

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

41. Ueber die Ugandaaloë.

Von A. Tschirch und J. Klaveness.

(Eingegangen am 12. III. 1901.)

Als neue Handelssorte wurde im letzten Jahre in London die Ugandaaloë an den Markt gebracht. Sie gehört zum Capaloëtypus. Ein Teil kommt im Handel in kleinen Körnern oder Stücken (Chips), ein anderer in Backsteinform (Bricks) unter dem Namen „Crownaloë“ vor. Beide sind in ihrem Verhalten ganz ähnlich.

Die Farbe ist eine gelbbraune, Splitter sind durchscheinend und im reflektierten Lichte goldglänzend. Sie gehört also zu den Lucida-Sorten. Das Pulver ist orangegelb. Unter dem Mikroskop zeigen sich keine Krystalle. Der Geruch ist eigentümlich, nicht unangenehm, er macht sich speziell bemerkbar, wenn man das Pulver mit Wasser oder besser mit Alkalien befeuchtet.

Als wir unsere Arbeit begannen, war noch nichts über Ugandaaloë veröffentlicht, später haben W. A. H. Naylor und J. J. Bryant¹⁾ dieselbe untersucht und nach Schaefer's Methode²⁾ ein Aloin daraus dargestellt, aber nicht analysiert. Neuerdings hat auch J. H. Evans³⁾ Untersuchungen über Ugandaaloë veröffentlicht. Der Letztere charakterisiert sie folgendermaßen: „The chief characteristics of these aloes were: first, the light colour of the powder; second, their solubility in water; and third, the absence of aloin.“

Es lag nahe, anzunehmen, dass der Geruch der Ugandaaloë von einem ätherischen Oel herstammte. Eine Lösung von 100 g Aloë in 500 g 1%iger Kalikarbonatlösung wurde mit heissem Wasserdampf destilliert. Das wässrige Destillat, in welchem kleine Oeltröpfchen herumschwammen, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der abgetrennte Aether wurde vorsichtig abdestilliert. In dem Kolben blieben einige Tropfen eines angenehm nach Rosen oder Melisse riechenden Oeles zurück. Das Oel hatte eine hellgelbe Farbe und erstarrte in der Kälte.

¹⁾ Pharmaceutical Journal, April 1, 1899.

²⁾ Yearbook of Pharmacy 1898, S. 178.

³⁾ Pharmaceutical Journal, November 24, 1900.

Ugandaaloin.

So leicht die Darstellung des Nataloins gelang, so schwierig war es anfangs das Ugandaaloin zu bekommen. Die verschiedensten Darstellungsmethoden wurden versucht.

200 g Ugandaalö (in Pulver) wurde mit 1000 cm³ 2% iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, die Flüssigkeit abfiltriert und auf genau 240 g im Vakuum abdestilliert. Nach einer Woche beginnt die Krystallisation, die völlige Abscheidung aber erst nach Monaten. Auch ist es schwierig, die Krystalle von der Schmiere zu trennen.

Ein anderer Versuch wurde in folgender Weise angestellt: 1 kg Aloë wurde in 2 kg Aceton gelöst, die filtrierte Lösung dann mit Aether versetzt, um das Harz auszufällen. Die vom Harz abfiltrierte Aceton-Aetherlösung bringt man durch Abdestillieren zur Sirupkonsistenz und stellt dann in einem nur mit Fliesspapier bedeckten Glase zur Krystallisation. Nach einiger Zeit fängt die Krystallisation an, die völlige Abscheidung dauert lange. Die Krystalle können leicht abgesaugt werden, wenn man die krystallinische Masse vor dem Absaugen mit einer Mischung von vier Teilen Aether und einem Teil Aceton schnell durchmischt. Nach 3—4 maligem Umkrystallisieren aus konzentriertem Alkohol sind die Krystalle völlig analysenrein.

Als die beste Methode zur Darstellung des Ugandaaloins hat sich aber die erwiesen, deren sich Léger¹⁾ beim Capaloin mit so grossem Erfolge bediente.

500 g Ugandaalö werden mit 500 cm³ Methylalkohol 2—3 Tage maceriert. Man erhitzt dann auf 50°—60° und fügt allmählich 2³/₄ Liter trockenes Chloroform hinzu. Die Mischung wird kräftig durchgeschüttelt und 24 Stunden in einem Scheidetrichter sich selbst überlassen. Sie hat sich alsdann in 2 Schichten getrennt, eine obere dunklere Schicht und eine untere Schicht von hellerer Farbe. Man lässt die untere Schicht ab und destilliert die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, das abdestillierte Chloroformgemisch wird dann wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteile geschüttelt. Diese Behandlung wird noch ein drittes Mal wiederholt. Die in dem Kolben zurückgebliebene klebrige, bräunliche Masse wird mit Hilfe einer Mischung von gleichen Teilen trockenen Chloroformes und absoluten Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das Ugandaaloin als einen schönen, gelben Körper, krystallisierend in doppeltbrechenden Prismen mit Pyramide.

¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Paris, 3. série, t. 23, pag. 793, 1900.

Das Ugandaaloin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak, ja sogar in Glyzerin. Unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die Ausbeute des Aloins bei diese Methode beträgt 5–6%. Es schmilzt glatt bei 138° – 139° zu einer durchsichtigen, gelblichen, glasartigen Masse. Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Es giebt nicht die Klunge'schen Reaktionen mit Kupfersulfat und Chlornatrium, auch nicht die mit Kupfersulfat und Cyanwasserstoff. Kupfersulfat erzeugt in einer wässerigen Lösung eine kanariengelbe Farbe. In conc. H_2SO_4 löst sich das Aloin mit hellgelber Farbe, fügt man ein Körnchen Kaliumbichromat hinzu, so geht die Farbe in eine dunkelgrüne über. Eine wässrige Lösung des Aloins wird durch Wasserstoffsperoxyd und sauerstoffübertragende Mittel, z. B. Platinmohr, rot gefärbt. Bemerkenswert ist auch, dass das Ugandaaloin sich in Salpetersäure in der Kälte mit gelber Farbe löst, erst beim Erhitzen färbt die Lösung sich rot. Fügt man zu einer Lösung von Ugandaaloin in Natronlauge ein Kryställchen Ammoniumpersulfat, so wird die Lösung orange, welche Farbe beim Stehen an der Luft immer intensiver wird. Säuert man dann die Lösung an und schüttelt mit Aether aus, so giebt der Aether Emodinreaktion mit Ammoniak. Eine wässrige Lösung des Ugandaaloins wird gelb mit Piperidin, mit Jodsäure erhitzt giebt sie eine orangegelbe Farbe. Die empfindlichste Aloinreaktion scheint aber die Schonteten'sche zu sein: „Sättigt man Aloinlösungen mit Borax, so zeigen sie nach 20–25 Minuten eine intensive grüne Fluorescenz.“ Diese Reaktion giebt das Nataloin nicht, dagegen tritt sie bei dem Ugandaaloin aufs prächtigste ein. Bei einer wässerigen Lösung von Ugandaaloin 1–270,000 ist die Fluorescenz auch nach längerem Stehen noch deutlich sichtbar.

Aus Alkohol krystallisiert das Ugandaaloin mit einem Mol. Krystallwasser.

Die Verbrennungsanalysen des bei 100° getrockneten Aloins gaben folgende Zahlen:

1. 0,1524 g gaben 0,335 g CO_2 und 0,0769 g H_2O
2. 0,1232 „ „ 0,2694 „ „ „ 0,0595 „ „
3. 0,1860 „ „ 0,4076 „ „ „ 0,0914 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	3.	Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$:
C =	59,95	59,64	59,77	59,78 %	60,00 %
H =	5,60	5,36	5,45	5,47 „	5,00 „

Die Molekulargewichtsbestimmung der Ugandaaloin wurde nach der Siedepunktmethode in dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen. Die Resultate sind folgende:

Lösungsmittel: Aceton. Siedepunkt 56° .
(Konstante Erhöhung für 100 g Aceton = 16,7.)

Versuch No.	Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht
I.	30,7642	0,0624	0,01	338,7
II.	30,7642	0,1884	0,025	408
III.	30,7642	0,2452	0,035	380,3
IV.	30,7642	0,3014	0,045	363

Molekulargewicht berechnet für die Formel $C_{16}H_{16}O_7 = 320$.

