

Über *Pinus sylvestris*.

Von A. Kawalier.

Die Bäume, welche gefällt wurden, um das Material zur vorliegenden Untersuchung zu geben, waren 60 bis 80 Jahre alt. Die Nadeln, die Rinde, Borke und das Holz wurden mechanisch von einander getrennt und jeder Theil für sich in Arbeit genommen.

A. Die Nadeln.

Die zerschnittenen Nadeln wurden mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, das weingeistige Decoct im Wasserbade der Destillation unterworfen und der Rückstand mit Wasser vermischt. Man erhält auf diese Art eine wässrige, etwas trübe Flüssigkeit und eine dunkelgrüne, klebrige, vogelleimartige Harzmasse. Mit dem Weingeist geht bei der Destillation der grösste Theil des flüchtigen Öles der Nadeln über, nur ein kleiner Theil bleibt bei dem Harze zurück, das seinen Geruch diesem zurückgebliebenen Antheil des ätherischen Öles verdankt. Ich lasse hier die Resultate folgen, welche sich bei der Untersuchung des Harzes ergeben haben und komme später auf die wässrige Flüssigkeit wieder zurück.

Das in Alkohol und Äther lösliche Harz wurde in 40gradigem Weingeist gelöst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen. Er wurde hierauf mit Weingeist zu einem gleichmässigen, dünnen Brei zerrieben und dieser mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die Flüssigkeit wird mit dem Schwefelblei erhitzt und siedend vom Schwefelblei abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten eine gelblichweisse, flockige Substanz aus. Diese wurde abermals in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und die beim Erkalten sich abscheidende Masse durch wiederholtes Lösen in heissem Weingeist vollkommen gereinigt. Dieser Körper ist im reinen Zustande weiss, zeigt sich unter dem Mikroskope als ein Aggregat von Krystallen, ist leicht zerreiblich, bei 100° C. vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die vom Bienenwaxse im Äussern nicht zu unterscheiden ist.

Die Analyse dieser Substanz, die ich Ceropinsäure nennen will, gab folgendes Resultat:

0·2423 bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrockneter Substanz gaben 0·660 Kohlensäure und 0·2655 Wasser.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------|
| 72 Äq. Kohlenstoff = 432 — | 74·4 — | 74·24 |
| 68 „ Wasserstoff = 68 — | 11·7 — | 12·17 |
| 10 „ Sauerstoff = 80 — | 13·9 — | 13·59 |
| | 580 — | 100·0 — |
| | 100·00 | 100·00 |

Ein Barytsalz der Ceropinsäure wurde in der Weise dargestellt, dass eine weingeistige Lösung derselben heiss mit essigsäurem Baryt versetzt wurde. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit wasserhaltigem, kaltem Alkohol gewaschen und im Vacuo getrocknet.

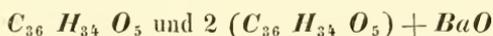
0·2429 Salz gaben 0·5836 Kohlensäure und 0·2260 Wasser.

0·1345 „ „ 0·235 schwefelsauren Baryt.

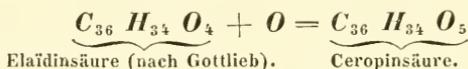
Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------------|------------|-----------|
| 72 Äq. Kohlenstoff = 432·000 — | 65·80 — | 65·50 |
| 68 „ Wasserstoff = 68·000 — | 10·36 — | 10·33 |
| 10 „ Sauerstoff = 80·000 — | 12·19 — | 12·65 |
| 1 „ Baryumoxyd = 76·533 — | 11·65 — | 11·52 |
| | 656·533 — | 100·00 — |
| | 100·00 | 100·00 |

Die Zusammensetzung der Ceropinsäure und ihres Barytsalzes wird daher durch die Formeln



ausgedrückt. Diese Säure unterscheidet sich hiermit in ihrer Zusammensetzung von der Elaïdinsäure oder Ölsäure durch einen Mehrgehalt von 1 Äq. Sauerstoff



Die weingeistige Flüssigkeit, welche von dem unreinen ceropinsäuren Bleioxyd abfiltrirt worden war, wurde mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleies behandelt und vom gefällten Schwefelblei abfiltrirt. Dieses nimmt das Chlorophyll in sich auf, so dass die

Lösung jetzt gelb erscheint. Wird der Alkohol durch Destillation entfernt, so scheidet sich ein halbflüssiges Harz aus. Dieses wurde mit Kalilauge und viel Wasser geschüttelt, wobei es sich zu einer klaren, braunen Flüssigkeit löst. Diese wurde mit wässriger Chlorcalciumlösung vermischt, wodurch ein körniger, hellgelber Niederschlag fällt, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Die ablaufende Flüssigkeit und die Waschwasser wurden zusammengemischt und mit Salzsäure in geringerem Überschusse vermischt. Es entsteht ein schwachgelb gefärbter Niederschlag in voluminösen Flocken. Durch Abfiltriren, Lösen in verdünnter Kalilösung, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle, und Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure erhält man diesen Körper rein, von weisser Farbe. Er hat in seinem Äussern viele Ähnlichkeit mit der Chinovasäure oder dem Chinovabitter.

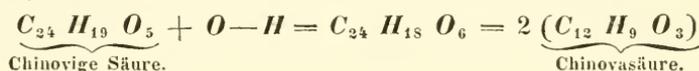
Die Analyse der im Vacuo getrockneten Substanz, die ich mit dem Namen „chinovige Säure“ bezeichnen will, gab folgendes Resultat:

0·1630 Substanz gaben 0·4220 Kohlensäure und 0·1392 Wasser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, der folgenden Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------|
| 24 Äq. Kohlenstoff = 144 — | 70·93 — | 70·55 |
| 19 „ Wasserstoff = 19 — | 9·36 — | 9·48 |
| 5 „ Sauerstoff = 40 — | 19·71 — | 19·97 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 203 — | 100·00 — |
| | | 100·00 |

Es wurde durch Lösen der chinovigen Säure in Kalkwasser und Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz der Säure dargestellt und dieses im luftleeren Raume getrocknet, wobei das weisse Salz einen Stich ins Graue bekam. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen, weniger heftig als oxalsaures Silberoxyd. Es enthielt 74·11 pCt. Silberoxyd. Die Formel $C_{24}H_{19}O_5 + 5AgO$ verlangt 74·2 pCt. Silberoxyd. Mangel an Material hinderte mich an einer weiteren Untersuchung. In mehreren grossen Bäumen sind kaum zwei Gramme dieser Säure enthalten. Die Beziehung der Chinovasäure zur chinovigen Säure geht aus folgendem Schema hervor:

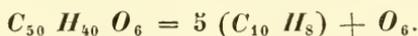


Der durch Chlorealcium aus der alkalischen Harzlösung gefällte Niederschlag, von dem die alkalische Lösung der chinovigen Säure abfiltrirt war, löst sich grossentheils in Äther auf. Von der filtrirten ätherischen Lösung wurde der Äther durch Destillation abgeschieden, der Rückstand mit 40gradigem Weingeiste geschüttelt, wobei viel Kalk, mit wenig Harz verbunden, zurückbleibt. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wobei ein weiches Harz von bräunlichgelber Farbe zurückbleibt, während der Kalk sich als Chlorealcium löst. Das Harz wurde mit Wasser wohl ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet, bei welcher Temperatur es die Consistenz des Ricinusöles besitzt. Erkalte, ist es salbenartig, von bräunlicher Farbe.

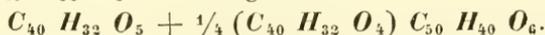
0·2115 Harz gaben 0·6007 Kohlensäure und 0·2022 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, geben diese Zahlen folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------------|
| 50 Äq. Kohlenstoff = 300 — | 77·30 — | 77·44 |
| 40 „ Wasserstoff = 40 — | 10·30 — | 10·63 |
| 6 „ Sauerstoff = 48 — | 12·38 — | 11·93 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 388 — | 100·00 — 100·00 |



Wahrscheinlich ist dieses Harz ein Gemenge von zwei Harzen, wovon das Eine nach der Formel $C_{40} H_{32} O_5$, das Andere nach der Formel $C_{40} H_{32} O_4$ zusammengesetzt ist.



