebenfalls ging, ausgeschüttelt.

Die durch mehrmaliges Füllen gereinigte, aschefreie Säure löste sich völlig in Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff. In Wasser und Petroläther war sie völlig unlöslich.

Die Säure schmolz bei 135—136° C. Eine alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion. Die Polarisationssebene wurde nicht abgelenkt.

Mit den aus dem Canadabalsam isolierten Körpern wurden die verschiedenen Cholesterinreaktionen in der Weise, wie in Tschirch „Die Harze und die Harzbehälter“, S. 328—331, beschrieben, ausgeführt.

Die an Ammoniumkarbonat gegangene Säure gab folgendes Resultat:

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion. Färbungen: rot, violett, blau, hellbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Cholesterinreaktion. Chloroform farblos, Schwefelsäure gelbbraun mit Fluorescenz, Tropfenfärbung des CHCl_3 in der Porzellanschale farblos.

3. Mach'sche Reaktion. (Färbung des Rückstandes) violett-olivgrün.

4. Eine neue Cholesterinreaktion wurde kürzlich von Tschugraeff¹⁾ beschrieben. Derselbe schreibt: „Wenn man Cholesterin in Eisessig löst, Acetylchlorid im Ueberschuss zusetzt und einige Stückchen Zinkchlorid zugiebt, 5 Minuten erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rot oder rosa mit grünlich gelber, eosinartiger Fluorescenz. Die Färbung ist schon bei sehr verdünnten Lösungen (1:80 000) des Cholesterins bemerkbar“.

Auch diese Reaktion wurde mit in den Bereich der Untersuchungen gezogen und an allen von uns isolierten Körpern durchgeführt. Zur Kontrolle wurde Tschirchs Phytosterin²⁾ mit in den Kreis der Prüfungen gezogen. Es sei schon hier erwähnt, dass sowohl das Phytosterin als sämtliche Säuren diese Reaktion gaben, während die Resene sich vollständig indifferent gegen dieselbe verhielten. In dieser Reaktion hat man demnach ein gutes Unterscheidungsmittel zwischen Harzsäuren und Resenen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, No. 25.

²⁾ Naturforscher-Versammlung Wien 1894, Verhandlungen II, 2. Hälfte, Seite 384.

Die Reaktion wurde in Reagenzgläsern mit je 0,02 g Substanz ausgeführt und gab folgendes Resultat:

	Flüssigkeit	Eosinartige Fluorescenz	Farbe der Flüssigkeit nach 2stündigem Stehen
Phytosterin . .	rosarot	vorhanden	schmutzig gelbrot Fluorescenz bleibt.
Canadinsäure .	rosarot	vorhanden	schmutzig gelbrot Fluorescenz bleibt.

Die Elementaranalyse dieser Canadinsäure genannten Säure, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, ergab:

1. 0,1726 Substanz gaben 0,4892 CO_2 und 0,1848 H_2O .
2. 0,1528 " " 0,4338 " " 0,1656 "
3. 0,1712 " " 0,5022 " " 0,1902 "

Somit beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	77,29	77,42	77,29	77,33.
H	11,89	12,04	11,92	11,95.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$:

C 77,55 H 11,56.

Es wurden noch bei der Aufstellung und Berechnung folgende Formeln berücksichtigt:

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$:	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$:	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$:	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$:
C 77,02, H 12,16.	C 76,51, H 12,75.	C 77,92, H 11,68.	C 77,41, H 12,25.

Die Titration ergab folgende Werte:

Säurezahl direkt:

$$1 \text{ g} = 6,851 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191,82.$$

Verseifungszahl kalt:

$$1 \text{ g} = 6,849 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191,77.$$

Verseifungszahl heiss:

$$1 \text{ g} = 6,850 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191,80.$$

Hierdurch ist erwiesen, dass die Canadinsäure keine sogenannte „Verseifungszahl“, sondern nur eine „Säurezahl“ giebt. Sie verhält sich also ganz anders, als die Laricinolsäure, die Abietolsäure und die Abietinsäure. Salze wurden von der amorphen Säure nicht hergestellt, sondern nur aus dem Titrationsergebnis das Kalisalz berechnet.

