

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 19^{ης} ΑΠΡΙΛΙΟΥ 1934

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΓΡ. ΚΑΜΠΟΥΡΟΓΛΟΥ

ΠΡΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

Ὁ κ. Γεώργιος Π. Οἰκονόμος ἐκλέγεται Γενικὸς Γραμματεὺς τῆς Ἀκαδημίας διὰ τὴν πενταετίαν 1934-1939 διὰ ψήφων 32. Κατὰ τὴν ψηφοφορίαν 2 ψῆφοι ἐδόθησαν ὑπὲρ τοῦ κ. Βουρνάζου καὶ δύο ψῆφοι εὐρέθησαν λευκαί.

Ἡ Ἀκαδημία προσεκλήθη: 1^{ον} εἰς τὸ ἐν Σόφια κατὰ Σεπτέμβριον συνερχόμενον IV Διεθνὲς Βυζαντινολογικὸν Συνέδριον, 2^{ον} εἰς τὸ ἐν Πράγα κατὰ Σεπτέμβριον Διεθνὲς Συνέδριον τῆς Φιλοσοφίας.

ΚΑΤΑΘΕΣΙΣ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Ὁ Γενικὸς Γραμματεὺς καταθέτει τὰ πρὸς τὴν Ἀκαδημίαν ἀποσταλέντα συγγράμματα.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ

ΦΑΡΜΑΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Über den Chiosterpentin*, von Em. J. Emmanuel.

GESCHICHTE.

Über den Baum *Terminthos* (*Pistacia*) — und nach späterem Typus *Terebinthos* — und seine Produkte berichten viele alte Autoren. Es ist möglich, dass sein Name vom griechischem Worte «τερέω-durchbohren» herührt, infolge der Durchbohrung der Baumrinde zur Erhaltung des Harzes¹.

* EMM. EMMANOYHΛ. — Περὶ τῆς χιακῆς τερεβινθίνης.

¹ G. HEGI, Illustrierte Flora von Mittel-Europa, 5, S. 232.

So erwähnt *Aristoteles* speziell das Öl der Früchte des Baumes¹. *Theophrastus* redet wohl über den Baum, die Früchte und das Harz, aber nicht über das Öl, und unterscheidet *Pistacia Terebinthus* von *P. Palästina*², *Dioskurides* gedenkt im Kapitel über *Pistacia* der zusammenziehenden Eigenschaften der Blätter, Früchte und Rinden³. Über das Harz berichtet er, dass es in Judea, Syrien, Cypern, Lydien und den Cycladen-Inseln vorkommt und kennt mehrere therapeutische Eigenschaften desselben. Es ist der erstbekannte Terpentin «ρητίνη τερμίνθου Terminthos-Harz» von *Dioskurides*. In einem anderen Kapitel⁴ berichtet er über den Terminth-Wein, der ein Adstringens und Stomachicum sein soll und aus fruchttragenden Ästen des Baumes bereitet wird. *Plinius* erwähnt den Baum *Terebinthus* und das aus ihm in Syrien und Mazedonien erhaltene Harz⁵. Die Blätter und die Wurzel des Baumes beschreibt er als magenerregend in Form von Decoctum und die Samen nach Mazerration mit Wein als Aphrodisiacum, aber auch gegen Kopfschmerzen und als harntreibend. Die alten Ärzte und besonders diejenigen der hippokr. Zeit verwendeten Terminthos als zusammenziehendes Mittel und dessen Harz als Heilmittel für Wunden und beschreiben die therap. Eigenschaften des aus dem Baume gewonnenen Harzes. *Hippokrates*⁶ ordnet den Terminthos unter den zusammenziehenden Arzneimitteln und berichtet über verschiedene Präparate des Harzes mit Wein oder Öl, ferner über Salben, sowie ein Honigpräparat gegen Geburtsschmerzen. *Galenus*⁷ berichtet über die Früchte des Baumes. *Oriovasius*⁸ erwähnt das Harz als lindernd und beschreibt seine

¹ «ἐν ταῖς Γυμνησiais ταῖς κειμέναις νήσοις κατὰ τὴν Ἰβηρίαν, ἂς μετὰ τὰς λεγομένας ἑπτὰ μεγίστας λέγουσιν εἶναι, φασιν ἔλαιον μὴ γίνεσθαι ἐξ ἔλαιων ἐκ δὲ τῆς τερμίνθου κομιδῆ πολλὴ καὶ εἰς πάντα ἀρμόττον». *Περὶ θανασιῶν ἀκουσμάτων* 88.