Wird dieses Harz mit soviel Kalkhydrat vermischt, dass die Masse pulverig erscheint und in einer Retorte der Destillation unterworfen, so erhält man ein ätherisches Öl, das in zwei Portionen aufgefangen wurde. Jede wurde für sich mit Wasser rectificirt, dann über geschmolzenen Stücken von Chlorealcium getrocknet. Das abgessene, für sich destillirte Öl der ersten Portion ist mit I. das andere mit II. bezeichnet.

I. 0·1910 Öl gaben 0·5950 Kohlensäure und 0·200 Wasser.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet folgenden Zahlen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------------|
| 30 Äq. Kohlenstoff = 180 — | 84·90 — | 84·92 |
| 24 „ Wasserstoff = 24 — | 11·32 — | 11·62 |
| 1 „ Sauerstoff = 8 — | 3·78 — | 3·46 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 212 — | 100·00 — 100·00 |

II. 0·216 Öl gaben 0·6805 Kohlensäure und 0·2224 Wasser.
Oder in 100 Theilen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|----------------|-----------|
| 50 Äq. Kohlenstoff = 300 — | 86·20 — | 85·92 |
| 40 „ Wasserstoff = 40 — | 11·49 — | 11·43 |
| 1 „ Sauerstoff = 8 — | 2·31 — | 2·65 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 348 — 100·00 — | 100·00 |

Wir haben hier offenbar Gemenge von einem sauerstofffreien Öle mit einem sauerstoffhaltigen vor uns. Durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure werden die sauerstoffhaltigen Öle zerstört, das sauerstofffreie aber in reinem Zustande erhalten.

0·124 eines zwei Mal über Phosphorsäure destillirten Öles gaben 0·4010 Kohlensäure und 0·133 Wasser, oder in 100 Theilen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------------------|---------------|-----------|
| 10 Äq. Kohlenstoff = 60 — | 88·24 — | 88·14 |
| 8 „ Wasserstoff = 8 — | 11·76 — | 11·85 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 68 — 100·00 — | 99·99 |

Dasselbe Harz, statt mit Kalk der trockenen Destillation unterworfen zu werden, wurde im geschmolzenen Zustande auf Natronkalk getropft, der in einer im Ölbad befindlichen Retorte auf 220° C. erhitzt war. Das dickflüssige, fast farblose Destillat, welches bei dieser Operation übergeht, wurde über geschmolzenem Chlorecalcium entwässert.

0·160 des Öles gaben 0·480 Kohlensäure und 0·1703 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------------------|----------------|-----------|
| 100 Äq. Kohlenstoff = 600 — | 81·10 — | 81·23 |
| 84 „ Wasserstoff = 84 — | 11·35 — | 11·73 |
| 7 „ Sauerstoff = 56 — | 7·55 — | 7·00 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 740 — 100·00 — | 100·00 |

Offenbar ist dieses Öl im reinen Zustande ebenfalls nach der Formel $C_{10} H_8$ zusammengesetzt. Es lässt sich betrachten als ein Gemenge von $3 \cdot (C_{10} H_8) + 3 (C_{10} H_8 O) + 4 (C_{10} H_8, HO)$.

Der Rückstand der Destillation wurde in Wasser geworfen und die entstandene Lösung von dem unlöslichen Theile getrennt und mit Salzsäure versetzt. Das hierdurch gefällte Harz wurde in verdünnter Kalilösung aufgelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt, davon

abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Es ist in Alkohol eben so leicht löslich wie in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, es erweicht bei 100° C., zerrieben stellt es ein aschgraues Pulver dar. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen.

0·2535 Harz gaben 0·6756 Kohlensäure und 0·2245 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------------|
| 50 Äq. Kohlenstoff = 300 — | 72·82 — | 72·62 |
| 40 „ Wasserstoff = 40 — | 9·71 — | 9·82 |
| 9 „ Sauerstoff = 72 — | 17·47 — | 17·56 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 412 — | 100·00 — 100·00 |

Der im Wasser ungelöst gebliebene Theil des Retorteninhaltes wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch der Kalk und Spuren von Natron entfernt werden und ein Harz ausgeschieden wird, das leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol, beinahe gar nicht in alkalihaltigem Wasser löslich ist. Die braune, ätherische Lösung wurde mit Thierkohle behandelt, die Lösung nach 24 Stunden abfiltrirt und der Äther verdampft. Es bleibt ein hellgelbes, sprödes, bei 100° C. erweichendes Harz zurück, das, im Vacuo getrocknet, zur Analyse verwendet wurde.

0·3123 Harz gaben 0·9060 Kohlensäure und 0·3066 Wasser, oder in 100 Theilen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------------------|------------|-----------------|
| 10 Äq. Kohlenstoff = 60 — | 78·95 — | 79·09 |
| 8 „ Wasserstoff = 8 — | 10·52 — | 10·90 |
| 1 „ Sauerstoff = 8 — | 10·53 — | 10·01 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 76 — | 100·00 — 100·00 |

Das ursprüngliche Harz zerfällt also in Harze, die mehr Sauerstoff enthalten und ätherische Öle, die zum Theil sauerstofffrei sind.

Zwei Äquivalente des ursprünglichen Harzes = $C_{100} H_{80} O_{12}$
 könnten zerfallen in 1 Äquivalent des Harzes . . . = $C_{50} H_{40} O_9$
 in drei Äquivalente = $C_{10} H_8 O_1$, theils Öl, theils Harz = $C_{30} H_{24} O_3$
 in 1 Äquivalent eines ätherischen Öles = $C_{20} H_{16}$

$C_{100} H_{80} O_{12}$

Die harzige Masse der Nadeln von *Pinus sylvestris* besteht demnach aus einem Gemenge eines Harzes mit wenig Öl und chinoviger Säure und etwas mehr von Ceropiansäure.

Wie Eingangs erwähnt wurde, setzt sich diese klebende Harzmasse aus einer etwas trüben, wässerigen Flüssigkeit ab, auf deren Bestandtheile ich hier zurückkomme. Wird diese Lösung mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so lässt sie sich klar filtriren, was ohne diesen Zusatz nicht ausführbar ist. Die filtrirte Flüssigkeit, mit Bleizuckerlösung vermischt, gibt einen Niederschlag, der abfiltrirt wird. In der abgelaufenen Flüssigkeit gibt dreibasisch-essigsäures Bleioxyd von neuem eine Fällung, die ebenfalls auf einem Filter gesammelt wird. Die Fällung mit basisch-essigsäurem Bleioxyde wird bei Siedhitze vorgenommen, der Niederschlag erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit aufs Filter gebracht. Die abtropfende Flüssigkeit wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoff von Blei befreit, vom Zutritt der Luft geschützt, in einen Strom von Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand von Extractconsistenz wird mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Äther ausgezogen. Durch etwas basisch-essigsäures Bleioxyd kann man noch eine kleine Menge der Substanzen ausfällen, welche in grösserer Menge in den oben erwähnten Bleisalzen enthalten sind, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandeln, vom Schwefelblei abfiltriren und verdunsten. Das Lösen des Rückstandes, der nach dem Abdestilliren des Äthers und Alkohols bleibt, in neuen Mengen von wasserfreiem Alkohol, der mit Äther vermischt ist, wird so oft wiederholt, bis dabei keine Spur ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdunsten der gereinigten Lösung bleibt ein lichtgelbbraunes, in Alkohol, einem Gemische von Alkohol und Äther und Wasser lösliches, in reinem Äther unlösliches, amorphes, intensivbitteres, zu einem gelblichen Pulver zerreibbares Product zurück.

Die wässerige Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, gibt augenblicklich denselben Geruch, den unter diesen Umständen das Ericolin entwickelt, es scheidet sich dabei ätherisches Öl aus, das sich äusserst leicht verharzt. Ich will diesen Bitterstoff Pinipicrin nennen. Im luftleeren Raume getrocknet gab es bei der Analyse folgende Zahlen.