100 Teile der Canadinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ würden 13,26 Teile K zur Salzbildung brauchen. 6,851 ccm $\frac{n}{2}$ KOH enthalten 0,1335 K. Bei der Titration haben also 100 Teile 13,35 Teile K gebraucht, was mit dem berechneten Wert gut übereinstimmt. Die Canadinsäure würde also eine Monokaliumverbindung bilden.

Ausschüttelung mit Natriumkarbonat.

Canadolsäure.

Die ätherische Lösung des Balsams wurde nach Erschöpfung mit 1 % Ammonkarbonat-Lösung mit je 2 l 1 % Na_2CO_3 -Lösung auf gleiche Weise fraktioniert ausgeschüttelt. Es waren 19 Ausschüttelungen nötig und betrug die Ausbeute 50 % des Balsams. Es schied sich an der Grenze der ätherischen und wässerigen Flüssigkeit eine wolkige, weisse Schicht ab, welche stets gesondert abgezogen wurde und vereinigt zur späteren Verarbeitung einstweilen beiseite gestellt wurde.

Nachdem durch Ausschütteln mittelst 1 % Na_2CO_3 -Lösung alle Säure als Harzseife entfernt worden war, wurde noch mit 1 ‰ und 1 % Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass an letztere keine Säure mehr abgegeben wurde. Hierauf wurde die zurückbleibende ätherische Harzlösung mit destilliertem Wasser mehrmals ausgeschüttelt, um das Alkali zu entfernen.

Die mit Sodalösung erhaltene Rohsäure war in denselben Lösungsmitteln wie Canadinsäure löslich, eine alkoholische Lösung zeigte saure Reaktion.

Die Titration ergab folgende Werte:

Säurezahl:

1. Bestg.	1 g verbr.	3,625 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 101,5	} im Mittel: 101,45.
2. "	1 " "	3,633 " " "	= 101,72	
3. "	1 " "	3,602 " " "	= 100,85	
4. "	1 " "	3,634 " " "	= 101,75	

Verseifungszahl kalt:

nach 24 Std.	1 g verbr.	6,270 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 175,56	} im Mittel: 174,56.
" 48 "	1 " "	6,224 " " "	= 174,27	
" 72 "	1 " "	6,214 " " "	= 173,99	
" 8 Tag.	1 " "	6,230 " " "	= 174,44	

Verseifungszahl heiss:

nach 1 Std.	1 g verbr.	6,222 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 174,21	} im Mittel: 173,88.
" 2 "	1 " "	6,206 " " "	= 173,82	
" 4 "	1 " "	6,198 " " "	= 173,54	
" 8 "	1 " "	6,212 " " "	= 173,93	

Es giebt also hier die kalte und heisse „Verseifung“ dieselben Zahlen.

Auch aus dieser Säure waren trotz aller möglichen Krystallisationsversuche mit den verschiedensten Krystallisationsmitteln keine Krystalle zu erhalten. Es wurde deshalb auch hier der Weg der Trennung mit

alkoholischer Bleiacetatlösung eingeschlagen. Die Hauptmenge war durch Pb fällbar und auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen. Der kleinere Teil blieb als lösliches Bleisalz im Filtrat. Dass wirklich ein lösliches Bleisalz vorliegt, wurde folgendermaßen nachgewiesen: Es wurde ein Teil des Filtrates, welcher auf weiteren Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung keine Fällung mehr gab, in nicht angesäuertes Wasser eingetragen. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, welcher auf dem Filter gesammelt, gut mit destilliertem H_2O ausgewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit vollständig bleifrei war. Ein Teil des getrockneten Niederschlages wurde in Alkohol gelöst und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt. Es entstand eine Fällung, welche $PbSO_4$ war. Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung, mit Essigsäure angesäuert, gab beim Einleiten von H_2S einen Niederschlag von Schwefelblei.