² «Ἔστι δὲ τὸ δένδρον περὶ μὲν τὴν Ἰθὴν καὶ Μακεδονίαν βραχὺ, θαμνώδες, ἐστραμμένον (II. ἡ τερέβινθος) περὶ δὲ Δαμασκὸν τῆς Συρίας μέγα καὶ πολὺ καὶ καλόν· ὄρος γάρ τι φασιν εἶναι πάμμεστον τερμίνθων (II. ἡ παλαιαστίνιος) ἄλλο δ' οὐδὲν πεφυκέναι». *Περὶ Φυτῶν Ἱστορίας* 3, 15, 3 καὶ 3, 4, 4-9, 2, 2-4, 4, 7.

³ «Ἐὸ δὲ καρπὸς αὐτῆς ἐστὶν ἐδώδιμος, κακοστόμαχος, οὐρητικός, θερμαντικός· ἔστι δὲ ἄριστος πρὸς ἀφροδίσια, σὺν οἴνω δὲ ποθεῖς πρὸς φαλαγγίων δῆγματα ἀρμόζει». *Περὶ ἰατρικῆς ὕλης* A CXI.

⁴ E. XXXIX.

⁵ *Historia naturalis* XIII 12, I XVI 23, 3.

⁶ 667, 43

⁷ XVI 461.

⁸ *Medica collectana* 260, 261 V 77.

Verwendungsweise sowie dessen Arten. *Aetius*¹ spricht über das Harz in Gemisch als harntreibend, ebenso *Nikandros* das Harz *terminthis*. Der nachfolgende gewöhnlich gewordene Typus «Terebinthos» wurde von Dichtern eingeführt, wie man ihn bei der palatinischen Anthologie auf Epigrammen von Antipatros des Mazedoniers auffindet². Im alten Testament³ werden unter den therapeutisch-diätetischen oder nützlichen Pflanzen der Hebräer die drei Arten von Pistacia: terebinthus, vera, lentiscus (=alah, allà All-oon) als kultivierte Pflanzen erwähnt. Es ist möglich dass das Harz zum Einbalsamieren von aegyptischen Mumien verwendet wurde⁴. Araber, Perser- und Lydier-Autoren erwähnen endlich Pistacia und dessen Harz. Nach Tschirch⁵ und Rindley war P. Terebinthus die Eiche an der sich Avesalom aufhängte. Aus demselben Baum wurde wohlriechendes Produkt hergestellt, das man *Sountir* nannte⁶. Bei Korais «Atakta» findet man das Wort «trementina» mit Synonyma trimidi und trementini aus dem Italienischen termentina.

BOTANIK

Stammpflanze. *Pistacia terebinthus* L., *P. Palaestina* Bois.

Die wichtigsten Pistazienarten der Flora Graeca sind Pistacia vera (Volksn.: Phystikia), Pistacia lentiscus, deren Varietät P. l. var. Chia ist (Volksn.: Mastichodendro = Mastixbaum) aus der man Mastix erhält und P. terebinthus L. (P. t. s. Palaestina) (Volksn.: Tsikudia auf Chios).

Systematische Stellung. Sapindinae. Anacardiaceae-Rhoideae.

Vorkommen. Die immergrüne Pflanze kommt auf Chios, Kreta, Thera, Cephalonien, Peloponnes, Cypern, Palästina, Galiläa, Libanon⁷, sowie in Italien, Frankreich und Spanien vor. Ferner wächst sie wild in Arabien China, Nordafrika und an anderen Orten.

Sie gedeiht besonders reichlich auf Südchios, während sie in den

¹ 2, 405.

² 9, 282, 1, 30.

³ SPRENGEL. Geschichte der Botanik Gen. ΙΔ 6 und ΜΓ 11 Μεταφρασις τῶν 70. «Καὶ τοὺς χορραλοὺς τοὺς ἐν τοῖς ὄρεσι Σητερῶν ἕως τῆς τερεβίνθου τῆς Φαράν. Λάβετε ἐκ τῶν καρπῶν τῆς γῆς ἐν τοῖς ἀγγείοις ὑμῶν καὶ καταγάγετε τῷ ἀνθρώπῳ δῶρα τῆς ρητίνης καὶ τοῦ μέλιτος θυμίαμα τε καὶ στακτὴν καὶ τερεβίνθον κάρυα».

⁴ G. HEGI. Illustrierte Flora von Mittel-Europa, S. 41.

⁵ Hndb. d. Pharmakognosie, I, 492.

⁶ REUTTER DE ROSEMONT. Histoire de la Pharmacie, p. 41.

⁷ E. DE HALACSY. Conspectus florae Graecae.

nördlichen Gegenden dieser Insel vollkommen fehlt. Es existieren grosse Plantagen im Dorfe Vassilioniko. Die bestehenden Bäume sind uralt. Sie werden nicht kultiviert. Neue werden nicht angepflanzt deshalb verschwinden sie allmählich.

