Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

95. Ueber den Harzbalsam von *Abies Cephalonica*.

Von Emmanuel J. Emmanuel.

(Eingegangen den 4. I. 1912.)

Abies Cephalonica findet sich besonders auf dem Berge Aenos der Insel Cephalonia von Griechenland, wo sie einen schönen dichten Wald bildet.

Bei dieser Tanne fließt aus künstlichen Einschnitten in die Rinde oder natürlichen Wunden Balsam aus, der einen eigentümlich aromatischen Geruch und einen etwas bitteren Geschmack hat. Diesen Balsam schaben die Bauern mit ihren Messern ab oder sie machen einen Einschnitt mit dem Beil der Art, daß eine konkave Oeffnung nach unten zu entsteht. In dieser sammelt sich der ausfließende Balsam und kann leicht herausgenommen werden. Derselbe dient als Volksheilmittel entweder als Abführmittel in Pillenform innerlich, oder als Salbe äußerlich gegen Hautkrankheiten. Auch Pflaster werden damit hergestellt.

Dieser Balsam ist wegen des umständlichen Sammelns ziemlich teuer und wird häufig durch den im Ueberfluß gewonnenen Balsam von *Pinus halepensis* verfälscht, der zur Harzwein-Herstellung benützt wird.

Der Balsam ist noch keiner Untersuchung unterworfen worden.

Das Rohprodukt.

Der Balsam aus *Abies Cephalonica* ist graugelb, von der Konsistenz dickflüssigen Honigs, er riecht angenehm terpentinartig, der Geschmack ist etwas bitter und aromatisch. Unser Muster enthielt mechanische Beimengungen von Holzteilchen, Rindenstückchen, Nadeln, Laub usw.

Eine Aetherlösung des Harzes rötete blaues Lackmuspapier, woraus man auf die Anwesenheit von Harzsäuren schließen durfte.

Das Harz löste sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Pyridin. In Methylalkohol lösten sich nur 95%. In Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wurde es nicht ganz gelöst, sondern zeigte weißliche Flocken. In Petroläther war es schwer löslich, und es bildeten sich weiße Wolken. In Eisessig war es sehr schwer löslich.

Säure- und Verseifungszahlen des Rohharzes.

Säurezahl:

a) direkt	111,16—116,76
Im Mittel aus vier Bestimmungen	113,54
b) indirekt	123,48—130,20
im Mittel aus vier Bestimmungen	128,31

Verseifungszahl:

a) kalt	130,48—141,12
im Mittel aus vier Bestimmungen	137,06
b) heiß	126,84—209,72
im Mittel aus vier Bestimmungen	157,54

Gang der Untersuchung des Rohharzes.

Das Harz wurde in Aether gelöst; an mechanischen Beimengungen blieben von 500 g Harz 7,055 g zurück. Also 1,411%. Das klare Filtrat hatte eine gelbe Farbe.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonat.

I. Elatsäure.

Die Aetherlösung des Harzes wurde mit 1% Ammoniumkarbonatlösung 48mal ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Die so abgeschiedene amorphe Harzsäure wog nach dem Trocknen auf dem Tonteller 26,7 g, d. i. 5,2%. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausschütteln wurde sie rein weiß. Es wurde nun versucht, diese Säure durch verschiedene Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen, aber es wurden keine Krystalle erzielt. Mit alkoholischer Bleiacetatlösung konnte die Säure nicht zerlegt werden, sie bildete ein in Alkohol lösliches Bleisalz, welches durch Essigsäure zerlegt werden konnte. Die Säure hatte den Schmelzpunkt von 124—126° C. und löste sich in Aether, Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Tetrachlorkohlenstoff, war aber in Wasser unlöslich.

Die Säure wurde Elatsäure genannt, von dem griechischen Worte 'Ελάτη (= Tanne) abgeleitet.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1085 g Säure ergaben 0,2699 g CO₂ und 0,0827 g H₂O.
2. 0,0970 g Säure ergaben 0,2410 g CO₂ und 0,0740 g H₂O.
3. 0,0940 g Säure ergaben 0,2335 g CO₂ und 0,0725 g H₂O.