Aus dem durch Pb nicht fällbaren Anteil der Säure erhielten wir eine geringe Menge einer schön krystallisierenden, in der Krystallform der Abietinsäure sehr ähnlichen Säure, neben einer amorphen. Es war möglich, aus 3 kg verarbeiteten Canadabalsam 10 g dieser krystallisierenden Säure in reinem Zustande zu erhalten. Die Säure wurde Canadolsäure genannt.

Dieselbe war ohne Färbung und Rückstand löslich in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Petroläther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion und wurde durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht gefällt. Nach sehr vielem Umkrystallisieren schmolz die rein weisse Säure bei $143-145^{\circ}$. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz glatt erhalten werden, sondern die Säure fing bei 142° an zu sintern. Der Schmelzpunkt blieb nach nochmaligem Umkrystallisieren konstant. Durch häufiges Umkrystallisieren geht ein beträchtlicher Teil verloren; man kann im Canadabalsam einen Gehalt von ca. 0,3 % Canadolsäure annehmen. Auch von dieser Säure wird die Polarisationssebene nicht abgelenkt.

Da es von Interesse gewesen wäre, zu erfahren, ob die Unfähigkeit der Säure zu drehen, von der Darstellungsweise herrührt, stellten wir aus dem Balsam durch Abdestillieren des ätherischen Oeles ein Kolophonium her, welches wir zuerst mit 70 %, dann mit starkem Alkohol behandelten.

Es gelang jedoch nicht, aus den alkoholischen Lösungen Krystalle zu erhalten.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte Abwesenheit von Methoxylgruppen, ebenso verliefen Acetylierungsversuche resultatlos.

Die Cholesterinreaktionen verliefen folgendermaßen:

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, violett, blau, rötlichbraun, gelbgrün, olivgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb mit Fluoreszenz, Tropfenfärbung: farblos.

3. Mach'sche Reaktion: violettrot, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot, Fluoreszenz vorhanden, nach 2stündigem Stehen schmutzig gelbrot, Fluoreszenz bleibt.

Die Canadolsäure, über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1980 Substanz: 0,5756 CO_2 und 0,1752 H_2O .

0,1846 " 0,5367 " " 0,1618 "

0,1978 " 0,5738 " " 0,1728 "

Danach beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	79,28	79,29	79,11	79,22.
H	9,80	9,73	9,70	9,74.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$:

C 79,16 H 9,73.

Folgende Formeln wurden noch in Betracht gezogen:

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$:
C 78,26, H 10,15.	C 77,62, H 10,79.	C 78,62, H 10,34	C 80,00, H 9,33.
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$:	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$:
C 79,47, H 9,94.	C 78,94, H 10,53.	C 80,25, H 9,56.	C 79,74, H 10,13.

Um nachzuweisen, ob der Canadolsäure die einfache Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ zukommt oder ein Multiplum davon darstellt, wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen.

Als Lösungsmittel diente bei 56° rektifiziertes Aceton (konstante Erhöhung = $16,9^\circ$), in welchem sich die Säure leicht und völlig löste.

Die Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
284	329	303	298	290	294.
Im Mittel:			Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$:		
299.			288.		

Es stimmt also das Molekulargewicht der Säure annähernd mit der aufgestellten Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Titration:

Säurezahl direkt:

1 g Canadolsäure verbr. $6,852 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 191,85.$

Verseifungszahl kalt nach 24 Std.:

1 g Canadolsäure verbr. 8,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 247,85.

Verseifungszahl heiss nach 1 Std.:

1 g Canadolsäure verbr. 11,728 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 328,38.

Es zeigt demnach die Canadolsäure zum Unterschied von der Canadinsäure und den später zu besprechenden zwei amorphen Säuren, welche neben der krystallisierenden aus den Natriumkarbonatausschüttelungen erhalten wurden, sowohl bei der kalten wie bei der heissen Verseifung eine sog. Verseifungszahl, und zwar bei letzterer eine bedeutend höhere. Die „Verseifungszahl“ des Rohbalsams ist demnach auf die Canadolsäure zu beziehen.

