

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

82. Ueber das Harz von *Pinus Jeffreyi* Murr.

Von C. Leuchtenberger.

(Eingegangen den 8. XII. 1907.)

Das Harz, welches unserer Untersuchung zugrunde liegt, wurde früher von *Pinus Sabiniana* abgeleitet, stammt aber nach Lemmon's Feststellung von *Pinus Jeffreyi* Murr. Dieser Baum ist in Kalifornien einheimisch und wächst auf trockenen Abhängen der Ausläufer der Sierra Nevada, sowie auf den der Küste entlang ziehenden Hügeln. Er scheint ziemlich verbreitet zu sein und ist unter dem Namen „N u t P i n e“ Nußfichte oder „D i g g e r P i n e“ bekannt, da seine Früchte von den Digger-Indianern verzehrt werden. — Um das Harz zu sammeln, wird der Baum im Winter in einer passenden Entfernung vom Boden in Rinnen angehauen, worauf das Harz ausfließt. Durch Destillation desselben wird ein Kohlenwasserstoff, der aus Heptan besteht und als Fleckenreinigungsmittel gebraucht wird, erhalten.

Unser Rohmaterial erhielten wir von Dr. K. Dieterich-Helfenberg. Es war zum größten Teil von dem Heptan befreit. Es bildete braune, glasige, unregelmäßige Stücke, die sehr spröde waren und sich leicht zu einem gelblichweißen Pulver verreiben ließen. Das Harz hatte einen stark orangeähnlichen Geruch und einen ebensolchen allerdings sehr schwachen Geschmack. Unter dem Mikroskop betrachtet, waren Krystalle nicht zu entdecken. Die Verunreinigungen des Harzes waren äußerst gering, es zeigten sich nur wenige Rinden- und Blattreste im Rückstand der ätherischen Lösung.

Die Lösung des Harzes rötete blaues Lackmuspapier ganz schwach.

Das Harz löste sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Pyridin, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig.

Gang der Untersuchung.

Zur Untersuchung benutzten wir die Methode, die schon von jeher bei Harzuntersuchungen mit Erfolg angewandt wurde,

und die im systematischen Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit wässriger Ammonkarbonat-, Soda- und Kalihydratlösung besteht.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonat.

Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1% Ammoniumkarbonatlösung, Fällen der Ausschüttelung mit salzsäurehaltigem Wasser und Trocknen des Niederschlages erhielten wir eine Harzsäure. Durch wiederholtes Umfällen wurde dieselbe weiß, doch war es nicht möglich, sie aus einem Lösungsmittel zu krystallisieren. Mit alkoholischer Bleiacetatlösung konnte die Säure zerlegt werden in eine solche, die ein in Alkohol unlösliches Bleisalz bildet (α -Jeffropininsäure) und eine solche, die ein in Alkohol lösliches Bleisalz liefert (β -Jeffropininsäure).

I. α -Jeffropininsäure.

Die α -Jeffropininsäure war weiß, amorph, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton, Pyridin, Methylalkohol, Eisessig und Petroläther.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 160—161°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,1510 g Substanz gaben	0,3980 g CO ₂	und	0,1180 g H ₂ O
0,0895 „ „ „	0,2351 „ „ „	„	0,0699 „ „
Also gefunden in Prozenten:			
Berechnet für die Formel			
1. C = 71,88	2. 71,64	Mittel: 71,76	C ₁₀ H ₁₃ O ₂ : 72,20%
H = 8,68	8,67	8,67	8,43 „

Kalisalz, berechnet aus der Titration.

Direkte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{n}{2}$ KOH werden 1,224 g Kalisalz gebildet.

$$1,224 \text{ g Kalisalz : geb. Menge K} = 100 : x$$

$$x = 18,30\% \text{ K.}$$

Das Monokaliumsalz der Säure C₁₀H₁₃KO₂ verlangt 19,1% K.

Indirekte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{1}{2}$ KOH werden 1,232 g Kalisalz gebildet.

$$1,232 \text{ g Kalisalz : geb. Menge K} = 100 : x$$

$$x = 18,33\% \text{ K.}$$

Das Monokaliumsalz der Säure C₁₀H₁₃KO₂ verlangt 19,1% K.

Silbersalz.

0,1534 g Silbersalz ergaben 0,08 g AgCl

Mithin gefunden 39,19% Ag

Die Formel C₁₀H₁₃AgO₂ verlangt 39,5 % Ag

Die α -Jeffropininsäure ist also eine Monokarbonsäure.

Cholesterin-Reaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: rot, nach 3 Stunden rotbraun, nach 24 Stunden dunkelbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure rotgelb, nach 3 Stunden rotbraun.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand purpurrot, grünlich schimmernd.

4. Tschugacff'sche Reaktion: orangegeb.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: grüngelb, rötlichgelb, nach 3 Stunden dunkelrot.

 β -Jeffropininsäure.