Benzoylierung des Ugandaaloin. Zu einer Lösung von 2 g Ugandaaloin in 10 cm³ Pyridin wurden nach und nach 3 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach 2—3 Stunden wird das Reaktionsgemisch in 100 cm³ Wasser gegossen und mit HClhaltigem Wasser gewaschen. Eine völlige Reinigung der klebrigen Masse war jedoch nicht zu erzielen. Sie wurde daher in Aether-Alkohol aufgelöst und die Lösung in HClhaltiges Wasser eingegossen. Dabei fiel das Produkt in Form gelber Flocken aus, welche durch Dekantieren völlig gereinigt werden konnten. Nach Absaugen und Trocknen bildete es ein hellgelbes Pulver, welches trotz vielfacher Versuche nicht in Krystallform gebracht werden konnte. Beim Erhitzen in einem trockenen Reagensglase zersetzte es sich unter Abspaltung von Benzoesäure. Der Körper schmilzt bei 107° — 108° zu einer hellgelben Flüssigkeit und löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1634 g Subst. gaben 0,4082 g CO_2 und 0,071 g H_2O
2. 0,1961 " " " 0,4897 " " " 0,083 " "

In Prozenten: Berechnet für $C_{16}H_{14}(C_6H_5CO)_3O_7$

1.	2.	
C = 68,13	68,10	68,18 %
H = 4,83	4,70	4,54 "

Das Ugandaaloin besitzt also mindestens 2 OH-Gruppen.

Die Bestimmung von Methoxyl in Ugandaaloin (nach Zeisel) gab das interessante Resultat, dass auch hier eine Methoxylgruppe vorhanden ist.

1. 0,2548 g Ugandaaloin gaben 0,193 g Jodsilber = 9,99 % Methoxyl
 2. 0,2418 " " " 0,1688 " " " = 9,20 " "
- Berechnet für $C_{15}H_{13}(CH_3O)_6 = 9,68$ % Methoxyl.

Man kann also dem Ugandaaloin die Formel geben: $C_{15}H_{11}(OH)_2(OCH_3)O_4$.

Behandlung mit Salzsäure. Eine Lösung von 5 g Ugandaaloin in 100 cm³ conc. Alkohol und 10 cm³ conc. HCl wurde 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkler, wird aber nicht rot. Beim Stehen in der Kälte schied sich viel unverändertes Aloin aus, auch ein schwarzes Pulver setzte sich auf dem Boden des Gefäßes ab. Wir haben diesen schwarzen Körper nicht näher untersucht, wahrscheinlich ist er verwandt mit dem von Tschirch und Pedersen aus Barbadosaloin erhaltenen Alonigrin. In der Flüssigkeit konnte Emodin nicht nachgewiesen werden. Auch vierundzwanzigstündiges Kochen des Reaktionsgemisches ergab kein anderes Resultat.

Das Ugandaaloin lieferte bei der Oxydation mit HNO₃: Chrysaminsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Brom wirkt auf das Ugandaaloin substituierend ein. Wenn man zu einer wässrigen Lösung des Aloins Bromwasser hinzufügt, so wird das Brom absorbiert (ohne die Lösung rot zu färben), und es entsteht durch Ueberschuss von Brom ein gelber Niederschlag von Bromaloin, welches am besten durch 60%igen Alkohol in krystallinischen Zustand gebracht werden kann.

Nach der von Tilden¹⁾ für Barbaloin angegebenen Methode erhält man auch ein Chlorderivat des Ugandaaloins. In einer Lösung des Aloins in konzentrierter HCl fügt man gepulvertes Kaliumchlorat nach und nach hinzu, die Lösung wird dadurch stark rot gefärbt, die Farbe geht aber bald in Orange über. Beim Stehen scheiden sich Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können und dann prachtvolle Krystalle liefern.

Nach diesen Untersuchungen und Reaktionen ist man bereits berechtigt anzunehmen, dass das Aloin von Ugandaaloë identisch ist mit dem Capaloin der Capaloe.

Vergleich von Ugandaaloin mit Capaloin.

Ein Beleg dafür, dass das Ugandaaloin mit dem Capaloin identisch ist lieferte die Untersuchung des Capaloins. Das Capaloin wurde dargestellt in derselben Weise wie das Ugandaaloin. 500 g Capaloë wurden mit 500 cm³ Methylalkohol 2–3 Tage maceriert, dann die filtrierte Lösung auf 50°–60° erhitzt und allmählich 2³/₄ Liter trockenes Chloroform hinzugefügt. Die Mischung wurde kräftig durchgeschüttelt und 24 Stunden in einem Scheidetrichter sich selbst über-

¹⁾ Chem. Soc. 1872, S. 204.

lassen. Sie hatte sich alsdann in 2 Schichten getrennt, eine obere dunklere Schicht und eine untere von hellerer Farbe. Die untere Schicht wurde abgelassen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestilliert, das abdestillierte Chloroformgemisch wurde dann wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteile geschüttelt. Diese Behandlung wurde ein drittes Mal wiederholt. Die in dem Kolben zurückgebliebene klebrige Masse wurde mit Hilfe einer Mischung von gleichen Teilen trockenen Chloroforms und absoluten Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einigen Tagen erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das Capaloin als einen schönen, gelben Körper, in langen Nadeln krystallisierend.