0·4010 Substanz gaben 0·8138 Kohlensäure und 0·275 Wasser, oder in 100 Theilen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------|--------|------------|-----------|
| 44 Äq. Kohlenstoff | = 264— | 55·46— | 55·61 |
| 36 „ Wasserstoff | = 36— | 7·56— | 7·60 |
| 22 „ Sauerstoff | = 176— | 36·98— | 36·79 |
| | <hr/> | 476— | 100·00— |
| | | 100·00— | 100·00 |

Die mit Alkohol erschöpften Nadeln enthalten noch etwas Pinipierin, sie wurden mit Wasser ausgekocht, und das Decoct mit neutralem und basischem, essigsaurem Bleioxyd ausgefällt u. s. w., ganz wie oben angegeben wurde.

0·4306 aus dem wässerigen Decoete erhaltenes Pinipierin gaben 0·8682 Kohlensäure und 0·287 Wasser.

0·1925 Substanz hinterliess 0·0011 Asche.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------|--------|------------|-----------|
| 44 Äq. Kohlenstoff | = 264— | 55·46— | 55·29 |
| 36 „ Wasserstoff | = 36— | 7·56— | 7·42 |
| 22 „ Sauerstoff | = 176— | 36·98— | 37·29 |
| | <hr/> | 476— | 100·00— |
| | | 100·00— | 100·00 |

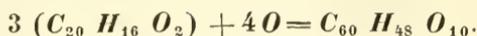
Das im Vacuo getrocknete Pinipierin wird bei 55° C. weich, bei 80° C. dickflüssig, bei 100° C. vollkommen flüssig und durchsichtig, nach dem Erkalten erstarrt es zu einer bräunlichgelben, spröden, leicht pulverisirbaren Masse. Das Pulver ist lebhaft gelb gefärbt, es zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an. Auf einem Platinblech erhitzt, bläht sich dieser Körper stark auf, und hinterlässt beim Verbrennen eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle.

Eine hinreichende Menge von Pinipierin wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Sandbade erwärmt. Es destillirt mit dem Wasser ein flüchtiges Öl über. Dieses absorbt sehr rasch Sauerstoff aus der Luft. Es wurde dadurch beim Stehen über geschmolzenen Chlorecalciumstücken in einer halbgefüllten Glasröhre dunkelbraun gefärbt, obwohl es frisch dargestellt kaum gelblich gefärbt ist.

0·090 Öl gaben 0·2432 Kohlensäure und 0·0784 Wasser, oder in 100 Theilen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------|--------|------------|-----------|
| 60 Äq. Kohlenstoff | = 360— | 73·77— | 73·66 |
| 48 „ Wasserstoff | = 48— | 9·84— | 9·66 |
| 10 „ Sauerstoff | = 80— | 16·39— | 16·68 |
| | <hr/> | 488— | 100·00— |
| | | 100·00— | 100·00 |

Das ursprüngliche Öl $C_{20} H_{16} O_2$ hat daher Sauerstoff in grosser Menge aufgenommen

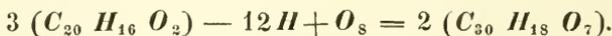


Die in dem Destillirgefässe zurückbleibende, schwefelsaure Flüssigkeit wurde abfiltrirt um das Harz abzuschneiden, welches sich bei dieser Operation gebildet hat. Das Harz wurde in Weingeist gelöst, der Weingeist durch Verdunsten grösstentheils entfernt, Wasser zugesetzt und die beim weiteren Abdampfen gebildete Harzhaut abgenommen. Das so gewonnene Harz ist dunkelschwarzbraun, spröde, gibt ein rothbraunes Pulver, das bei $100^\circ C.$ klebend wird.

0·2214 bei $100^\circ C.$ getrocknetes Harz gaben 0·573 Kohlensäure und 0·143 Wasser, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entsprechend.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------|
| 30 Äq. Kohlenstoff = 180 — | 70·86 — | 70·45 |
| 18 „ Wasserstoff = 18 — | 7·09 — | 7·11 |
| 7 „ Sauerstoff = 56 — | 22·05 — | 22·44 |
| | 254 — | 100·00 — |
| | 100·00 — | 100·00 |

Es ist durch Oxydation aus dem Öle $C_{20} H_{16} O_2$ entstanden.



Die Formel lässt sich demgemäss schreiben $3 (C_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ O_2 \end{smallmatrix} \right\}) + O$.

Die vom Harz befreite, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde mit kohlenurem Bleioxyd behandelt, die Flüssigkeit vom entstandenen schwefelsauren und überschüssigen kohlenurem Bleioxyd abfiltrirt und Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff hinweggeschafft. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten im Wasserbade zurückbleibt, schmeckt süß und gibt alle Reactionen des Zuckers. Er wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Der Zucker krystallisirte nicht, wahrscheinlich in Folge einer Verunreinigung die auf die gegebene Art nicht zu entfernen war. Bei $100^\circ C.$ ist er weich und wird beim Erkalten wieder fest und spröde und lässt sich leicht zu einem gelblichen Pulver zerreiben.

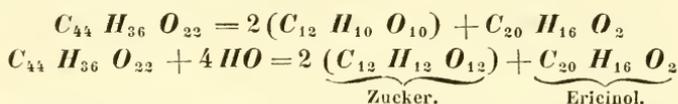
0·2920 Zucker gaben 0·4105 Kohlensäure und 0·1710 Wasser.
0·1835 liessen 0·0038 unbrennlichen Rückstand.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|--------------|-----------|
| 12 Äq. Kohlenstoff = | 72 — 40·00 | 39·06 |
| 12 „ Wasserstoff = | 12 — 6·67 | 6·62 |
| 12 „ Sauerstoff = | 96 — 53·33 | 54·32 |
| | 180 — 100·00 | 100·00 |

Diese Analyse stimmt im Kohlenstoffe nicht gut mit dem berechneten Kohlegehalt, sie ist jedoch hinreichend zu beweisen, dass dieser Körper, der alle Reactionen des Zuckers gab, wirklich Zucker sei.

Die Zusammensetzung des Pinipicin muss demnach in folgender Weise ausgedrückt werden:



Ich habe eben erwähnt, dass bei der Darstellung des Pinipicin bei seiner Lösung in Alkohol und Äther ein Rückstand bleibt, der sich in dieser Flüssigkeit nicht löst. Dieser Rückstand wurde mit Alkohol, der wenig Wasser enthielt, behandelt und die gelbe Lösung von dem unlöslichen Theile durch ein Filtrum getrennt. Der Alkohol wurde verdunstet, aus dem Rückstande schieden sich Krystalle von süßem Geschmache in Menge ab, die mit einem Gemische von Alkohol und Äther gewaschen wurden. Bei 100° C. getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgendes Resultat.

0·4080 Substanz gaben 0·6215 Kohlensäure und 0·244 Wasser.
0·1565 Zucker liessen 0·003 Asche.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|--------------|-----------|
| 12 Äq. Kohlenstoff = | 72 — 42·10 | 42·30 |
| 11 „ Wasserstoff = | 11 — 6·43 | 6·73 |
| 11 „ Sauerstoff = | 88 — 51·47 | 50·97 |
| | 171 — 100·00 | 100·00 |

Von dieser Zuckerart enthalten die Nadeln eine grosse Menge.

Die kleine Menge von Substanz, welche bei dem Auflösen des Zuckers in starkem Alkohol ungelöst blieb, scheint unreine Citronensäure zu sein, gebunden an verschiedene Erden. Die Menge ist so gering, dass bei der Bearbeitung grosser Massen von Nadeln nur einige Gramme erhalten wurden, was natürlich jede genauere Unter-

suchung unmöglich machte. Die Substanz, in Wasser gelöst, gibt mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag, der mit Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ist sauer, und lässt im Vacuo verdunstet, einen amorphen, in Wasser und Weingeist löslichen Rückstand, ohne Reaction auf Eisenoxydsalze. Zwei solche zu verschiedenen Malen dargestellte Bleisalze gaben bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0·5430 Salz gaben im Vacuo getrocknet 0·2340 Kohlensäure und 0·0690 Wasser.