Die β -Jeffropininsäure bildete ein in Alkohol lösliches Bleisalz und besaß eine weiße Farbe, leider war auch sie in krystallisiertem Zustande nicht zu erhalten. Sie war löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Toluol, Aceton, Eisessig, Benzol und Petroläther.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 80—82°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1516 g Substanz gaben 0,4133 g CO₂ und 0,1236 g H₂O

0,1084 „ „ „ 0,2951 „ „ „ 0,0900 „ „

Also gefunden in Prozenten: Berechnet für die Formel

	1.	2.	Mittel:	C ₂ H ₁₈ O ₂ :
C =	74,35	74,25	74,30	74,22%
H =	9,06	9,22	9,14	9,28 „

Kalisalz, berechnet aus der Titration.

Direkte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{n}{2}$ KOH werden 1,195 g Kalisalz gebildet.

$$1,195 \text{ g Kalisalz : geb. Menge K} = 100 : x$$

$$x = 16,31\% \text{ K.}$$

Das Monokaliumsalz C₁₂H₁₇KO₂ verlangt 16,73% K.

Indirekte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{n}{2}$ KOH werden 1,186 g Kalisalz gebildet.

$$1,186 \text{ g Kalisalz : geb. Menge K} = 100 : x$$

$$x = 15,70\% \text{ K.}$$

Das Monokaliumsalz C₁₂H₁₇KO₂ verlangt 16,73% K.

Silbersalz.

0,126 g Silbersalz ergaben 0,06 g AgCl

Mithin gefunden 35,71% Ag

Die Formel C₁₂H₁₇AgO₂ verlangt 35,88% Ag

Die β -Jeffropininsäure ist also auch eine Monokarbonsäure.

Cholesterin-Reaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: dunkelbraunrot, nach 3 Stunden grün, nach 24 Stunden dunkelgrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform gelb, dann dunkelgelb, Schwefelsäure dunkelrot, dann purpurrot.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand tief dunkelrot.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: gelb.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: grünblau, grünbraun, nach 3 Stunden dunkelbraun.

Ausschüttelung mit Soda.

Nachdem die ätherische Lösung durch Ammoniumkarbonatlösung erschöpft war, erhielten wir durch Ausschütteln derselben mit 1% Sodalösung noch einen zweiten sauren Anteil. Das Gesamtgewicht betrug 366 g, also 73,2% des Rohmaterials. 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 α -Jeffropinolsäure und die ein alkohollösliches Bleisalz gebende β -Jeffropinolsäure.

 α Jeffropinolsäure.

Diese bildete ein in Alkohol unlösliches Bleisalz, war amorph und schön weiß.

Die Säure löste sich in den vorher genannten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Toluol, Aceton, Eisessig, Benzol und in Petroläther, in letzterem nur schwer.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 117—118°.

Die Analysen gaben folgende Resultate

0,1414 g Substanz gaben	0,3960 g CO ₂ und	0,1192 g H ₂ O
0,1210 „ „ „	0,3383 „ „ „	0,1030 „ „ „
Also gefunden in Prozenten: Berechnet für die Formel		
1. C = 76,37	2. 76,25	Mittel: 76,31
H = 9,36	9,45	9,40
		C ₁₄ H ₂₀ O ₂ : 76,36%
		9,1 „

Kalisalz, berechnet aus der Titration.

Direkt und indirekt.

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $n/2$ KOH werden 1,176 g Kalisalz gebildet.

1,176 g Kalisalz : geb. Menge K = 100 : x

x = 14,96% K.

Das Monokaliumsalz der Säure C₁₄H₁₉KO₂ verlangt 15% K.

Silbersalz.

0,1243 g Silbersalz ergaben 0,054 g AgCl

Mithin gefunden 32,66% Ag

Die Formel C₁₄H₁₉AgO₂ verlangt 33,03% Ag

Die α -Jeffropinolsäure ist also eine Monokarbonsäure.

Cholesterin-Reaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: rosa, dann rotbraun, nach 24 Stunden dunkelbraun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure rotbraun.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand braunrot.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: gelb.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: grasgrün, nach 24 Stunden kirschrot.

β -Jeffropinolsäure.

Diese Säure bildet ein in Alkohol lösliches Bleisalz; ist ebenfalls amorph und stellt ein rein weißes Pulver dar. Sie war löslich in den oben angegebenen Lösungsmitteln, in Toluol nur zu 38%, in Petroläther nur zu 65%.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 77–78°.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1513 g Substanz gaben 0,4202 g CO₂ und 0,1304 g H₂O.

0,1073 „ „ „ 0,2978 „ „ „ 0,0905 „ „ „

Also gefunden in Prozenten: Berechnet für die Formel

1.	2.	Mittel:	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ :
C = 75,74	75,69	75,71	76,36%
H = 9,57	9,38	9,47	9,1 „

Kalisalz, berechnet aus der Titration.

Direkte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{1}{2}$ KOH werden 1,165 g Kalisalz gebildet.

1,165 g Kalisalz : geb. Menge K = 100 : x

x = 14,25% K.