Beschreibung der Stamm-pflanze. Pistacia Palästina ist ein wildwachsender oder kultivierter Baum der für die Mittelmeer-Flora charakteristisch ist. Durch das Kultivieren und im Laufe der Zeit wird der Baum riesig gross, dessen Stamm einen Umfang von ungefähr 5 m. und eine gewöhnliche Höhe von 6-12 m. oder auch mehr, erreichen kann. Andererseits gedeiht sie in einigen Ländern als Strauch. Der Stamm hat eine braune oder rötliche Farbe. Seine Blätter sind gefiedert und abwechselnd, aus 7-9 eiförmigen Blättchen zusammengesetzt, die lanzettförmig, ungeteilt, ungepaart sind. Der obere Teil hat eine grün glänzende Farbe, während der untere blässer ist. Die blassrosafarbigen Blüten sind achselbändige Trauben. Die Staubfäden sind purpurrot. Der Fruchtknoten ist durch eine rundliche, trockene, dünne, faltige Beere ersetzt und von herbem Geschmack. Er blüht im Mai.

Der Baum verbreitet wegen seines Harzes einen durchdringenden Geruch, ganz besonders bei Sonnenuntergang.

Der Baum wird erfolgreich gepfropft, wodurch er in Pistacia vera verwandelt wird und Pistazien trägt. Auf Pistacia terebinthus erzeugt die Aphide Pemphigus cornicularis Pass. grosse hornförmige Gallen (Gallae vel volliculi Pistacinae, Galle en corne, Judenschoten, Carobbe di Giudea, Cornu Caprae), die in der Gerberei oder zum Kauen verwendet werden. Das Holz des Baumes wird als Brennstoff oder zu Drechslerarbeiten verwendet.

Morphologie. Die Früchte sind klein, kugelig von der Grösse einer Kichererbse, anfangs grün, später rötlich und schliesslich während der Sommermonate, werden sie wieder grün. Sie werden auf Chios «Tsikuda» auf Cypern, Tremidia oder Tremithia und anderswärts «Kokonetza» genannt. Sie sind essbar frisch oder gesalzen; durch Auspressen ergeben sie 25-30% eines essbaren Öles. Durch Extraktion der Früchte mit Trichloräthylen¹ wurde bis 45% Öl gewonnen. Der übrigbleibende Kuchen wird als Schweinefutter benutzt. Die Früchte werden im August gesammelt. Die grossen Bäume tragen im Produktionsjahr (jedes zweite Jahr) je 65-70 kg Früchte. Das gewonnene Öl gilt als wohlschmeckender als

¹ J. CARRIERE-CH. SPINOS. Montpellier 1926.

das Olivenöl. Es wird 1 - 2 Wochen nach dem Auspressen kolliert und an Stelle des Olivenöls, besonders bei der Zubereitung von Kuchen, oder auch zu Beleuchtungszwecken, benutzt. Das nicht trocknende Terminthöl wurde von E. Emmanuel untersucht¹.

HARZ.

Durch Einritzen der Rinde der männlichen Individuen von *Pistacia terebinthus* im Mai und Juni fliesst ein wohlriechendes Harz, der Chios Terpentin, aus, von den Einheimischen «Krementina» genannt, welches anfangs halbflüssig, durchsichtig, und zähe ist, aber mit der Zeit kompakter wird. Nach längerem Einfluss der Luft wird das Harz fest und zerbrechlich. Zwei oder mehrere Einschnitte an den Bäumen werden in heissen Tagen des Sommers (Juni-August) ausgeführt. Das Harz lässt man bis zum Anfang des Herbstes auf flache Steine oder in Blechdosen fließen, die an der Basis des Baumes aufgestellt werden. Das Harz hat einen eigentümlichen, balsamischen Geruch, beissenden Geschmack und klebrige Konsistenz. Es wurde früher wegen seiner Seltenheit und der Nachfrage gefälscht.

Nach Thieselton Dyer² ist dieses Harz das alte aus Chios und Cypern stammende; nach dem Kolliren wurde es mit Wasser gekocht und geknetet. Nach Pasqua³ wurde das Harz zwecks Reinigung an der Sonne geschmolzen.

Das Harz findet sich in den schizogenen Sekretbehältern der Rinde.

Nach den Beschreibungen einiger Forscher war das sogenannte *Terebinthina veneta* das aus Chios stammende, welches die Venezianer von Chios nach Venedig transportierten, wo es den Namen ihrer Heimat annahm⁴.

ANWENDUNG.

Vor vielen Jahren wurde das Terminthöl als Volksheilmittel gegen Rheumatismus und Gicht angewandt und vor einigen Jahrzehnten wurde der *Terpentin* als Antisyphiliticum, Anthelminticum, Expectorans, schmerzstillendes Heilmittel in Form von Pillen und zwar in Dosis 0,2-0,5 gr sowie gegen den Krebs des Uterus benutzt. Er wurde als balsamisch, anregendes,

¹ E. EMMANUEL. Über das Chios Terminthöl. *Pharmaz. Monatshefte*, Wien, 1932, S. 252.