Der Prozentgehalt beträgt somit:

1.	2.	3.	im Mittel:	Berechnet für die Formel $C_8H_{12}O_2$:
C = 67,84	67,86	67,74	67,746	68,57
H = 8,46	8,47	8,56	8,503	8,57

Das Molekulargewicht wurde zu 167,7 und 163 (Mittel 165,35) ermittelt, bei Anwendung der Siedepunktmethode (nach Landsberger) mit Hilfe von absolutem Alkohol (Mol.-Gew. $C_8H_{12}O_2 = 140$).

Säurezahl:

a) direkt	392,0—394,8
im Mittel aus vier Bestimmungen	393,1
b) indirekt	394,8—397,6
im Mittel aus vier Bestimmungen	396,9

Verseifungszahl:

a) kalt	403,2—406
im Mittel aus vier Bestimmungen	405,3
b) heiß, aus vier Bestimmungen	411,6

Jodzahl (im Mittel) 47,11

(Die Monojodverbindung der Formel $C_8H_{11}JO_2$ erfordert 47,77% J)

Aus der Titration berechnet 21,58% K

Die Formel $C_8H_{11}O_2K$ verlangt 21,91% K

In dem Silbersalz gefunden 43,07—43,13% Ag

Die Formel $C_8H_{11}O_2Ag$ verlangt 43,62% Ag

Die Elatsäure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, hellbraun, gelb.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 gelbbraun, braun; $CHCl_3$ rotbraun; keine Tropfenfärbung.
3. Mach'sche Reaktion: Der rotbraune Rückstand veränderte sich nicht.
4. Tschugaëff'sche Reaktion: Gelbbraun; Essigsäure farblos.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Blau, violett, dunkelgrau, braun.
6. Schiff'sche Reaktion: Braungelb.

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung.

Nachdem die ätherische Balsamlösung an Ammoniumkarbonat nichts mehr abgab, wurde sie nach dem Waschen mit destilliertem Wasser, mit 3% iger Sodalösung in der gleichen Weise, wie bei den Ammoniumkarbonatausschüttelungen, behandelt. Das Gesamtgewicht der erhaltenen Säure betrug 350 g, also 70% des Rohproduktes. Die alkoholische Lösung der ausgeschüttelten und mit salzsäurehaltigem Wasser zerlegten Säure ließ sich mit alkoholischer Bleiacetatlösung in zwei Komponenten zerlegen, in die ein alkoholunlösliches Bleisalz gebende Elatinsäure und die ein alkohollösliches Bleisalz gebende Elatinolsäure.

Elatinsäure.

Diese Harzsäure löste sich in den bekannten Harz-Lösungsmitteln und hatte einen Schmelzpunkt von 78—80°. Die Lösungen besaßen eine saure Reaktion.

Elementaranalysen.

1. 0,1080 g Substanz gaben 0,299 g CO₂ und 0,0910 g H₂O.
2. 0,1145 g Substanz gaben 0,317 g CO₂ und 0,0965 g H₂O.
3. 0,2530 g Substanz gaben 0,700 g CO₂ und 0,2130 g H₂O.

In Prozenten:

1.	2.	3.	im Mittel:	Berechnet für die Formel C ₁₂ H ₁₈ O ₂ :
C = 75,50	75,50	75,46	75,49	75,23
H = 9,36	9,36	9,35	9,36	9,04

Das Molekulargewicht wurde zu 179,2 und 208,2 (im Mittel 193,7) ermittelt, bei Anwendung der Siedepunktmethode mit Hilfe von absolutem Alkohol (Mol.-Gew. C₁₂H₁₈O₂ = 194).

Säurezahl:

a) direkt	280,00—282,80
im Mittel aus vier Bestimmungen	281,40
b) indirekt	285,60—288,40
im Mittel aus vier Bestimmungen	287,30

Verseifungszahl:

a) kalt	294,00—296,80
im Mittel aus vier Bestimmungen	296,10
b) heiß, aus vier Bestimmungen	302,40

Jodzahl (im Mittel) 39,37

Die Monojodverbindung der Formel C₁₂H₁₇JO₂

erfordert 39,68 % J

Aus der Titration berechnet 16,53 % K

Die Formel C₁₂H₁₇O₂K verlangt 16,80 % K

In dem Silbersalz gefunden 35,82—35,76 % Ag

Die Formel C₁₂H₁₇O₂Ag verlangt 35,86 % Ag

Die Elatinsäure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen:

Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, hellbraun, dunkelgelb.

Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H₂SO₄ gelbbraun, braun; CHCl₃ farblos; Tropfenreaktion: keine Färbung.

Mach'sche Reaktion: Der rotbraune Rückstand ergab eine gelbbraune Flüssigkeit.

Tschugaëff'sche Reaktion: Gelb; Essigsäure farblos.

Hirschschep'sche Reaktion: Blaubraun, rotbraun, braun.

Schiff'sche Reaktion: Braunrot.

Elatinolsäure.

Diese löste sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln aber nur schwer in Petroläther. Sie hatte einen Schmelzpunkt von 118—120°.

Elementaranalysen.

1. 0,1320 g Substanz gaben 0,3387 g CO₂ und 0,1115 g H₂O.
2. 0,1365 g Substanz gaben 0,3475 g CO₂ und 0,1137 g H₂O.
3. 0,2438 g Substanz gaben 0,6205 g CO₂ und 0,2060 g H₂O.

In Prozenten:

	1.	2.	3.	im Mittel:	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂ :	C ₉ H ₁₆ O ₂ :
C =	69,28	69,43	69,40	69,37	67,60	69,23
H =	9,38	9,24	9,39	9,34	9,86	10,00

Das Molekulargewicht wurde zu 175,3 und 175,8 (im Mittel 175,5) ermittelt, bei Anwendung der Siedepunktmethode mit Hilfe von absolutem Alkohol (Mol.-Gew. C₉H₁₆O₂ = 156).

Säurezahl:

a) direkt	358,40--361,20
im Mittel aus vier Bestimmungen	360,10
b) indirekt	361,20--362,60
im Mittel aus vier Bestimmungen	361,50

Verseifungszahl:

a) kalt, aus vier Bestimmungen	369,60
b) heiß	380,80--383,60
im Mittel aus vier Bestimmungen	382,20

Jodzahl im Mittel 44,95

Die Monojodverbindung der Formel C₉H₁₅JO₂

erfordert 45,03% J

Aus der Titration berechnet 20,08% K

Die Formel C₉H₁₅O₂K verlangt 20,10% K

In dem Silbersalz gefunden 40,92--41,28% Ag

Die Formel C₉H₁₅O₂Ag verlangt 41,06% Ag

Die Elatinolsäure ist also einbasisch.

Phytosterinreaktionen:

Liebermann'sche Reaktion: Dunkelviolett, dunkelbraun, gelbbraun.

Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Gelbbraun, braun; CHCl₃ farblos; Tropfenreaktion: keine Färbung.

Mach'sche Reaktion: Der rotbraune Rückstand veränderte sich nicht.

Tschugaceff'sche Reaktion: Rotbraun; Essigsäure farblos.

Hirschsohn'sche Reaktion: Blau, violettbraun, dunkelgrau, braun.

Schiff'sche Reaktion: Braun.

Das ätherische Oel.

Nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch Alkali erschöpft war, wurde der Aether abdestilliert, und das ätherische Oel mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Oel wurde mit Kochsalz ausgesalzen und mit Aether durch Ausschütteln im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Der Aether wurde abdestilliert und das Oel mit Chlorcalcium getrocknet. Die Quantität des erhaltenen Oeles betrug 87 g also 17,4%. Es war farblos und leicht beweglich und hatte einen angenehmen terpenartigen Geruch. Das spezifische Gewicht war 0,9279 (15°), der Siedepunkt 89°. Die Polarisation war -68° in 200 cm Tub.-Rh. nach Wild. Der Refraktionskoeffizient war 1,4745 bei 13,5° nach Abbe-Pulfrich.

Das Oel konnte in 3 Fraktionen getrennt werden.

- I. 89—150° war eine farblose Flüssigkeit, leicht beweglich von terpenartigem Geruch.
- II. 150—155° war auch eine farblose Flüssigkeit von angenehm terpenartigem Geruch.
- III. 155—175° war eine gelbliche Flüssigkeit mit etwas unangenehm empyreumatischem Geruch.