Das Monokaliumsalz C₁₄H₁₉KO₂ verlangt 15% K.

Indirekte Titration:

Durch Neutralisation von 1 g Säure mit $\frac{1}{2}$ KOH werden 1,176 g Kalisalz gebildet.

1,176 g Kalisalz : geb. Menge K = 100 : x

x = 14,96% K.

Das Monokaliumsalz C₁₄H₁₉KO₂ verlangt 15% K.

Silbersalz.

0,2123 g Silbersalz ergaben 0,092 g AgCl

Mithin gefunden 32,92% Ag

Die Formel C₁₄H₁₉AgO₂ verlangt 33,03% Ag

Die β -Jeffropinolsäure ist also eine Monokarbonsäure.

Cholesterin-Reaktionen.

1. Lieberman'sche Reaktion: braunrot, nach 24 Stunden braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform hellgelb, Schwefelsäure dunkelgelb, nach 24 Stunden rotbraun.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand kirschrot.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: rotbraun.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: dunkelgrün, nach 24 Stunden rotbraun, mit grünlicher Fluoreszenz.

Die vier Harzsäuren (für die natürlich nur vorläufige Formeln aufgestellt werden können):

α -Jeffropininsäure $C_{10}H_{14}O_2$,

β -Jeffropininsäure $C_{12}H_{18}O_2$,

α -Jeffropinolsäure $C_{14}H_{20}O_2$ (oder $C_{14}H_{22}O_2?$),

β -Jeffropinolsäure $C_{14}H_{20}O_2$ (oder $C_{14}H_{22}O_2?$),

sind offenbar nahe miteinander verwandt; zum Teil sind sie isomer, zum Teil homolog.

Die Jeffropinolsäuren schließen sich am nächsten an die Silveolsäure (aus dem Harze von *Pinus silvestris*) und die Japopinitolsäure (aus dem Harze von *Pinus Thunbergi*) an, die ganz ähnliche Verbrennungszahlen liefern und auch an Soda übertreten.

Die Jeffropininsäuren sind Homologe der Palabieninsäure (aus dem Harze von *Pinus palustris*).

Auch hier tritt übrigens wieder die Erscheinung hervor, die man beim Vergleiche der Harzsäuren der Koniferen ganz allgemein beobachtet, daß die Säuren, die an Ammonkarbonat übertreten, prozentisch relativ reicher an Sauerstoff sind, wie die an Soda gehenden¹⁾.

Aetherisches Oel.

Nachdem die ätherische Lösung durch Alkali erschöpft war, wurde der Aether abdestilliert und das ätherische Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Oel wurde mit Kochsalz ausgesalzen und mit Aether durch Ausschütteln im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Der Aether wurde hierauf abdestilliert und das Oel mit Chlorcalcium getrocknet. Das Oel wurde bei Zutritt von Luft dunkler und verharzte schließlich; es hatte einen stark nach Orangen riechenden Geruch. Sein Siedepunkt lag bei 208°. Gesamtausbeute 0,6%. Das meiste Oel war aber, wie oben erwähnt, bereits entfernt.

¹⁾ Vergl. die Tabellen in Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., S. 1073.

Resen.

Das Resen stellte den bei der Destillation mit Wasserdämpfen in der Kochflasche zurückgebliebenen Anteil dar, ca. 10,4%. Es war löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Chloroform, Petroläther und Aceton. Leider war es in analysenreiner Form nicht zu erhalten.

Cholesterin-Reaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: braunrot, dunkelbraun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform gelb, Schwefelsäure gelbbraun, Tropfenfärbung bräunlich.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand dunkelgrün.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: rötlichgrün.
5. Tschugaeff'sche Reaktion: farblos.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Das von mir untersuchte Harz von *Pinus Jeffreyi* Murr. entspricht also folgender Zusammensetzung:

1. In Ammonkarbonat lösliche Säuren:
 - a) α -Jeffropininsäure, ein in Alkohol unlösliches Bleisalz bildend 4,0%
 - b) β -Jeffropininsäure, ein in Alkohol lösliches Bleisalz bildend 9,0%
 2. In Natriumkarbonat lösliche Säuren:
 - a) α -Jeffropinolsäure, ein in Alkohol unlösliches Bleisalz bildend. 35,0%
 - b) β -Jeffropinolsäure, ein in Alkohol lösliches Bleisalz bildend 38,2%
 3. Resen, gegen Kali indifferent 10,4%
 4. Aetherisches Oel 0,6%
- Die fehlenden Prozente sind Verluste und Verunreinigungen.

Untersuchung der Frucht von *Styrax Obassia*.**Berichtigung.**

Von Y. Asahina.

Seite 326, 2. Zeile von unten, lies: weder durch *Saccharomyces Pasteurianus*, noch durch Champagnerhefe etc. statt: durch *Saccharomyces* Past., nicht dagegen durch Champagnerhefe etc.

Seite 327, 11. Zeile von oben, lies: β -Methylxylosids statt: β -Methylglykosids.