² TH. DYER. Notes on cyprian drugs. *Ph. Journ.*, 16 (1886) 385.—Vogl. Comment. z. öster. Pharm.

³ La Terebinthina di Scio. *Bull. R. Soc. Tosc. d'Ortio.*, 6, 1881, p. 19.

⁴ Dorvault,

aromatisches Diureticum verwendet¹. In der Pharmazie diente er zur Bereitung von Pillen, Salben und Pflastern und in der Technik als Kittmittel von Tongefässen und zur Herstellung von Firnissen. Die *Blätter* und die *Baumrinde* wurden gegen Albuminurie, Menopause und Ruhr verordnet².

Den Chios Terpentin haben folgende Pharmacopoeen zitiert: Französische I-V, Dänische I, Spanische III-IV, Griechische I, Portugiesische III, Venezuelische I-II³. Er wurde unter folgenden Namen eingeführt: Terebenthina Chia s. pistacia, s. vera, s. cypria, Balsamum cypricum, Terebenthine de Chio, T. de Chypre, T. du Térébinthe, T. de Scio, Cyprischer Terpentin, Chian turpentine, Trementina di Cipro.

CHEMIE.

Aus alten Mitteilungen von Wigner⁴ und Molden⁵ erfahren wir wenig über den Chios Terpentin⁶. Nach Wigner enthält er 9-12% rechtsdrehendes aether. Öl, 79-81% Mastix-Alpha Harz, 4-6% Benzoe-gamma Harz, Spuren von Bernsteinsäure und 2-7% Beimischungen. Die Konstanten sind nach E. Dietrich Säurezahl direkt 47, 13-48, 53, Verseifungszahl h. 66, 26-70. Von den Bestandteilen des 14% betragenden nach Terpentinöl Macis und Kampfer riechenden rechtsdrehenden (+12°, 6' bis 19°, 45')⁷ aether. Öles, dessen spez. Gewicht 0,868-0,869 beträgt, ist das Terpen in grösster Menge vorhanden. Es ist Pinen. Neben dem in zwei Modifikationen vorkommenden borneolartigen Körper, den Power als Asarol bezeichnet, findet sich auch der Essigäther und der Baldriansäureäther dieses Körpers darin. Eine indifferente neutrale Substanz der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ wird als Asarin beschrieben⁸.

Die Untersuchung von L. Reuter⁹ ist ausführlicher, aber dessen

¹ L. PLANCHON. Matière médicale I 476.

² G. DRAGGENDORF. Die Heilpflanzen, s. 395.

³ L. BRUNZ. M. JALOUX. Plantes officinales, 1918.

⁴ WIGNER. *Liebig's Ann.* 1880 S. 112 *Journ. Chem.* 1880 S. 1083. A. VOGL. *Pharmakognosie*, S. 457.

⁵ MODLEN *Pharm. Journ. Transact.* (3) 10 p. 913.

⁶ Kosteletzky IV 1256.— Parke Davis & Co p. 563.— *Pharm. Journ. Trans.* 1880 No 513 p. 854.— *Pharm. Zeit.* 1880 p. 642.— Christy & Co IV p. 40.

⁷ Flückiger *Arch. d. Ph.* 1881 S. 170.— Schimmel *Ber.* 1895 S. 57.

⁸ New Remed. 1880 p. 380.— *Pharm. Zeit* 1881 TSCHIRCH. Die Harze und die Harzbehälter 482.

⁹ *Schweizerische Apothekerzeitung*, 1913, 537.

Ergebnisse sind sehr verschieden von den meinigen. Es scheint, dass dies wegen des nicht genügenden und vielleicht nicht echten Untersuchungsmusters vorkommt. Dagegen wurde mein Muster von mir persönlich und in einer Menge von 3 kg. gesammelt.

DAS ROHPRODUKT

Der von mir auf der Insel Chios gesammelte Terpentin war dickflüssig, klebrig und nicht so klar. Nach einiger Zeit wurde er durch die Luft hart, durch Erwärmung wieder weich. Er ist dunkelgelb, und hat einen balsamisch-angenehmen Geruch, der den der anderen Terpentin-Arten übertrifft. Sein Geschmack ist harzbalsamisch und bitterlich. In einigen Werken wird angeführt, dass er mit Mastix ähnelt. Das ist vollkommen unwahr, da ja Mastix weiss, hart, tränen-ähnlich und wohlriechend ist.