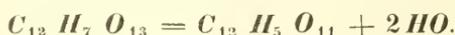
0·1820 Salz gaben 0·1275 Bleioxyd.

II. 0·4765 Salz gaben 0·1925 Kohlensäure und 0·0495 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

0·1410 Salz gaben 0·1030 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung nach Abzug des Bleioxydes:

| | Berechnet. | | Gefunden. | |
|----------------------|--------------|--------|-----------|-------|
| | | | I. | II. |
| 12 Äq. Kohlenstoff = | 72— | 39·34— | 39·19— | 40·83 |
| 7 „ Wasserstoff = | 7— | 3·82— | 4·64— | 4·26 |
| 13 „ Sauerstoff = | 104— | 56·84— | 56·17— | 54·91 |
| | <hr/> | | | |
| | 183 — 100·00 | | | |



Das Vorkommen einer Spur Citronsäure oder einer gleich zusammengesetzten Säure wird dadurch wahrscheinlich.

Es ist zu Anfang dieser Abhandlung erwähnt worden, dass das weingeistige Decoct der Nadeln nach Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von Wasser ein klebriges Harz absetzt und eine wässrige Flüssigkeit gibt, welche mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag gibt, worauf in der ablaufenden Flüssigkeit durch basisch-essigsäures Bleioxyd von neuem ein Niederschlag hervorgebracht wird. Der Niederschlag den die Bleizuckerlösung hervorbringt, wurde mit Essigsäure, die mit dem 8fachen Volum Wasser verdünnt war, übergossen, nachdem er mit Wasser ausgewaschen war. In der verdünnten Essigsäure löst sich der grösste Theil des Niederschlages auf, die gelbe Lösung wird von dem Ungelösten abfiltrirt, das Destillat mit dreibasisch-essigsäurem Bleioxyde gefällt. Der hierbei gebildete gelbe

Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und zur Analyse verwendet.

0·7620 Salz gaben 0·7330 Kohlensäure und 0·1585 Wasser.

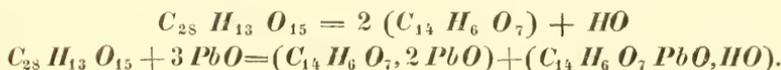
0·2250 Salz gaben 0·120 Bleioyd.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-------------------|
| 28 Äq. Kohlenstoff = 168·0 | — 26·43 — | 26·11 |
| 13 „ Wasserstoff = 13·0 | — 2·05 — | 2·08 |
| 15 „ Sauerstoff = 120·0 | — 18·86 — | 18·48 |
| 3 „ Bleioxyd = 335·214 | — 52·66 — | 53·33 |
| | <hr/> | |
| | 636·214 | — 100·00 — 100·00 |

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der organischen Substanz wie folgt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------|------------|-------------------|
| 28 Äq. Kohlenstoff = 168 | — 55·81 — | 55·94 |
| 13 „ Wasserstoff = 13 | — 4·32 — | 4·45 |
| 15 „ Sauerstoff = 120 | — 39·87 — | 39·61 |
| | <hr/> | |
| | 301 | — 100·00 — 100·00 |

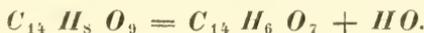


Aus einer Portion Nadeln wurde auf die eben beschriebene Weise ein Bleisalz dargestellt, dieses in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand stellt zerrieben ein graues ins Bräunliche ziehendes Pulver dar, welches bei 100° C. getrocknet, folgende Zahlen bei der Analyse gab:

0·4850 Säure gaben 0·8965 Kohlensäure und 0·2140 Wasser. Die Säure liess 1·620 % Asche.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-------------------------|------------|-------------------|
| 14 Äq. Kohlenstoff = 84 | — 51·22 — | 51·24 |
| 8 „ Wasserstoff = 8 | — 4·87 — | 4·98 |
| 9 „ Sauerstoff = 72 | — 43·91 — | 43·78 |
| | <hr/> | |
| | 164 | — 100·00 — 100·00 |



Diese Säure bezeichne ich mit dem Namen *Oxypinotannsäure*. Sie ist geruchlos, schmeckt stark zusammenziehend, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erhitzen auf Platinblech brennt sie unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; Bleizuckerlösung bringt in der wässrigen Lösung einen citrongelben, ins Grüne spielenden Niederschlag hervor; dreibasisch-essigsäures Bleioxyd gibt eine isabellfarbige Fällung. Schwefelsäures Kupferoxyd gibt auf Zusatz von etwas Ammoniak einen dunkel-grünbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslich ist, salpetersäures Silberoxyd gibt keinen Niederschlag, wird etwas Ammoniak zugesetzt, so entsteht eine braunrothe Färbung und beim Erwärmen scheidet sich metallisches Silber aus. Barytwasser bringt eine gelbe Färbung hervor, durch Erhitzen der Flüssigkeit entsteht ein flockiger, rothbrauner Niederschlag. Brechweinsteinlösung gibt keinen Niederschlag. Mit Ammoniak versetzt, wird die wässrige Lösung der Säure intensiv gelb, an der Luft nimmt die Flüssigkeit rasch Sauerstoff auf und färbt sich dunkelbraun. Die Säure fällt nicht den Leim. Mit Salzsäure gekocht, erhält die Flüssigkeit einen Stich ins Carminrothe und wird trüb. Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird die Säurelösung ebenfalls roth, auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken aus.

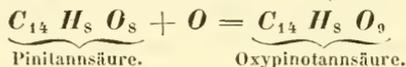
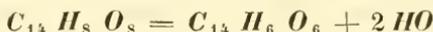
In der Flüssigkeit, welche von dem oxypinotannsauren Bleioxyd abfiltrirt wurde, entsteht durch basisch-essigsäures Bleioxyd, wie oben erwähnt wurde, von neuem ein Niederschlag. Die darin enthaltene Säure enthält weniger Sauerstoff als die Oxypinotannsäure, um dieses Verhältniss anzudeuten, nenne ich sie *Pinitannsäure*. Um in reinem Zustande darzustellen, erhitzt man die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizuckerlösung die Oxypinotannsäure ausgefällt wurde, zum Sieden; setzt tropfenweise Bleiessig hinzu und lässt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einem bedeckten Gefässe erkalten. Der Niederschlag, welcher eine, dem chromsauren Bleioxyde gleichende, gelbe Farbe besitzt, wird auf einem Filter mit Wasser gewaschen und, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt, filtrirt und in einen Strom von Kohlensäuregas zur Trockne gebracht.

0·3033 Säure gaben 0·9850 Kohlensäure und 0·2455 Wasser.

0·463 Säure hinterliessen 0·0033 Asche.

Dies entspricht folgender procentrischen Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|----------------|-----------|
| 14 Äq. Kohlenstoff = | 84 — 53·84 — | 53·51 |
| 8 „ Wasserstoff = | 8 — 5·12 — | 5·42 |
| 8 „ Sauerstoff = | 64 — 41·04 — | 41·07 |
| | 136 — 100·00 — | 100·00 |



Es gelang nicht, ein Salz von rationeller Zusammensetzung darzustellen. Ich führe als Beispiel die Analyse eines Salzes an, das auf die oben beschriebene Weise gewonnen war, und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet wurde.

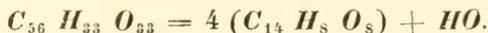
0·6280 Salz gaben 0·5597 Kohlensäure und 0·1410 Wasser.

0·1990 Salz gaben 0·1080 Bleioxyd.

0·1730 Salz gaben 0·0935 Bleioxyd.