Da die Canadolsäure nur in geringer Menge im Balsam vorhanden ist, erklären sich vielleicht auch die verschiedenen Zahlen, welche bei der Verseifung, sowohl des Balsams wie der Rohsäure, erhalten wurden.

Die Ausbeute an Canadolsäure war zur Darstellung von Salzen zu gering und mussten wir uns daher auf die Titrationsergebnisse beschränken.

1 g Säure direkt titriert, brauchte, wie schon erwähnt, 6,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH zur Neutralisation. Demnach brauchen 100 Teile, da 6,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH 0,1336 K enthalten, 13,36 Teile K. 100 Teile $C_{19}H_{28}O_2$ würden 13,54 Teile K brauchen. Es entsteht also bei der direkten Titration ein Salz der Canadolsäure von der Formel: $C_{19}H_{27}KO_2$.

Bei der kalten Verseifung brauchte 1 g Säure 8,852 ccm $\frac{n}{2}$ KOH, welche 0,1726 K enthalten.

Nach einer Stunde heisser Verseifung waren zur Neutralisation von 1 g Säure 11,728 ccm $\frac{n}{2}$ KOH nötig. 1 g Säure hat also 0,2286 K verbraucht, 100 demnach 22,86 K. 100 Teile $C_{19}H_{28}O_2$ würden zur Bildung eines Salzes der Formel $C_{19}H_{26}K_2O_2$ 27,08 Teile K brauchen.

Die Canadolsäure ähnelt in der Krystallform sehr der Abietinsäure, ebenso ist die molekulare Zusammensetzung dieselbe. Sie unterscheidet sich jedoch von derselben durch ihr Verhalten gegen Blei, indem eine alkoholische Lösung der ersteren durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht gefällt wird. Der Schmelzpunkt liegt niedriger als bei der Abietinsäure.

α - und β -Canadinolsäure.

Wie schon bei der Darstellung der Canadolsäure erwähnt, bestand der grösste Teil der Rohsäure aus einer amorphen, durch Pb fällbaren und, neben der krystallisierenden, einer ebenfalls amorphen, jedoch durch alkoholische Bleiacetatlösung nicht fällbaren, Säure. Diese beiden so erhaltenen Säuren bezeichneten wir mit α - und β -Canadinolsäure, da ihr ganzes Verhalten ein sehr übereinstimmendes war. Ein Unterschied bestand nur in der verschiedenen Fällbarkeit durch alkoholische Bleiacetatlösung. Ebenso waren die Resultate der Elementaranalyse so übereinstimmend, dass man ihnen wohl dieselbe prozentische Zusammensetzung zuschreiben muss.

Mit α wurde die durch Pb fällbare, mit β die nicht fällbare Säure bezeichnet.

Die Löslichkeit beider war dieselbe. Sie waren in Aether, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff völlig löslich, in Petroläther und Wasser jedoch unlöslich.

Beide Säuren schmolzen unter 100° C.

α -Canadinolsäure fängt bei 89° an zu sintern und ist bei 95° geschmolzen.

β -Canadinolsäure fängt bei 90° an zu sintern und ist bei 95° geschmolzen.

Die alkoholische Lösung beider Säuren war optisch inaktiv.

Gegen die Cholesterinreagentien zeigten beide dasselbe Verhalten.

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, gelbbraun, gelbgrün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braungelb, Fluorescenz. Tropfenfärbung keine.

3. Tschugraeff'sche Reaktion: Bei beiden Flüssigkeiten rosarot mit grünlichgelber, eosinartiger Fluorescenz. Nach 2stündigem Stehen färbte sich die Flüssigkeit schmutzig gelbrot, die Fluorescenz blieb sichtbar.

Die Elementaranalyse der gut getrockneten Säuren gab folgende Werte:

 α -Canadinolsäure:

0,1874	Substanz:	0,5398	CO ₂	und	0,1808	H ₂ O.
0,1646	"	0,4744	"	"	0,1562	"
0,2038	"	0,5834	"	"	0,1932	"

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Mittel:
C	78,55	78,60	78,51	78,55.
H	10,71	10,53	10,53	10,59.