Das Rohprodukt enthielt mechanische Beimischungen von Holzfragmenten, Rindenstückchen, Laub u. s. w., die vor der Untersuchung entfernt wurden.

Das Harz löste sich in Alkohol, Äther, Azeton, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Es ist wenig löslich in Pyridin, Methyl- und Amylalkohol, Petroläther. In Wasser und Kalilauge ist es unlöslich. Die Ätherlösung des Harzes rötete blaues Lackmuspapier, woraus man auf die Anwesenheit von Harzsäuren schliessen dürfte.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist $71,2 - 73^{\circ}$.

Säure- und Verseifungszahlen des Rohharzes

Säurezahl

a) Direkt..	79,52-82,32
Im Mittel aus vier Bestimmungen	81,61
b) Indirekt	91,98-92,96
Im Mittel aus vier Bestimmungen	92,67

Verseifungszahl

a) Kalt	n. 6. St	101,64
	» 12 »	115,84
	» 24 »	122,72
	» 48 »	128,60
	Im Mittel	117,22
b) heiss	n. 4 St.	148,52
	» 3 »	129,64
	» 2 »	108,60
	» 1 »	97,44
	Im Mittel	121,05

Das Rohprodukt zeigte unter dem Mikroskop keine krystallinische Struktur.

Der Chios Terpentin wurde in Äther gelöst. Nach der vollständigen Klärung der Lösung wurde die Mischung abfiltriert. Aus 1000 gr. blieben an mechanischen Beimischungen 78,3 gr. zurück. Also 7,83%. Das klare Filtrat war gelblich.

AUSSCHÜTTELUNG MIT AMMONKARBONATLÖSUNG

TERMINTHSÄURE.

Die Ätherlösung des Harzes wurde mit 1% Ammoniumkarbonatlösung 47 mal ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Die so abgeschiedene amorphe Harzsäure wog nach dem Trocknen auf dem Tonteller 3,1%. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Ausschütteln wurde sie rein weiss. Es wurde nun versucht, diese Säure durch verschiedene Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen, aber es wurden keine Krystalle erzielt. Mit alkoholischer Bleiazetatlösung konnte die Säure nicht zerlegt werden; sie bildete ein in Alkohol lösliches Bleisalz, welches durch Essigsäure zerlegt werden konnte. Die Säure hatte den Schmelzpunkt 136-137° C und löste sich in Äther, Alkohol Chloroform, Azeton, Benzol, Toluol, Amyl- und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser war sie unlöslich.

Die Säure wurde *Terminthsäure* genannt, von dem griechischen Worte Terminthos abgeleitet. Diese wurde über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab:

I	0,1260 g.	Säure	ergaben	0,3548 g.	CO ₂	und	0,1006 g.	H ₂ O
II	0,1535 »	»	»	0,4312 »	»	»	0,1220 »	»
III	0,1105 »	»	»	0,3110 »	»	»	0,0883 »	»

Der Prozentgehalt beträgt somit:

	I	II	III	Im Mittel	Berechnet für die Formel C ₁₄ H ₃₀ O ₂
C =	76,79	76,61	76,75	76,718	76,36
H =	8,93	8,89	8,94	8,92	9,16

Das Molekulargewicht wurde bei Anwendung der kryoskopischen Methode (nach Beckmann) mit Hilfe von konz. Essigsäure zu 222,3 und 235,5 (Mittel 228,9) ermittelt.

(Mol. Gewicht C₁₄H₂₀O₂ = 220,16).

Kaliumsalz. Die reine Säure wurde in heisser verd. Kalilauge bis zur Sättigung gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die aus äusserst feinen Nadeln besteht. Das Salz wurde bei 100° getrocknet. Es enthielt 14,81% K. Die Formel $C_{14}H_{19}O_2 K$ enthält 15,11% K.

Silbersalz. Eine alkoholische Lösung der Säure versetzte ich mit alkoholischer Silbernitratlösung im Überschuss, dann wurde tropfenweise sehr verd. alkoholische Ammoniakflüssigkeit zugesetzt. Das Silbersalz fiel in Form feiner weisser Flocken aus. Es wurde vom überschüssigen Silbernitrat befreit und bei 80° getrocknet. Im Wasser war es unlöslich. Am Licht wurde es nicht verändert. Es enthielt 32,76% Ag. Die Formel $C_{14}H_{19}O_2 Ag$ verlangt 33,02% Ag.

Das Monojodadditionsprodukt $C_{14}H_{20}O_2 J$ verlangt 57,7% J. Jodzahl im Mittel 58,5 J.

Die *Terminthsäure* ist also einbasisch. Zieht man die direkte Titration in Betracht, so erhält man folgende Werte:

Die Säurezahl im Mittel (direkt und indirekt) ist 254,0. Also 100 g. der Säure 17,68 K. Berechnet würden 100 $C_{14}H_{20}O_2$ zur Bildung von $C_{14}H_{19}KO_2$: 17,72 K.