Dies gibt nach Abzug des Bleioxydes für die Säure folgende procentische Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|------------|-----------|
| 56 Äq. Kohlenstoff = | 53·08 — | 53·11 |
| 33 „ Wasserstoff = | 5·21 — | 5·42 |
| 33 „ Sauerstoff = | 41·71 — | 41·47 |
| | 100·00 — | 100·00 |



Die Pinitansäure stellt getrocknet und zerrieben ein schwach-röthliches, gelbes Pulver dar, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Äther. Die gelbe, wässrige Lösung schmeckt schwach-bitterlich, zusammenziehend. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt die Säure und lässt eine voluminöse Kohle zurück. Bei 100° C. wird die Säure weich und klebrig, bei 130° C. bläht sie sich auf, zwischen 160° C. und 200° geht eine schwach-saure, wässrige Flüssigkeit über, bei 240° C. hört das Aufblähen wieder auf und die Säure ist dann fest. Weiter erhitzt, geht ein dickes, braunes, theerartig riechendes Liquidum über, das, mit Wasser destillirt ein brenzlich riechendes, ätherisches Öl gibt, unter Zurücklassung einer pechähnlichen Masse. Die wässrige Lösung der Säure, mit etwas Zinnchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, färbt mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Schafwollen-

zeuge dauerhaft und schön chromgelb bis citronengelb. Die wässrige Lösung der Pinitansäure fällt weder Leim noch Brechweinstein, Barytwasser bringt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei der Kochhitze einen Niederschlag hervor, Ammoniak bringt keine Veränderung hervor; beim Stehen an der Luft wird die ammoniakhaltige Lösung unter Sauerstoffabsorption rothbraun; Eisenchlorid färbt die Flüssigkeit dunkel-rothbraun; Bleizucker gibt einen gelben Niederschlag; die kleinste Menge freier Essigsäure hindert die Entstehung dieses Niederschlages oder löst den gebildeten Niederschlag wieder auf. Basisch-essigsäures Bleioxyd gibt bei gewöhnlicher Temperatur einen citrongelben Niederschlag, im Überschuss einer siedenden Lösung zugesetzt, einen feurig-chromgelben, ins Orangerothe ziehenden Niederschlag. Schwefelsäures Kupferoxyd gibt nach Zusatz von etwas Ammoniak einen graugrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag. Salpetersäures Silberoxyd bewirkt nach Zusatz von wenig Ammoniak eine graue Fällung, die sehr leicht unter Auscheidung von Silber zersetzt wird. Zinnchlorid bringt in concentrirten Lösungen der Säure keinen, in sehr verdünnten einen blassgelben, Chlor enthaltenden Niederschlag hervor. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und erhitzt, trübt sich die wässrige Lösung der Säure sogleich. Concentrirte Schwefelsäure der Lösung der Säure in wenig Wasser zugesetzt, färbt sie rothbraun Wasser fällt dann Flocken von ziegelrother oder braunrother Farbe, je nachdem die Wärme-Entwicklung geringer oder stärker war. Wird die Säurelösung mit Schwefelsäure versetzt und dafür gesorgt, dass keine Temperaturerhöhung stattfinden kann, so fällt auf Wasserzusatze die Säure unverändert in gelben Flocken nieder.

Ein durch Behandeln der Säure mit Schwefelsäure gewonnenes, dunkel-rothbraunes Product gab nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° C. bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3433 Substanz gaben 0·7340 Kohlensäure und 0·1480 Wasser oder in 100 Theilen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------|--------------------|------------------------|
| 42 Äq. Kohlenstoff = 232 | — 58·33 | — 58·22 |
| 20 „ Wasserstoff = 20 | — 4·63 | — 4·65 |
| 20 „ Sauerstoff = 160 | — 37·04 | — 37·13 |
| | 432 | 100·00 |
| | — 100·00 | — 100·00 |
| <hr/> | | |
| $C_{42} H_{20} O_{20}$ | $= C_{14} H_8 O_8$ | $+ 2 (C_{14} H_6 O_6)$ |

Es treten bei der Einwirkung der Schwefelsäure, Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser aus.

Werden die Nadeln von *Pinus sylvestris*, nachdem sie mit Weingeist erschöpft sind, mit Wasser ausgekocht, dem eine kleine Menge Ätzkali zugesetzt ist, so erhält man nach dem Durchsiehen durch feine Leinwand ein schmutzig grünlich-braunes, ins Rothe ziehendes Decoct. Salzsäure fällt daraus einen rothbraunen, gelatinösen Körper in voluminösen Flocken. Durch Auskochen derselben mit Alkohol kann ihnen etwas Harz entzogen werden. Man löst sie in Wasser, das kleine Mengen von ätzendem Kali enthält, auf, mischt Alkohol hinzu und fällt abermals durch Salzsäure. Die abgeschiedenen gallertartigen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Zerrieben stellen sie ein röthlich bräunliches Pulver dar, das in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, mit Ausnahme alkalischer Flüssigkeiten. Bei der Analyse gab die bei 100° C. getrocknete Gallerte folgende Zahlen:

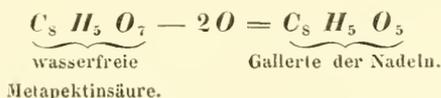
0·5009 Substanz gaben 0·8645 Kohlensäure und 0·2297 Wasser.

0·3340 Substanz liessen 0·025 unverbrennlichen Rückstand.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. | | | |
|-------------------|------------|-----------|---|--------|----------|
| 8 Äq. Kohlenstoff | = 48 | — 51·05 | — | 51·00 | |
| 5 „ Wasserstoff | = 5 | — 5·37 | — | 5·46 | |
| 5 „ Sauerstoff | = 40 | — 43·58 | — | 43·54 | |
| | | — | — | — | |
| | | 93 | — | 100·00 | — 100·00 |

Von der Metapektinsäure Frémy's, wasserfrei gedacht, unterscheidet sich diese Gallerte durch einen Mindergehalt von 2 Äq. Sauerstoff.



B. Die Rinde des Stammes.

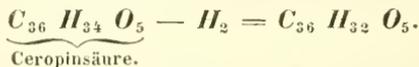
Die Rinde des oberen Theiles der Stämme, von Borke gereinigt, wurde zerschnitten und in einem Verdrängungsapparate mit warmem Äther ausgezogen. Der grüngefärbte Auszug erstarrt, nachdem der grösste Theil des Äthers abdestillirt ist, zu einer salbenartigen Masse. Wird die Masse auf ein Filter gebracht, und der auf dem Filter

bleibende Körper in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und siedend von der Kohle abfiltrirt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Flocken aus, die, zerrieben, ein schwachgelbliches Pulver geben, und nach dem Schmelzen zu einer dem Bienenwachs ähnlichen Masse erstarren. Denselben Körper erhält man durch Auskochen der Rinde mit 40gradigem Weingeist, aus dem er sich beim Erkalten in gelblichen, durch Thierkohle zu entfärbenden Flocken abscheidet.

0·2205 des im Vacuo getrockneten Waxes gaben 0·6107 Kohlensäure und 0·3210 Wasser, oder in 100 Theilen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------|
| 36 Äq. Kohlenstoff = 216 — | 75·00 — | 75·33 |
| 32 „ Wasserstoff = 32 — | 11·11 — | 11·32 |
| 3 „ Sauerstoff = 40 — | 13·89 — | 13·13 |
| | 388 — | 100·00 — |
| | 100·00 — | 100·00 |

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper der nach dieser Formel um 2 Äq. Wasserstoff weniger als die Ceropinsäure, enthält, nichts anderes als Ceropinsäure, verunreinigt mit einer kleinen Menge einer an Kohlenstoff reicherem, an Wasserstoff ärmeren Substanz.



Wird die Rinde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, die Lösung eingedampft, nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen, wachsartigen Körper abfiltrirt, der Weingeist grösstentheils verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag gibt. Dieser wurde durch Decantiren gewaschen, mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, worin sich der grösste Theil des Niederschlages auflöst und die saure Lösung filtrirt. Es bleibt ein dunkelgefärbter, klebriger Rückstand auf dem Filter. Die filtrirte Lösung wurde mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die warm vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Retorte, die in ein Salzbad gesetzt wurde, in einem Strome von Kohlensäuregas zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zerrieben und einige Zeit im Vacuo über Schwefelsäure gestellt.