β -Canadinolsäure:0,1608 Substanz: 0,4648 CO_2 und 0,1528 H_2O .

0,2028 " 0,5846 " " 0,1934 "

0,1628 " 0,4662 " " 0,1552 "

In Prozenten:

			Mittel:
C	78,73	78,61	78,58
H	10,55	10,59	10,65

Also:

α -Canadolsäure (im Mittel):	β -Canadolsäure (im Mittel):	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$:
C = 78,55	78,64	78,62.
H = 10,59	10,59	10,34.

In Betracht wurden noch folgende Formeln gezogen:

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$:
C 78,83, H 9,48.	C 78,26, H 10,15.	C 77,62, H 10,79.	C 79,16, H 9,73.

Von den amorphen Säuren wurden keine Salze dargestellt. Es wurde aus den Titrationsresultaten die Uebereinstimmung des neutralen Kalisalzes $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{KO}_2$ mit der aufgestellten Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ berechnet.

Titration der α - und β -Canadinolsäure:**1. Säurezahl direkt titriert:**1 g α -Canadinolsäure brauchte $7,139 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 199,89$.1 „ β -Canadinolsäure " 7,064 " " " = 197,79.**2. Verseifungszahl kalt nach 24 Std.:**1 g α -Canadinolsäure brauchte $7,148 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 200,14$.1 „ β -Canadinolsäure " 7,112 " " " = 199,13.**3. Verseifungszahl heiss nach 1 Std.:**1 g α -Canadinolsäure brauchte $7,168 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH} = 200,70$.1 „ β -Canadinolsäure " 7,103 " " " = 198,88.

Da $1 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ KOH}$ 0,0195 K entspricht, würden 100 T. α -Canadinolsäure 13,92 Teile K und 100 Teile β -Säure 13,77 Teile K zur Neutralisation brauchen. 100 T. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ brauchen berechnet 13,44 T. K zur Bildung eines Kaliumsalses der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{KO}_2$.

Die beiden Säuren geben nur eine Säurezahl, keine sog. „Verseifungszahl“.

II. Canadoresen.

Von der vollständig durch Ausschütteln mit Ammonkarbonat, Na_2CO_3 - und KOH -Lösung erschöpften und durch destilliertes Wasser gewaschenen ätherischen Lösung des Balsams wurde der Aether ab-

gezogen. Die zurückbleibende, gelbgefärbte, zähflüssige Masse wurde zur Entfernung des ätherischen Oeles mit Wasserdämpfen destilliert. Schon nach 2 Tagen war die Hauptmenge des Oeles überdestilliert, in der Kälte nahm der schwach gelb gefärbte Rückstand feste Konsistenz an. Die letzte Spur des ätherischen Oeles wurde hartnäckig zurückgehalten und musste die Destillation unter KOH-Zusatz ca. 4 Wochen fortgesetzt werden, ehe dasselbe vollständig entfernt war.

Der zurückbleibende Harzkörper hatte alle Eigenschaften eines Resens. Sowohl in der Kälte wie in der Hitze verhielt er sich völlig indifferent gegen Alkalien, ebenso liess er sich nicht weiter zerlegen, auch waren Krystallisationsversuche völlig resultatlos.

Die ätherische Lösung des Resens schied nach völliger Entfernung des Oeles beim Eingiessen der ersteren in viel Alkohol das Resen als weisse, amorphe, in Alkohol völlig unlösliche Substanz ab. Durch mehrmaliges Lösen in Aether und Fällen dieser Lösung durch Alkohol wurde dasselbe gereinigt, bis es sich als völlig aschefrei erwies.

Der Schmelzpunkt lag bei 170° .

Das Resen war leicht löslich in Aether, schwerer löslich in Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff, nicht völlig löslich in Petroläther, unlöslich in Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigsäure, Essigäther und Wasser.