Das Capaloin zeichnet sich, wenn rein, durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus, was um so überraschender ist, als die Capalöe gewöhnlich für ganz amorph gehalten wurde. Es liegen allerdings schon einige frühere Angaben über krystallisiertes Capaloin vor, so von Treumann, Tschirch, Stoeder und Léger, aber erst durch Anwendung der Légerschen Chloroformmethode ist die Darstellung reinen Capaloins so leicht geworden, dass sie sogar als Uebungsaufgabe für Studierende im pharmazeutischen Laboratorium benutzt werden kann. Capaloin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak. Unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Es schmilzt glatt bei 138° — 139° . Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Es giebt weder die Klunge'sche Halogenidreaktion, noch die Klunge'sche Cyanreaktion. Auch sonst giebt das Capaloin dieselben Reaktionen wie das Ugandaaloin, besonders schön die Schonteten'sche Reaktion bereits in einer Lösung 1 auf 200000.

Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,177 g Capaloin gaben 0,3869 g CO_2 und 0,090 g H_2O
2. 0,1959 „ „ „ 0,4292 „ „ „ 0,0968 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$:
C =	59,62	59,84	59,73	60,00 %
H =	5,64	5,49	5,56	5,00 „

Zum Vergleiche geben wir eine Uebersicht über die früheren Analysen des Capaloins. Treumann¹⁾ fand als Mittel für zwei Analysen 59,422% C und 6,127% H. Stoeders²⁾ Analysen gaben

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1880.

²⁾ Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 33—36. Febr. Amsterdam.

57,6 und 57,8% C und 5,4 und 5,3% H. Léger¹⁾ fand 60,15 und 59,86% C; 5,42 und 5,72% H.

Wir glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, dass nur Léger ein reines Capaloin in Händen hatte.

Von Interesse schien es zu sein zu ermitteln, ob in dem Capaloin Methoxylgruppen vorhanden seien. Die Analysen wurden nach Zeisel ausgeführt und lieferten das Resultat, dass auch hier, wie beim Nataloin und Ugandaaloin, eine Methoxylgruppe vorhanden ist.

0,2528 g Capaloin gaben 0,182 g Jodsilber = 9,5% Methoxyl. Berechnet für $C_{16}H_{18}(CH_3O)_2 = 9,68\%$ Methoxyl.

Das Harz der Ugandaaloë.

Das aus der Acetonlösung der Ugandaaloë durch Aether ausgefällte Harz wurde für die Harzuntersuchungen verwendet. Das Reinharz wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie bei der Natalaloë angegeben. Das bei der Verseifung mit Kalikarbonatlösung unter Durchleiten von Wasserdampf erhaltene Aloresinotannol gab im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Zahlen:

1. 0,2224 g Substanz gaben 0,5198 g CO_2 und 0,1094 g H_2O
2. 0,1946 „ „ „ 0,4576 „ „ „ 0,0968 „ „

In Prozenten:

	1.	2.	Mittel.	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_8$:
C =	63,74	64,13	63,93	64,07%
H =	5,46	5,52	5,49	5,30%

Eine alkoholische Lösung des Ugandaaloresinotannols gab mit Eisenchloridlösung einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen braungelben und mit Bleiacetat einen braunen Niederschlag. In derselben Lösung gab konzentrierte alkoholische Kalihydratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz von Wasser wieder löste. Nach diesen Reaktionen darf man wohl annehmen, dass das Ugandaaloresinotannol mit dem Resinotannol der Natalaloë identisch oder nahe verwandt ist, auch dieselbe Formel kann man nach den Analysen für diese beiden Resinotannole aufstellen, nämlich die Formel $C_{22}H_{22}O_8$.

Die mit Schwefelsäure gefällte Verseifungsflüssigkeit gab nach Abfiltrieren des Harzalkohols an Aether einen Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Kochen mit Tierkohle in seidenglänzenden langen Nadeln erhalten wurde. Mit Eisenchlorid giebt der Körper eine dunkel goldbraune Färbung.

¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Paris 3. Série, t. 23, pag. 794, 1900.

Die Analyse stimmte auf Paracumarsäure, sie ergab:

0,310 g Substanz gaben 0,7478 g CO₂ und 0,1404 g H₂O = 65,79 % C und 5,03 % H.

Berechnet für C₉H₄OHCHCHCOOH = 65,85 % C und 4,88 % H.