0·2925 Säure gaben 0·515 Kohlensäure und 0·1288 Wasser.

0·1335 Säure enthielten 0·0016 unverbrennlichen Rückstand.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet :

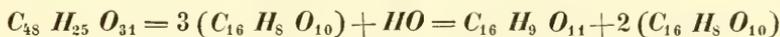
| | Berechnet. | Gefunden. | |
|--------------------|-----------------|-----------|--|
| 32 Äq. Kohlenstoff | = 192 — 48·60 — | 48·57 | |
| 19 „ Wasserstoff | = 19 — 4·81 — | 4·93 | |
| 23 „ Sauerstoff | = 184 — 46·59 — | 46·50 | |
| | 395 — 100·00 — | 100·00 | |



Diese Säure, die ich mit dem Namen Pinicortansäure (*Acidum tannicum corticis pini*) bezeichne, ist im trockenen Zustande rothbraun gefärbt, sie löst sich, einmal getrocknet, sehr schwer im Wasser auf. Die wässrige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Fein zerrieben und mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, geht sie in ein lebhaft rothes Pulver über, das, im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

0·3665 Substanz gaben 0·6940 Kohlensäure und 0·1475 Wasser oder in 100 Theilen :

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|--------------------|-----------------|-----------|--|
| 48 Äq. Kohlenstoff | = 288 — 51·34 — | 51·56 | |
| 25 „ Wasserstoff | = 25 — 4·45 — | 4·47 | |
| 31 „ Sauerstoff | = 248 — 44·21 — | 43·97 | |
| | 561 — 100·00 — | 100·00 | |



Wasserstoff und Sauerstoff sind als Wasser ausgetreten.

Diese Säure unterscheidet sich von der Pinitansäure durch die Elemente der Ameisensäure, die sie mehr enthält als diese.



Der Niederschlag den Bleizuckerlösung in dem vom ausgeschiedenen Wachse abfiltrirten Auszuge der Rinde hervorbringt, ist, wie oben erwähnt wurde, zum Theil in verdünnter Essigsäure löslich, zum Theil darin unlöslich. Der unlösliche Theil, der nach Ausziehen des pinicortansäuren Bleioxydes mit Essigsäure bleibt, ist rothbraun und klebrig. Er wurde mit starkem Weingeist erhitzt, die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und vom Schwefelblei abfiltrirt. Diese Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand noch einmal in Alkohol gelöst, von einigen ungelösten Flocken abfiltrirt und die Lösung abermals verdunstet. Es bleibt eine schwarzbraune,

klebrige Masse zurück, die sich in Ammoniak enthaltendem Wasser bis auf geringe Mengen löst. Die filtrirte Lösung wurde mit Chlorbaryum versetzt, der entstandene Niederschlag von rothbraunen Flokken auf einem Filter gesammelt und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

0·3565 Substanz gaben 0·6205 Kohlensäure und 0·2070 Wasser.

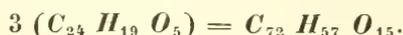
0·3301 Salz gaben 0·1656 schwefelsauren Baryt oder 0·1087 Baryt.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung auf 100 Theile berechnet.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|------------------------------|---------------|--------------|
| 72 Äq. Kohlenstoff = 432·000 | — 47·20 | — 47·45 |
| 57 „ Wasserstoff = 57·000 | — 6·23 | — 6·45 |
| 15 „ Sauerstoff = 120·000 | — 13·12 | — 13·18 |
| 4 „ Baryumoxyd = 306·132 | — 33·45 | — 32·92 |
| | <hr/> 915·132 | <hr/> 100·00 |
| | — 100·00 | — 100·00 |

Nach Abzug des Barytes ergibt sich folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------|------------|--------------|
| 24 Äq. Kohlenstoff = 144 | — 70·93 | — 70·73 |
| 19 „ Wasserstoff = 19 | — 9·36 | — 9·61 |
| 5 „ Sauerstoff = 40 | — 19·71 | — 19·66 |
| | <hr/> 203 | <hr/> 100·00 |
| | — 100·00 | — 100·00 |



Dieses Harz besitzt folglich die Zusammensetzung der chinovigen Säure, ich nenne es *Pinicorretin*.

Nachdem durch Bleizuckerlösung aus dem von Wachs befreiten Auszuge der Rinde das *Pinicorretin* und die *Oxypinicortansäure* ausgefällt sind, erzeugt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit basisch-essigsäures Bleioxyd einen schmutzig-gelben Niederschlag, der durch Decantiren mit Wasser gewaschen wurde.

Dieses Bleisalz im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0·5765 Salz gaben 0·7225 Kohlensäure und 0·1488 Wasser.

0·2496 Salz gaben 0·1028 Bleioxyd,

oder auf 100 Theile berechnet:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------------------|------------|-----------------|
| 48 Äq. Kohlenstoff = 288·000 — | 34·69 — | 34·17 |
| 23 „ Wasserstoff = 23·000 — | 2·77 — | 2·86 |
| 23 „ Sauerstoff = 184·000 — | 22·17 — | 21·99 |
| 3 „ Bleioxyd = 335·214 — | 40·37 — | 40·98 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 830·214 — | 100·00 — 100·00 |

Es ist offenbar eine sehr kleine Menge eines basischerem Salzes beigemischt.

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der Säure wie folgt:

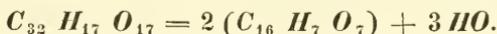
| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------------|
| 48 Äq. Kohlenstoff = 288 — | 58·18 — | 57·89 |
| 23 „ Wasserstoff = 23 — | 4·64 — | 4·84 |
| 23 „ Sauerstoff = 184 — | 37·18 — | 37·27 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 495 — | 100·00 — 100·00 |



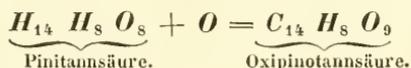
Ein Theil dieses Bleisalzes wurde, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt und heiss abfiltrirt, die Lösung der Säure in einem Strom von Kohlensäuregas im Salzbad zur Trockne gebracht. Die trockene Säure ist ein lebhaft rothes Pulver, ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensivgrün. Sie wurde gepulvert im luftleeren Raum getrocknet.

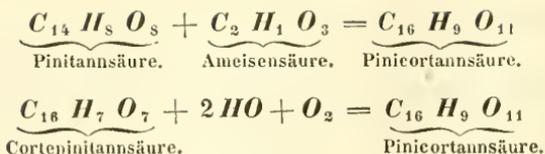
0·4160 Säure gaben 0·846 Kohlensäure und 0·1985 Wasser, d. i. auf 100 Theile berechnet:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------------|------------|-----------------|
| 32 Äq. Kohlenstoff = 192 — | 55·65 — | 55·45 |
| 17 „ Wasserstoff = 17 — | 4·92 — | 5·30 |
| 17 „ Sauerstoff = 136 — | 39·43 — | 39·25 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 345 — | 100·00 — 100·00 |



Ich will diese Säure Cortepinitansäure nennen. Sie steht zu der Pincortansäure in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Pinitansäure zur Oxypinitansäure wie folgendes Schema zeigt:





Die Flüssigkeit, welche von dem Bleisalze der Cortepinitansäure abfiltrirt wurde, ist beinahe farblos. Sie wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet. Der honigdicke Rückstand wurde mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Äther behandelt, in dem sich etwas Pinipierin auflöst. Der ungelöste Theil, der in Folge einer kleinen Menge einer nicht zu entfernenden Verunreinigung, sehr schwierig krystallisirt, ist Zucker. Bei 100° C. getrocknet, gab er bei der Analyse folgendes Resultat.

0·4353 Zucker gaben 0·6255 Kohlensäure und 0·2688 Wasser.

0·5096 Zucker enthielten 0·0065 unverbrennlichen Rückstand.