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: rötlich, rotbraun, braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform hellrotgelb, Schwefelsäure goldgelb, Fluorescenz. Tropfenfärbung undeutlich schmutzig bräunlich.

3. Mach'sche Reaktion: Rötlich, olivgrün.

4. Tschugraeff'sche Reaktion: Die Flüssigkeit bleibt farblos und tritt auch keine Fluorescenz ein. Nach 2stündigem Stehen tritt nicht die geringste Veränderung ein.

Die Elementaranalyse des Resens ergab folgende Zahlen:

0,2208	Substanz	gaben	0,6632	CO ₂	und	0,2552	H ₂ O.
0,1944	"	"	0,5832	"	"	0,2246	"
0,1996	"	"	0,5992	"	"	0,2318	"

Somit beträgt der Prozentgehalt:

	I.	II.	III.	Mittel:
C	81,91	81,81	81,87	81,86.
H	12,84	12,89	12,90	12,87.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{40}O$:

C = 81,81 %, H = 12,98 %.

In Betracht gezogen wurden noch folgende Formeln:

Die Ausbeute an Resen betrug ca 7 %.

Abscheidung beim Ausschütteln mit 1 % Natriumkarbonatlösung erhalten. Beim Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Soda scheidet sich ein unlöslicher Körper ab. Nach mehrmonatlichem Stehenlassen der gesammelten Abscheidung in einer weithalsigen Flasche setzte sich dieselbe als schwach gelb gefärbte, zähe Masse zu Boden, während die noch anhaftende Flüssigkeit dekantiert werden konnte. Um diese Substanz von der letzten Spur Natriumkarbonat zu befreien, wurde dieselbe durch mehrmaliges Uebergiessen mit destilliertem Wasser und Dekantieren desselben gereinigt. Sie enthielt noch ätherisches Oel, was deutlich am Geruch wahrnehmbar war. Lösungsversuche mit 1 % Kalihydrat-, 1 % Natriumkarbonatlösung, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Wasser, ergab die völlige Unlöslichkeit in diesen Mitteln. In Aether war sie leicht löslich.

Da die Möglichkeit vorlag, dass dieser Körper eventuell ein unlösliches Natriumsalz irgend eines Harzkörpers sei, so wurde eine Probe verascht; es hinterblieb kein Rückstand. Eine andere Probe wurde mit Natriumkarbonatlösung ausgekocht. Das Filtrat gab, mit HCl angesäuert, keine Fällung; die Substanz war also frei von Säure. Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper wurde gewaschen, getrocknet, zerrieben und hierauf mit HCl digeriert. Die Digestionsflüssigkeit wurde abgossen und nebst den Waschwässern eingedampft. Ein Rückstand hinterblieb nicht. Hätte sich beim Ausschütteln ein unlösliches Na-Salz gebildet gehabt, so hätte beim Eindampfen ein Rückstand von NaCl bleiben müssen.

Der durch das Digerieren unverändert gebliebene Harzkörper, wurde nach dem Trocknen in Aether gelöst und mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass nichts an die Natriumkarbonatlösung abgegeben wurde; es trat wieder die Abscheidung des Körpers ein.

Es wurde nun nach Abzug des Aethers mittelst Wasserdämpfen unter KOH-Zusatz das Oel überdestilliert. Die Ausscheidungen von 1 kg Canadabalsam gaben immer noch 10 g (getrocknetes Oel) ab, also 1 %, während der hellgelbe, feste Rückstand 50 g = 5 % betrug.

Seine Löslichkeit in Aether und Fällbarkeit dieser Lösung durch viel Alkohol, sowie seine völlige Resistenz gegen Kali zeigten, dass dieser Körper zur Klasse der Resene gehört.

Durch öfteres Fälln wurde dieses Resen gereinigt; es stellte dann ebenfalls ein weisses, amorphes Pulver dar, welches sich in seinem

Verhalten gegen Lösungsmittel, durch seine Unkrystallisierbarkeit, genau wie dies weiter oben beschriebene Resen verhielt.

Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 170° .