Das Resen.

Nach der Destillation des ätherischen Oeles war der in dem Kolben zurückgebliebene Rest gelblichweiß. Dieses Resen nach der Filtration und Trocknung gewogen betrug 5,2 g, also 1,04 %. In Alkohol gelöst und in Salzsäure enthaltendes Wasser gegossen, lieferte das Resen eine feste Masse. Nach der Entfärbung und Reinigung war das Resen weißer als am Anfang. Es löste sich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aether und Aceton, beim Verbrennen auf Platinblech blieb kein Rückstand. Der Schmelzpunkt lag zwischen 92—96°.

Elementaranalysen.

1. 0,135 g Substanz gaben 0,4132 g CO₂ und 0,1467 g H₂O.
2. 0,211 g Substanz gaben 0,6458 g CO₂ und 0,2292 g H₂O.

In Prozenten:

	1.	2.	Berechnet für C ₂₄ H ₁₂ O:
C	83,48	83,46	83,23
H	12,00	12,06	12,14

Phytosterinreaktionen:

Liebermann'sche Reaktion: Rotbraun, braun.
 Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H₂SO₄ dunkelgelb;
 CHCl₃ farblos; Tropfenreaktion: undeutlich.
 Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit farblos; Fluoreszenz:
 nicht vorhanden.
 Hirschsohn'sche Reaktion: Braun, dunkelbraun.
 Schiff'sche Reaktion: Braun.

Bitterstoff.

Im Filtrate der ersten Fraktionen, welche infolge Ausschüttelung mit Alkali gelblichbraun gefärbt waren und einen bitterlichen Geschmack hatten, war noch ein Bitterstoff enthalten. Dieser gab folgende Reaktionen. Mit Eisenchlorid gab die Lösung einen braunen Niederschlag. Mit Bleizucker einen breiartigen schokoladefarbenen Niederschlag. Mit Gerbsäure erfolgte sogleich kein Niederschlag, aber nach 6 Stunden ein dunkelbrauner.

Trockene Destillation.

114 g Harz wurden in einer geräumigen Retorte durch Erhitzen auf einem Sandbade der trockenen Destillation unterworfen. Die Substanz fing zuerst an sich zu bräunen, blähte sich dann auf und schmolz nach einer kurzen Zeit zu einer zähen Flüssigkeit zusammen. Zuerst destillierten wenige Tropfen Wasser über und dann bei 85—150° ein farbloses, leicht bewegliches, terpentinartig riechendes Oel, welches sauer reagierte. Die Ausbeute war 21 g.

Das bei 150—200° übergehende Destillat war flüssig, gelblich, klar, leicht beweglich, empyreumatisch riechend. Die Ausbeute war 5 g.

Das bei 200—350° übergehende Destillat war strohgelb, von Sirupkonsistenz, empyreumatisch riechend, fluoreszierend. Nach einer kurzen Zeit wurde es gelbbraun. Die Ausbeute betrug 56 g.

Das über 350° übergehende Destillat war dunkelbraun, von Salbenkonsistenz, stärker fluoreszierend, empyreumatisch riechend. Die Ausbeute war 1 g.

In der Retorte blieb Kohle zurück.

In den Fraktionen haben wir Bernsteinsäure nicht nachweisen können.

Allgemeine Ergebnisse.

Das von uns untersuchte Harz von *Abies Cephalonica* entspricht also folgender Zusammensetzung.

- I. In Ammoniumkarbonat lösliche einbasische Säure:

Elastsäure $C_8H_{12}O_2$	5,2%
-------------------------------------	------
- II. In Natriumkarbonat lösliches Säuregemisch . . . 70 %
 - a) Mit Bleiacetatlösung fällbare einbasische Säure:

Elatinsäure $C_{12}H_{18}O_2$	
---	--
 - b) Mit Bleiacetat nicht fällbare einbasische Säure:

Elatinolsäure $C_9H_{16}O_2$	
--	--
- III. Aetherisches Oel 17,4%
- IV. Resen 5,2%
- V. Bitterstoff —
- VI. Der Rest sind mechanische Beimengungen.