Phytosterinreaktionen der Terminthsäure

1. *Liebermann'sche Reaktion*: Zimmtbraun, rot, gelbrot.
2. *Salkowski-Hesse'sche Reaktion*: H_2SO_4 Orangenfarbig braun; $CHCl_3$ gelblich.
Tropfenreaktion: keine Färbung.
3. *Mach'sche Reaktion*: Der rotbraune Rückstand ergab eine gelbe Flüssigkeit.
4. *Tschugaeff'sche Reaktion*: Kirschrot. Essigsäure farblos.
5. *Hirschsohn'sche Reaktion*: Rotgelblich nach 24 St. Olivengrün.
6. *Schiff'sche Reaktion*: Braunrot.

AUSSCHÜTTELUNG MIT NATRIUMKARBONATLÖSUNG

Nachdem die ätherische Harzlösung an Ammoniumkarbonat nichts mehr ergab, wurde sie nach dem Waschen mit destilliertem Wasser, mit 3%iger Sodalösung in dergleichen Weise, wie bei den Ammoniumkarbonatausschüttelungen, behandelt. Das Gesamtgewicht der erhaltenen Säure betrug 62,8% des Rohprodukts. Die alkoholische Lösung der ausgeschüttelten und mit salzsäurehaltigem Wasser zerlegten Säure liess sich mit alkoholischer Bleiazetatlösung in zwei Komponenten zerlegen, in die ein alkoholunlösliches Bleisalz gebende *Terminthinsäure* und die ein alkohollösliches Bleisalz gebende *Termintholsäure*.

THERMINTHINSÄURE.

Diese Harzsäure löste sich in den bekannten Harzlösungsmitteln und nach der Reinigung hatte sie einen Schmelzpunkt von 123,50-124°. Die Lösungen besaßen eine saure Reaktion.

Elementaranalysen.

I	0,1120 g.	Substanz	gaben	0,2815 g.	CO ₂	und	0,0864 g.	H ₂ O
II	0,2135 »	»	»	0,5361 »	»	»	0,1647 »	»
III	0,1382 »	»	»	0,3492 »	»	»	0,1075 »	»

In Prozenten

	I	II	III	Im Mittel	Berechnet für die Formel C ₁₆ H ₂₄ O ₄
C =	68,54	68,47	68,90	68,637	68,57
H =	8,38	8,56	8,63	8,523	8,57

Das Molekulargewicht wurde bei Anwendung der kryoskopischen Methode (nach Beckmann) mit Hilfe von Essigsäure konz. im Mittel zu 266 ermittelt.

Mol. Gewicht C₁₆H₂₄O₄ = 280,2.

Kaliumsalz Enthält 12,06% K

Berechnet für C₁₆H₂₃O₄K = 12,26% K

Silbersalz Enthält 27,31

Berechnet für C₁₆H₂₃O₄Ag = 27,64% Ag

Das Jodadditionsprodukt C₁₆H₂₄O₄J verlangt 45,35% J.

Jodzahl im Mittel 46,8

Auch diese Säure ist einbasisch.

Phytosterinreaktionen der Terminthinsäure

1. *Liebermann'sche Reaktion*: Hellgelb.
2. *Salkowski-Hesse'sche Reaktion*: Orangerot, blutrot.
CHCl₃ gelblich. Tropfenreaktion: keine Färbung
3. *Mach'sche Reaktion*: Der braune Rückstand veränderte sich zu schwarzviolett.
4. *Tschugaeff'sche Reaktion*: Rotbraun. Essigsäure farblos.
5. *Hirschsohn'sche Reaktion*: Gelb, olivengrün
6. *Schiff'sche Reaktion*: Gelbbraun.

TERMINTHOLSÄURE

Diese löste sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Sie hatte einen Schmelzpunkt von 101,5-102° (nach der Reinigung).

Elementaranalysen.

I	0,1274 g.	Säure	ergaben	0,2992 g.	CO ₂	und	0,1117 g.	H ₂ O
II	0,1372 »	»	»	0,3232 »	»	»	0,1201 »	»
III	0,1932 »	»	»	0,4543 »	»	»	0,1638 »	»

Der Prozentgehalt beträgt somit:

	I	II	III	Im Mittel	Berechnet für die Formel $C_{13}H_{23}O_4$
C =	64,05	64,2	64,13	64,13	64,19
H =	9,70	9,69	9,48	9,62	9,46

Das Molekulargewicht wurde bei Anwendung der kryoskopischen Methode mit Hilfe von Essigsäure konz. im Mittel zu 232,2 ermittelt Molek. Gewicht $C_{13}H_{23}O_4 = 243$.

