

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

50 291-2

9

beschrieben haben. ⁷⁾ Diess ist richtig, allein dessenungeachtet wusste Niemand etwas von dem Vorkommen des Berberins in der genannten Pflanze, so lange nicht die Identität des Xanthopikrits und des Berberins nachgewiesen war, was erst in neuester Zeit von Herrn Perrins geschehen ist. Die Entdeckung, dass *Xanthoxylum* Berberin enthält, ist also eigentlich von Herrn Perrins und nicht von den Herren Chevallier und Pelletan gemacht worden. Wie dem auch sei, so viel ist gewiss, dass das Berberin aus der Pflanze, von welcher es seinen Namen hat, im krystallisirten Zustande zuerst von meinem verstorbenen Vater dargestellt worden ist; die Ehre der Entdeckung dieses schönen Stoffes wird also auch fernerhin diesem zuerkannt werden müssen.

7) Journ. de Chimie médicale. II, 314. Im Originale steht *Zanthoxylum* und *Zanthopicrite* anstatt *Xanthoxylum* und *Xanthopicrite*, welche offenbar die richtigeren Namen sind.

3) Ueber das ätherische Oel aus den Früchten von *Abies Reginae Amaliae*.

Der Güte des Herrn Leibarztes Dr. Linder Mayer in Athen verdanke ich eine Sendung von Samen oder vielmehr Früchten jener Tanne, welche man vor einigen Jahren in den Wäldern Arkadiens auffand und, weil man sie für eine neue Art hielt, der Königin von Griechenland zu Ehren *Abies Reginae Amaliae* benannte. Es kommt mir nicht zu, darüber zu entscheiden, ob diese Tanne wirklich eine besondere neue Species, oder ob sie, wie Einige glauben, nur eine Varietät einer der schon bekannten Abiesarten sei; ihre Früchte erregten mein Interesse besonders wegen des sehr angenehm riechenden ätherischen Oeles, welches in der Fruchtwand in so reichlicher Menge enthalten ist, dass es

beim Zerdrücken derselben ausfließt. Dieses Oel lässt sich daher sehr leicht durch Destillation der zerquetschten Früchte mit Wasser gewinnen; aus 150 Grammen Früchte wurden auf diese Weise etwas über 26,25 Grm. Oel erhalten, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm; da aber ein Theil des Oeles im Wasser gelöst blieb, so lässt sich annehmen, dass die genannten Früchte wenigstens 18 Proc. flüchtiges Oel enthalten.

Herr Dr. Eduard Thiel aus Cassel hat dieses Oel in meinem Laboratorium einer Untersuchung unterworfen, woraus sich ergibt, dass es wie die übrigen bekannten flüchtigen Oele der Coniferen zur Gruppe der Camphene mit der Formel $C_{20}H_{16}$ gehöre.

Es ist frisch destillirt ganz farblos und sehr dünnflüssig. Sein Geruch ist von demjenigen des Terpenthinöles ganz verschieden; er ist, wie schon erwähnt, sehr angenehm balsamisch, citronenartig und noch feiner als jener des ätherischen Oeles aus den Zweigen von *Pinus Pumilio* H., welches vor vier Jahren in meinem Laboratorium von Herrn Mikolasch aus Lemberg untersucht worden ist.¹⁾

Das specifische Gewicht des entwässerten Oeles wurde bei mittlerer Temperatur = 0,868 gefunden. Es zeigte bei einer Temperatur von $+ 20,2^{\circ}$ C. und einer Länge der Flüssigkeitssäule von 25 Centimeter eine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes von bloss 5° nach links. Unter dem gewöhnlichen Luftdrucke begann es bei 156° C. zu sieden; der Kochpunkt stieg aber bald auf 170° , blieb dann längere Zeit constant und erhöhte sich endlich bis auf 192° .

Die Elementaranalyse des mittelst Chlorcalciums entwässerten und rectificirten Oeles wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt und gab folgendes Resultat:

1) S. Annalen d. Chem. u. Pharm. CXVI, 323; auch mein Repertorium, IX, 337.

I. 0,200 Grm. gaben 0,630 Kohlensäure und 0,23 Wasser.

II. 0,300 Grm. lieferten 0,946 Kohlensäure und 0,342 Wasser.

III. 0,310 Grm. gaben 0,977 Kohlensäure und 0,355 Wasser.

Diess macht für 100 Theile:

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	85,91	86,00	85,96	85,96
Wasserstoff	12,77	12,67	12,73	12,72.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Oel in dem Zustande, in welchem es zur Elementaranalyse verwendet wurde, gleich mehreren anderen ätherischen Oelen aus der Reihe der Camphene nicht vollkommen sauerstofffrei ist. Gleichwohl wirkt es auf blankes Kalium oder Natrium nur sehr wenig ein; es entwickeln sich bloss anfangs einzelne Gasbläschen, wobei sich das Oel bräunlich färbt, dann aber scheint jede Einwirkung aufzuhören, denn das Metall bleibt in der Regel vollkommen blank; nur manchmal umhüllt es sich mit einer gelb-rothen gallertartigen Masse. Eine Veränderung des Geruches findet durch diese Veränderung nicht statt. Die wenigen Gasbläschen, welche sich in den ersten Momenten der Berührung des entwässerten Oeles mit Kalium oder Natrium entwickeln, deuten darauf hin, dass von der geringen Menge Sauerstoff, welche in dem Oele enthalten ist, sich wenigstens ein Theil im Hydratzustande darin befindet. Uebrigens zieht dieses Oel sehr rasch Sauerstoff aus der Luft an und verharzt sich dabei, so dass es schon deshalb schwer ist, es vollkommen sauerstofffrei zu erhalten. Diess gelingt am besten, wenn man das mit Kalium oder Natrium behandelte Oel in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat destillirt und sogleich darauf in Glasröhren bringt, deren Spitzen vor der Lampe zugeschmolzen werden.

Die Eigenschaft, den Sauerstoff aus der Luft anzuziehen

und zunächst zu ozonisiren, besitzt dieses Oel in einem viel höheren Grade, als das Terpenthinöl, denn während man eine Mischung von letzterem mit Stärkekleister und Jodkaliumlösung längere Zeit an der Luft den Sonnenstrahlen aussetzen muss, um Jod frei zu machen und die blaue Reaction von Jodstärke zu beobachten, geschieht dieses mit dem Oele aus den Früchten der neuen Tanne schon nach wenigen Minuten. Ebenso wird mit Schwefelblei überzogenes Papier nach dem Befeuchten mit letzterem Oele und Aussetzen an das Sonnenlicht viel schneller entfärbt, als durch Terpenthinöl.

Während das Oel durch Sauerstoffanziehung sich verdickt und verharzt, ändert es auch seinen angenehmen Geruch in einen viel weniger angenehmen. Da man aber die Früchte der genannten Tanne einige Jahre in offenen Gefässen aufbewahren kann, ohne dass das ätherische Oel darin seinen balsamischen Geruch oder den dünnflüssigen Zustand verändert, so muss angenommen werden, dass es sich hier in luftdichten Behältern eingeschlossen befindet. Diess ergibt sich auch daraus, dass diese Früchte, so lange sie unverletzt sind, ungeachtet ihres Reichthumes an ätherischem Oele nicht darnach riechen.

Gegen Jod verhält sich dieses Oel ganz anders, als das Terpenthinöl; es löst nämlich das Jod vollkommen ruhig ohne Dampfbildung und ohne sich zu erhitzen auf. Die Auflösung ist braunroth gefärbt und besitzt den unveränderten Geruch des Oeles und des Jodes zugleich.

Ein Theil des Oeles wurde in der Kälte der Einwirkung von entwässertem Chlorwasserstoff ausgesetzt, wobei es sich gelb, dann braun und zuletzt violett färbte. Das mit salzsaurem Gase gesättigte Oel wurde durch Waschen mit Wasser und einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron von der anhängenden Salzsäure befreit und durch Chlorcalcium entwässert, worauf es eine gelbliche Flüssigkeit darstellte,

von einem dem des ursprünglichen Oeles ähnlichen, aber minder angenehmen Geruche.

Zur Analyse dieser Verbindung wurde ihr Dampf über reinen, in einer Glasröhre zum Glühen erhitzten Aetzkalk geleitet, dieser dann in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Menge des Chlors in dieser Lösung durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt. 0,330 Grm. der Verbindung gaben 0,280 Grm. Chlorsilber, was 20,98 Proc. Chlor oder 21,57 Proc. Chlorwasserstoff entspricht. Diese Verbindung ist demnach wie die meisten Verbindungen der Camphene mit Chlorwasserstoff nach der Formel $C_{20}H_{16}, HCl$, welche 20,58 Proc. Chlor verlangt, zusammengesetzt. Da diese Verbindung in der Kälte nichts Krystallinisches ausschied und da sich auch beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nach Berthelot's Methode nichts Festes daraus sublimirte, so darf angenommen werden, dass das ätherische Oel aus den Früchten der arkadischen Tanne nur aus einem einzigen Individuum bestehe, und nicht wie das Terpenthinöl ein Gemisch von zweierlei Camphenen sei.

Als Heilmittel kann das neue Oel, wie die von Herrn Professor Seitz in hiesiger Poliklinik angestellten Versuche beweisen, in allen den Fällen benützt werden, in welchen man das Terpenthinöl anzuwenden pflegt; wegen seines angenehmen Geruches verdient es diesem vorgezogen zu werden.