In 100 Theilen entspricht dies folgender Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|------------|-----------------|
| 12 Äq. Kohlenstoff = | 72 — | 40·00 — 39·68 |
| 12 „ Wasserstoff = | 12 — | 6·67 — 6·92 |
| 12 „ Sauerstoff = | 96 — | 53·33 — 53·40 |
| | 180 — | 100·00 — 100·00 |

Wird die Rinde, nachdem sie mit Weingeist erschöpft ist, mit Wasser ausgekocht, dem etwas Ätzkali zugesetzt ist, so erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, die, filtrirt und mit Salzsäure versetzt, einen rothgefärbten, voluminösen, grossflockigen, gelatinösen Niederschlag gibt. Dieser Körper wurde wiederholt mit Weingeist von 40 Graden ausgekocht und dann getrocknet. Er enthält so keine Gerbsäure; Eisenoxydsalze färben ihn nicht im Mindesten grün.

0·4305 Gallerte, bei 100° C. getrocknet gaben 0·7145 Kohlensäure und 0·1900 Wasser.

0·2756 Gallerte hinterliessen 0·013 Aschentheile.

Auf 100 Theile berechnet ergibt sich daraus folgende Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|------------|-----------------|
| 16 Äq. Kohlenstoff = | 96 — | 47·52 — 47·39 |
| 10 „ Wasserstoff = | 10 — | 4·95 — 5·09 |
| 12 „ Sauerstoff = | 96 — | 47·53 — 47·52 |
| | 202 — | 100·00 — 100·00 |

Eine Lösung dieser Gallerte in ammoniakalischem Wasser wurde durch Chlorbaryum gefällt. Der flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 100°C. getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung: 0·3608 Salz gaben 0·4225 Kohlensäure und 0·1292 Wasser.

0·2340 Salz gaben 0·0945 schwefelsauren Baryt oder 0·062 Baryt.

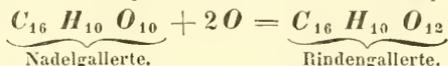
Dies gibt folgende Zahlen auf 100 Theile berechnet:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-------------------------------|------------|-----------|
| 16 Äq. Kohlenstoff = 96·000 — | 32·37 — | 31·93 |
| 12 „ Wasserstoff = 12·000 — | 4·04 — | 3·97 |
| 14 „ Sauerstoff = 112·000 — | 37·78 — | 37·61 |
| 1 „ Baryumoxyd = 76·533 — | 25·81 — | 26·49 |
| | 296·533 — | 100·00 — |

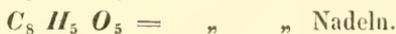
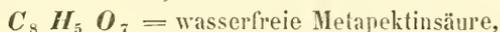
Nach Abzug des Barytes berechnet sich folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------------------|------------|-----------|
| 16 Äq. Kohlenstoff = 96 — | 43·64 — | 43·43 |
| 12 „ Wasserstoff = 12 — | 5·45 — | 5·40 |
| 14 „ Sauerstoff = 112 — | 50·91 — | 51·17 |
| | 220 = | 100·00 — |

Die Gallerte der Nadeln wurde der Formel $C_8 H_5 O_5$ oder $C_{16} H_{10} O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden, die Gallerte der Rinde enthält um 1 Äq. Sauerstoff mehr auf 8 Äq. Kohle.



Diese beiden Körper geben mit der Metapektinsäure von Frém y (in wasserfreiem Zustande) eine fortlaufende Reihe.



C. Die Borke des Stammes.

Die Borke des Stammes von *Pinus sylvestris* wurde schon früher von Hofstetter und Staehelin untersucht. Da ich zu einigen abweichenden Resultaten gelangt bin, halte ich es nicht für überflüssig, die Versuche, die ich damit anstellte, hier anzuführen.

Die Borke wurde mechanisch, so viel als möglich gereinigt und zu grobem Pulver zerstoßen. Dieses Pulver wurde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, der Alkohol siedend abfiltrirt. Beim Erkalten dieses Decoctes scheiden sich voluminöse Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Das Filtrat erstarrt, wenn der Alkohol

davon grösstentheils abdestillirt wird, nach dem Erkalten zu einer salbenartigen Masse von einer neuen Menge dieses Körpers, den man abfiltrirt, etwas presst und mit der ersten Menge vereinigt. Es gelingt nicht, ihn vollständig durch öfteres Lösen in siedendem Alkohol zu reinigen, was auf folgende Weise sehr gut gelingt. Man vermischt die siedende Lösung dieser Substanz in Weingeist mit siedender, alkoholischer Bleizuckerlösung, und filtrirt die Flüssigkeit heiss auf einem Trichter, der mit siedendem Wasser umgeben ist. Es bleiben graue Flocken auf dem Filter zurück. Aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten Flocken von weisser Farbe ab. Man leitet Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe, ohne die Flocken abzufiltriren, erhitzt sie mit dem Schwefelblei zum Sieden und filtrirt heiss. Aus dem Filtrate fallen weisse Flocken des Wachses nieder, eine weitere Menge enthält man durch Verdunsten eines Theiles der Flüssigkeit. Dieser Körper ist rein weiss, er schmilzt und erstarrt zu einer Masse, die vom Bienenwachs nicht zu unterscheiden ist.

0·1412 Wachs im Vacuo getrocknet gaben 0·3890 Kohlensäure und 0·1602 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entsprechend:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|----------------|-----------|
| 32 Äq. Kohlenstoff = | 192 — 75·00 — | 75·07 |
| 32 „ Wasserstoff = | 32 — 12·50 — | 12·60 |
| 4 „ Sauerstoff = | 32 — 12·50 — | 12·33 |
| | <hr/> | |
| | 256 — 100·00 — | 100·00 |

Dieses Wachs besitzt folglich die Zusammensetzung der Palmitinsäure oder Äthalsäure, von denen sie übrigens in allen Eigenschaften wesentlich verschieden ist.

Das Bleisalz des Wachses, welches aus der siedenden alkoholischen, mit Bleizuckerlösung vermischten Lösung desselben niederfällt, wenn die Flüssigkeit erkalte, enthält 6 Äq. Wachs auf 1 Äq. Bleioxyd.

Wird die Flüssigkeit, welche von dem ausgeschiedenen Wachs abfiltrirt und abgepresst wurde mit Wasser vermischt und mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein röthlichbrauner Niederschlag, der, mit verdünnter Essigsäure behandelt, sich grösstentheils darin löst. Die filtrirte, rothe Lösung wurde mit basisch-essigsanrem Bleioxyde gefällt, der entstandene braunrothe Niederschlag mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die warm vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde in

einem Strom von Kohlensäuregas eingedampft, zur Trockne gebracht, zerrieben und im Vacuo von der Feuchtigkeit befreit, die beim Zerreiben aus der Luft angezogen wurde. Ein Theil der Flüssigkeit wurde nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes mit Bleizuckerlösung gefällt, das Bleisalz mit Wasser gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

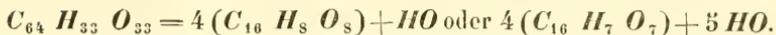
0·4916 Substanz gaben 0·9688 Kohlensäure und 0·2090 Wasser.

0·3320 Substanz gaben 0·6550 Kohlensäure und 0·1421 Wasser.

0·2322 Substanz enthielten 0·0027 unverbrennliche Theile.

Auf 100 Theile berechnet, gibt dies folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | | Gefunden. | |
|----------------------|------------|----------|-----------|--------|
| | | | I. | II. |
| 64 Äq. Kohlenstoff = | 384 — | 56·38 — | 56·23 — | 56·01 |
| 33 „ Wasserstoff = | 33 — | 4·85 — | 4·72 — | 4·80 |
| 33 „ Sauerstoff = | 264 — | 38·77 — | 39·05 — | 39·19 |
| | <hr/> | | | |
| | 681 — | 100·00 — | 100·00 — | 100·00 |



Das Bleisalz gab nach Abzug des Bleioxydes dieselbe Zusammensetzung für die Säure.