Kaliumsalz Enthält 13,58% K
Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4K = 13,88\%$ K

Silbersalz Enthält 30,51% Ag
Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4Ag = 30,86\%$ Ag

Das Jodadditionsprodukt $C_{13}H_{25}O_4J$ verlangt 52,26% J
Jodzahl im Mittel 54,0 J.

Auch diese Säure ist einbasisch.

Phyosterinreaktionen der Termintholsäure.

1. *Liebermann'sche Reaktion*: Gelbbraun, braun
2. *Salkowski-Hesse'sche Reaktion*: Rotgelb, $CHCl_3$: farblos, Tropfenreaktion: keine Färbung.
3. *Mach'sche Reaktion*: Der Rückstand, schwarzrot, veränderte sich nicht.
4. *Tschugaeff'sche Reaktion*: Rotbraun, Essigsäure farblos.
5. *Hirschsohn'sche Reaktion*: Rosa, dunkelgrün.
6. *Schiff'sche Reaktion*: Gelb.

AUSSCHÜTTELUNGEN MIT NATRIUMHYDROXYDLÖSUNG

TERMINTHOLINSÄURE.

Die durch 1% Ammoniumkarbonat- und 3% Sodalösung ausgeschüttelte ätherische Harzlösung wurde auf dieselbe Weise mit 1% Kalilauge wie bei den ersten Ausschüttelungen, behandelt. Das Gesamtgewicht der erhaltenen Säure betrug 3,4% des Rohprodukts. Diese löste sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Sie hatte nach der Reinigung einen Schmelzpunkt 127,5 - 128°. Die Säure wurde Termintholinsäure genannt.

Elementaranalysen.

I	0,1532 g. Säure	ergaben	0,4276 g. CO_2	und	0,1353 g. H_2O
II	0,1825 »	»	0,5100 »	»	0,1600 »
III	0,1110 »	»	0,3080 »	»	0,0972 »

Der Prozentgehalt beträgt somit :

	I	II	III	Im Mittel	Berechnet für die Formel $C_{22}H_{34}O_3$
C =	76,11	76,20	75,67	76,99	76,30
H =	9,81	9,74	9,73	9,76	9,83

Das Molekulargewicht wurde bei Anwendung der kryoskopischen Methode mit Hilfe von Essigsäure konz. im Mittel zu 352 ermittelt.

Molek. Gewicht $C_{22}H_{34}O_3 = 346$

Kaliumsalz Enthält 9,96 % K

Berechnet für $C_{22}H_{33}O_3K = 10,15$ % K

Silbersalz Enthält 23,59 % Ag

Berechnet für $C_{22}H_{33}O_3Ag = 23,84$ % Ag

Das Jodadditionsprodukt $C_{22}H_{34}O_3J$ verlangt 36,7 %

Jodzahl im Mittel 38,1 J.

Auch diese Säure ist einbasisch.

Phytosterinreaktionen der Termintholinsäure.

1. *Liebermann'sche Reaktion* : Gelb, bräunlich, grünbraun
2. *Salkowski-Hesse'sche Reaktion* : Gelbbraun, schmutziggelbbraun. $CHCl_3$: farblos, Tropfenreaktion : keine Färbung.
3. *Hirschsohn'sche Reaktion* : Grün, blauviolett.
4. *Tschugaeff'sche Reaktion* : Gelb, rosa.
5. *Mach'sche Reaktion* : Braun violett.
6. *Schiff'sche Reaktion* : Braunrot.

DAS ÄTHERISCHE ÖL.

Nachdem die ätherische Lösung des Harzes durch Alkali erschöpft war wurde der Äther abdestilliert und das ätherische Öl mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Öl wurde mit Kochsalz ausgesalzen und mit Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Der Äther wurde abdestilliert und das Öl mit Chlorcalcium getrocknet. Es roch angenehm nach Abiesterpentin und war farblos und leicht beweglich.

Die Quantität des erhaltenen Öles betrug 16 % ca.

Das spezifische Gewicht war 15° 0,86,95.

Der Siedepunkt 157°.

Die Polarisation + 33,5 (in 200 m.m. R) nach Schmidt-Hänsch.

Der Refraktionskoeffizient 1,4668 bei 26,50 nach Abbe-Pulfrich.

Das Öl konnte in 2 Fraktionen getrennt werden.

I 157-165° war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit (74%) von terpeninartigem Geruch.

II 165-190° war eine gelbliche Flüssigkeit mit etwas unangenehm empyreumatischem Geruch (26%).

Ich behalte mir vor das ätherische Öl später weiter zu studieren.

DAS RESEN.

Das Resen stellte den bei der Destillation mit Wasserdämpfen in der Kochflasche zurückgebliebenen Anteil dar; ca 6% war in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton u. s. w. löslich. Es war in analysenreiner Form nicht zu erhalten.