Man kann demnach das Harz der Ugandaaloë als einen Paracumarsäureester des Ugandaaloresinotannols auffassen.

Emodin aus Ugandaaloë.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Ugandaaloë mit Aether, so nimmt der Aether einen Körper auf, welcher sich in Ammoniak mit kirschroter Farbe löst. Auf diese Weise lässt sich aber der Körper nur in sehr geringen Quantitäten gewinnen, bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man die wässrige, saure Fällungsflüssigkeit von der Reinharzdarstellung eindampft und mit Aether ausschüttelt.

Bei dieser Eindampfung bekommt man kein Aloinrot wie bei gleicher Behandlung der Nataloë. Nach Abdestillieren des Aethers wird ein gelber Rückstand erhalten, welcher aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisiert.

Bei einem Versuche Aloin darzustellen, haben wir diesen Körper in ganz beträchtlichen Mengen bekommen. 1 kg Ugandaaloë wurde in 1 kg Aceton gelöst, das Harz mit Aether ausgefällt, die vom Harz abfiltrierte Lösung bis auf ca. 1 kg abdestilliert und dieselbe zur Krystallisation gesetzt. Das Gefäß war mit einem Glasstöpsel versehen, und der Luftzutritt nur durch eine kleine Oeffnung ermöglicht, so dass die Lösung nicht der freien Verdampfung ausgesetzt war. Nach mehreren Monaten (über den Sommer) hatte der Boden des Gefäßes sich mit einer ziemlich dicken Schicht von gelbbraunen Krystallblättchen bedeckt, welche sich leicht von der Mutterlauge durch Absaugen trennen liessen. Durch Schütteln mit Aether oder Chloroform konnten neue Mengen desselben Körpers aus der abgesaugten Lauge gewonnen werden. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen, langen, gelborange gefärbten Nadeln und schmilzt scharf bei 224° zu einer blutroten Flüssigkeit.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Körpers ergaben:

1. 0,1552 g Substanz gaben 0,3779 g CO₂ und 0,0534 g H₂O
2. 0,1862 " " " 0,4538 " " " 0,0634 " "

In Prozenten:

1.	2.
C = 66,40	66,47
H = 3,82	3,77

Berechnet für C₁₅H₁₀O₅:
 66,67 %
 3,70 %

Der Körper war also ein Emodin.

Erhitzt man eine Spur dieses Körpers mit konzentrierter H_2SO_4 , bis letztere anfängt abzurauen, bringt von der Flüssigkeit einen Tropfen in ein Reagenzglas mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett. Genau dieselbe Reaktion giebt auch das Emodin aus Barbadosaloë, so dass wir also berechtigt sind anzunehmen, dass auch in der Ugandaaloë Aloëmodin vorkommt. Dass so viel Emodin sich gebildet hatte, und dass kein Aloin sich aus der Lösung gewinnen liess, berechtigt wohl zu der Annahme, dass das Aloin bei dem langen Stehen in Emodin übergeführt wurde.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität
Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

43. Experimental-Untersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen.

Von A. Tschirch und E. Faber.

(Eingegangen den 20. III. 1901.)

Da die Frage nach der Entstehung des Harzflusses bei den Coniferen unserer Wälder noch ungelöst ist, so haben wir es im Folgenden unternommen der Lösung derselben näher zu treten.

H. Mayr¹⁾ publizierte eine sehr eingehende Arbeit über die Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Da er aber nur die normalen Verhältnisse berücksichtigt, so kam diese Arbeit für uns nur insofern in Betracht, als wir auch die normalen Verhältnisse zum Vergleich heranzogen. In einer weiteren Arbeit²⁾ bespricht derselbe Autor das Vorkommen von abnormen Harzbehältern bei den Coniferen.

„Abnorm kann“ — sagt er — „sowohl die Zahl der Harzgänge als das Auftreten von Harzgängen überhaupt sein. Eine abnorme Zahl von Harzgängen findet sich bei allen Harzgänge führenden Nadelhölzern in gewissen Jahren. Während z. B. ein Jahrring sehr arm daran ist, führt ein anderer wiederum dieselben in überreicher Zahl. Ja es giebt Querschnitte in denen bei einem Jahrringe die Harzgänge so enge aneinander liegen, dass nur

¹⁾ H. Mayr, Entstehung und Verteilung der Sekretionsorgane der Fichte und Lärche. Bot. Zentralblatt Bd. XX, 1884.

²⁾ H. Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, Berlin 1894, S. 38.