Die Eigenschaften dieser Säure kommen (wie ihre Zusammensetzung) mit der Cortepinitansäure vollkommen überein. Die rothbraune Farbe des Bleisalzes und der etwas verminderte Wasserstoffgehalt deuten auf eine Verunreinigung mit einer kleinen Menge eines dunkelgefärbten Oxydationsproductes der Säure, zu dessen Entstehung in der Borke alle Bedingungen gegeben sind.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizuckerlösung die Säure gefällt worden war, gibt mit basisch-essigsäurem Bleioxyd von neuem eine Fällung. Der Niederschlag ist schmutzig-gelb, er wird durch Kochen roth.

0·4673 Bleisalz gaben im Vacuo getrocknet 0·4222 Kohlensäure und 0·0987 Wasser.

0·2650 Salz gaben 0·1455 Bleioxyd.

Auf 100 Theile nach Abzug des Bleioxydes berechnet, entsprechen diese Zahlen folgender Zusammensetzung:

| | Berechnet. | | Gefunden. | |
|----------------------|------------|----------|-----------|--|
| 16 Äq. Kohlenstoff = | 96 — | 54·24 — | 54·61 | |
| 9 „ Wasserstoff = | 9 — | 5·08 — | 5·18 | |
| 9 „ Sauerstoff = | 72 — | 40·68 — | 40·21 | |
| | <hr/> | | | |
| | 177 — | 100·00 — | 100·00 | |

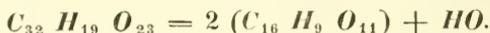
Das Bleisalz gibt mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt die Säure, deren Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrün wird. Beim Verdunsten der Säure an der Luft nimmt sie Sauerstoff auf, ohne dabei ihr Aussehen wesentlich zu verändern.

0·3559 einer solchen oxydirten Säure gaben 0·6301 Kohlensäure und 0·1575 Wasser.

0·1934 enthielten 0·0020 Asche oder 1·03 pCt.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|----------------------|--------------|-----------|--|
| 32 Äq. Kohlenstoff = | 192 — 48·60 | — 48·68 | |
| 19 „ Wasserstoff = | 19 — 4·81 | — 4·95 | |
| 23 „ Sauerstoff = | 184 — 46·59 | — 46·37 | |
| | 395 — 100·00 | — 100·00 | |



Es sind also 1 *HO* und 4 *O* hinzutreten.

In dem weingeistigen Decoete der Borke ist ausserdem noch etwas Pinipierin enthalten, jedoch kein Zucker.

Die mit Weingeist erschöpfte Borke wurde mit Wasser ausgekocht, dem eine kleine Menge Ätzkali zugesetzt war. Die so erhaltene, dunkelrothe Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag. Mit Wasser gekocht, gibt dieser Körper eine gummischleimähuliche Masse, aus der sich jedoch sogleich die Flocken wieder ausscheiden, wenn etwas freie Säure zugesetzt wird. Durch Auswaschen mit Wasser, Ausziehen mit Äther, der etwas Alkohol enthielt, und wiederholtes Auskochen mit Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Die alkoholischen und ätherischen Waschflüssigkeiten wurden im Wasserbade verdunstet, wobei ein Rückstand bleibt, der, in Wasser gelöst, von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird.

Dieser Rückstand bei 100° C. getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3190 Substanz gaben 0·6191 Kohlensäure und 0·1378 Wasser.

0·1992 Substanz gaben 0·0047 Asche.

Auf 100 Theile berechnet, gibt dies folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|----------------------|--------------|-----------|--|
| 16 Äq. Kohlenstoff = | 96 — 54·55 | — 54·15 | |
| 8 „ Wasserstoff = | 8 — 4·55 | — 4·90 | |
| 9 „ Sauerstoff = | 72 — 40·90 | — 40·95 | |
| | 176 — 100·00 | — 100·00 | |



Es ist also eine kleine Menge durch Sauerstoffaufnahme veränderte Gerbsäure. Bei einer anderen Darstellung der Gallerte erhielt ich eine kleine Menge dieser veränderten Gerbsäure, welche bei der Analyse 55·88% C, 4·81% H und 39·31% O gab, was der Formel $C_{32} H_{16} O_{17}$ oder $2(C_{16} H_8 O_8) + O$ entspricht, die 55·82% C, 4·65% H und 39·53% O verlangt.

Die Gallerte, welche durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, die überstehende Flüssigkeit von den abgesetzten Flocken getrennt, diese mit Alkohol übergossen und durch Decantiren mit Weingeist gewaschen. Sie besitzt alle Eigenschaften der Gallerte aus den Nadeln.

0·3014 bei 100° C. getrocknete Gallerte gaben 0·5562 Kohlen- säure und 0·1442 Wasser.

0·1872 gaben 0·0030 Asche oder 1·6%.

Auf 100 Theile berechnet, ergibt sich folgende Zusammensetzung:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----------------------|----------------|-----------|
| 16 Äq. Kohlenstoff = | 96 — 51·05 — | 51·18 |
| 10 „ Wasserstoff = | 10 — 5·37 — | 5·39 |
| 10 „ Sauerstoff = | 80 — 43·58 — | 43·43 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 186 — 100·00 — | 100·00 |

Das Phlobaphen, welches Dr. Schwarz in der Chinarinde ebenfalls vergeblich suchte, ist aus der Liste der organischen Stoffe wegzustreichen.

D. Das Holz des Stammes.

Das Holz des Stammes von dem die Borke und Rinde entfernt und der äusserste Theil auf der Drehbank abgenommen war, wurde in feine Späne geschnitten und diese mit Weingeist ausgekocht. Der Auszug enthält das Harz und etwas ätherisches Öl. Die mit Weingeist erschöpften Holztheile wurden mit Kali haltendem Wasser ausgekocht, wobei sich noch etwas Harz, und die Gallerte auflösten. Weder der weingeistige, noch der alkalische Auszug enthalten Pini- pierin oder Zucker und Gerbsäuren.

Vergleichen wir die Zusammensetzung der verschiedenen Theile von *Pinus sylvestris*, so erhalten wir folgende Übersicht:

| | Nadeln. | Rinde. | Borke. | Holz. |
|--|---|--|------------------------|--|
| Wachs = $C_{26}H_{34}O_5$. | Wachs = $C_{26}H_{32}O_5$ (?) | Wachs = $C_{23}H_{32}O_4$. | Kein Wachs. | Kein Wachs. |
| Chinovige Säure = $C_24H_{19}O_5$. | Pinicorrein = $C_{24}H_{19}O_5$. | Keine grössere Menge von Harz, bloss Spuren davon. | Terpentin. | |
| Harz = $C_{40}H_{40}O_6$ = = $C_{40}H_{32}O_5 + \frac{1}{4}(C_{40}H_{32}O_4)$. | — | — | — | — |
| Pinipierin = $C_{44}H_{36}O_{22}$ = = $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + C_{20}H_{16}O_2$. | Pinipierin. | Spuren von Pinipierin. | Kein Zucker. | Kein Zucker, keine Stärke, Hauptmasse Holzfaser. |
| Zucker = $C_{12}H_{11}O_{11}$. | Zucker = $C_{12}H_{12}O_{12}$. | Kein Zucker. | Keine derartige Säure. | Keine derartige Säure. |
| Citronensäure = $C_{12}H_6O_{12}$ (?) In unendlich kleiner Menge. | Keine derartige Säure. | Keine derartige Säure. | Keine Gerbstoffe. | Keine Gerbstoffe. |
| Oxy-pinotannsäure = $C_{14}H_8O_9$. | Pinicortannsäure = $C_{16}H_7O_7$. | Pinicortannsäure u. deren Oxydationsproducte. | — | — |
| Pinittannsäure = $C_{14}H_8O_5$. | Cortepinittannsäure = = $C_{16}H_9O_{11} = C_{15}H_8O_8 + C_1H_1O_3$. | — | — | — |
| Gallerie = $C_{16}H_{10}O_{10}$. | Gallerie = $C_{16}H_{10}O_{12}$. | — | — | Gallerie = $C_{16}H_{10}O_{10}$. |

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1853

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Kawalier A.

Artikel/Article: [Über Pinus sylvestris. 344-370](#)