Cholesterinreaktionen.

1. *Liebermann'sche Reaktion*: Rötlich, braun.
2. *Salkowski-Hesse'sche Reaktion*: Gelb mit Fluorescenz. CHCl_3 : Gelblich. Tropfenreaktion: Bräunlich.
3. *Hirschsohn'sche Reaktion*: Braun, dunkelviolett.
4. *Tshugaeff'sche Reaktion*: Rötlich gelb.
5. *Mach'sche Reaktion*: Rötlich gelb.
6. *Schiff'sche Reaktion*: Rot.

BITTERSTOFF.

Im Filtrate der ersten Fraktionen, welche infolge Ausschütteln mit Alkali gelblich-braun gefärbt waren und einen Mastix-ähnlichen Geruch und bitterlichen Geschmack hatten, war noch ein Bitterstoff enthalten. Dieser gab folgende Reaktionen: Mit Bleiacetat einen gelblichflockigen Niederschlag. Eisenchlorid rief eine gelbe Fällung hervor. Mit Gerbsäure erfolgte nach einigen Stunden ein brauner Niederschlag. Die alkoholische Lösung des Rückstandes wurde zum Krystallisieren zur Seite gesetzt, doch ohne Erfolg.

TROCKENE DESTILLATION.

Das Harz wurde auf dem Sandbad der trockenen Destillation unterworfen. Zuerst destillierten wenige Tropfen Wasser über und dann zwischen 96-145° ein farbloses, leicht bewegliches terpeninartig riechendes Öl, welches sauer reagierte. Die Ausbeute war 28% ca. Das zwischen 145-200° übergehende Destillat war flüssig, gelblich, leicht beweglich, empyreumatisch riechend. Die Ausbeute war 7% ca. Das zwischen 200-350° übergehende Destillat war gelb, sirupartig, empyreumatisch riechend. Die Ausbeute betrug 53% ca. Das über 350° übergehende Destillat war dunkelbraun, von

Salbenkonsistenz, starkfluorescierend, empyreumatisch riechend. Die Ausbeute war 2%. In der Retorte blieb Kohle zurück.

In den Fraktionen haben wir Bernsteinsäure nicht nachweisen können.

ALLGEMEINE ERGEBNISSE

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

- I. In Ammoniumkarbonat lösliche einbasische Säure *Terminthsäure*
 $C_{14}H_{20}O_2$ 3,1%
- II. In Natriumkarbonat lösliches Säuregemisch 62,8%
 - a) Mit Bleiazetatlösung fällbare einbasische Säure: *Terminthinsäure* $C_{16}H_{24}O_4$
 - b) Mit Bleiazetatlösung nicht fällbare einbasische Säure: *Termintholsäure* $C_{13}H_{23}O_4$
- III. In Natriumhydroxydlösung lösliche einbasische Säure: *Termintholinsäure* $C_{22}H_{34}O_8$ 3,4%.
- IV. Ätherisches Öl 16%.
- V. Resen 6%.
- VI. Bitterstoff.
- VII. Der Rest sind mechanische Beimengungen.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἡ φαρμακοχημικῶς ἐρευνηθεῖσα χιακὴ τερεβινθίνη κατεδείχθη ἀποτελουμένη ἐκ τῶν μονοβασικῶν ρητινικῶν ὀξέων α) Τερμινθικοῦ ὀξέος $C_{14}H_{20}O_2$, β) Τερμινθινοῦ ὀξέος $C_{16}H_{24}O_4$, γ) Τερμινθολικοῦ ὀξέος $C_{13}H_{23}O_4$ καὶ δ) Τερμινθολινοῦ ὀξέος $C_{22}H_{34}O_8$. Προσέτι ἐξ αἰθερίου ἐλαίου, ρεζίνης καὶ πικρῶν οὐσιῶν.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Χρησιμοποίησις τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ σιδήρου*, ὑπὸ Ἐμμανουὴλ Βογιατζάκη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ σιδήρου ἐπροτάθησαν μέχρι σήμερον πλείστα ὅσαι μέθοδοι. Ἐξ αὐτῶν αἰ συνήθως χρησιμοποιούμεναι δύο, ἡ σταθμικὴ καὶ ἡ ὄγκομετρικὴ, παρουσιάζουν πλείστα μειονεκτήματα ἀπὸ ἀπόψεως ἀκριβείας καὶ ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἡ ὑπὸ τῶν Penny καὶ Wallace προταθεῖσα ὄγκομετρικὴ μέθοδος, ὡς τελεωποιημένη

* EMMANUEL VOYATZAKIS.— *Emploi du stannochlorure de potassium dihydraté dans le dosage du Fer.*