Ebenso ergab die Elementaranalyse dieselbe prozentische Zusammensetzung:

0,1784 Substanz: 0,5354 CO_2 und 0,2094 H_2O .
 0,1954 „ 0,5858 „ „ 0,2256 „

In Prozenten:

	I.	II.	Mittel:
C	81,84	81,76	81,80.
H	12,96	12,86	12,91.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}$:

C = 81,81 %, H = 12,98 %.

Die Cholesterinreaktionen waren dieselben, wie bei dem oben beschriebenen Resen.

Es scheidet sich demnach beim Ausschütteln ein Teil des Canado-Resens, infolge Verdünnung des Aethers mit Wasser, aus. Ausbeute 5 %.

III. Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel war leicht durch Destillation des Balsams mit Wasserdämpfen zu erhalten. Es roch bei der Destillation angenehm nach Melisse und Citrone, während später nach der Vereinigung des Destillierten Oeles und dem Trocknen mittelst CaCl_2 der charakteristische Terpinölgeruch mehr zum Vorschein kam.

Mit Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther etc. ist es klar mischbar. Der grösste Teil des Oeles siedet bei $160-167^{\circ}$.

Das frische Oel ist farblos und hält sich in einem gut verschlossenen Glas lange Zeit unverändert. Wird es der Luft längere Zeit in einer flachen Schale ausgesetzt, so zeigt das anfangs neutrale Oel bald saure Reaktion und verharzt unter Gelbfärbung.

Bei der Destillation des Canadabalsams mit Wasserdämpfen, später unter Zusatz von KOH, wurden 24 % ätherisches Oel erhalten.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende. Der Canadabalsam besteht aus:

I. Freien Harzsäuren. Die Hauptmenge ist amorph, nur ein kleiner Teil krystallisiert.

Durch Ausschütteln mit Ammoniumkarbonat erhält man die Canadinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Dieselbe ist durch Pb fällbar. Sie giebt keine „Verseifungszahlen“.

Aus den Natriumkarbonatausschüttelungen resultieren 3 Säuren:

1. Die krystallisierende Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Dieselbe ähnelt in vieler Beziehung der Abietinsäure, so in der Krystallform und prozentischen Zusammensetzung. Sie unterscheidet sich aber von derselben durch den Schmelzpunkt und die Nichtfällbarkeit ihrer alkoholischen Lösung durch alkoholische Bleiacetatlösung. Beim sog. „Verseifen“ bindet die Canadolsäure noch ein zweites Atom Kali. Sie giebt also sog. Säure- und Verseifungszahlen. Der Grund für diese Erscheinung ist derselbe, wie bei der Laricinolsäure aus Lärchenterpentin (s. d.).
2. Die amorphen α - und β -Canadinolsäuren $C_{19}H_{30}O_2$. Beide unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei und scheinen sehr nahe mit einander verwandt zu sein. Sie geben nur Säurezahlen.

Alle vier Säuren unterscheiden sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung nur durch verschiedenen H-Gehalt.

II. Einem Resen: $C_{21}H_{40}O$.

III. Aetherischem Oel.

IV. Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff, sowie geringe Mengen verunreinigender Substanzen.

Die Säuren geben zum Unterschied von dem Resen cholesterin-ähnliche Reaktionen. Besonders dürfte die Tschugraeff'sche Reaktion geeignet sein, Säuren und Resene der Koniferenharze zu unterscheiden.

Die prozentische Zusammensetzung des Canadabalsams ist folgende:

Ammoniumkarbonat-	} Canadinsäure	13 %	
lösliche Teile ca. 13 %			
Sodalösliche Bestand-	} Canadolsäure	0,3 „	
teile ca. 50 %			
	} α - und β -Canadinolsäure 48—50 „		
Sodaunlös.	} Aetherisches Oel	23—24 „	
Bestandteile			
ca. 35 %	} Resen { 5 % als Abscheidung } 11—12 „		
	} { 7 % im Rückst. nach d. Ausschütteln } 11—12 „		
Spuren Bernsteinsäure, Bitterstoff und verunreinigende			
Substanzen	1—2 „		