

Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra austriaca* Endl. und *Pinus pinaster* Ait.

W. Lange

Ordinariat für Holztechnologie – Holzchemie der Universität Hamburg

G. Weißmann

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg

Aus den nichtflüchtigen neutralen Diterpenbestandteilen der drei Kiefernharze wurden Carbonyl- und Hydroxylverbindungen (primäre und sekundäre Alkohole) zunächst abgetrennt und die einzelnen Fraktionen gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Harzaldehyde und Harzalkohole, die in ihrer Struktur den Kiefernharzsäuren entsprechen, bilden mengenmäßig die wichtigsten Bestandteile. In den übrigen Neutralteilen liegen komplexe Gemische von Diterpenkohlenwasserstoffen, tertiären Alkoholen und Harzsäuremethylestern vor.

Composition of neutrals from gum rosin of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra austriaca* Endl., and *Pinus pinaster* Ait.

From the nonvolatile neutral diterpene components of the pine resins carbonyls and alcohols (primary and secondary) were separated and the various fractions were analysed by GC and GC/MS. Resin aldehydes and alcohols having the same structure as the pine resin acids are the main components. The remaining neutral components are complex mixtures of diterpene hydrocarbons, tertiary alcohols, and resin acid methyl esters.

1 Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen über die Neutralteile des Balsamkolophoniums von Kiefernarten der Sektion *Eupitys*, Subgenus *Diploxylon*, haben die Verfasser kürzlich über *P. massoniana*, *P. merkusii* und *P. luchuensis* berichtet (Weißmann, Lange 1987). In der vorliegenden Publikation soll die Reihe mit den Harzen von *P. sylvestris*, *P. nigra* var. *austriaca* und *P. pinaster* fortgesetzt werden. Auch diese Kiefern werden zur Gewinnung von Harzbalsam durch Lebendharzung herangezogen, so etwa *P. sylvestris* u. a. in der DDR und *P. pinaster* in gewissem Umfang in Südwestfrankreich und auf der iberischen Halbinsel. Die Schwarzkiefer wurde zumindest bis vor einigen Jahren in Österreich geharzt.

Über die Zusammensetzung der neutralen Bestandteile aus Kiefernharz liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Die Arbeitsgruppe um Pentegova (Shmidt, Pentegova 1968, 1969; Morozkov et al. 1972) hat Untersuchungen über die Neutralteile der *P. sylvestris* durchgeführt, wobei u. a. Diterpenkohlenwasserstoffe, Harzalkohole und -aldehyde, Harzsäuremethylester sowie einige 18-Nordterpene identifiziert wurden. In Finnland haben sich Holmbom et al. mit der Analyse der Holzextrakte von *P. sylvestris* und *P. nigra* beschäftigt (Yildirim, Holmbom 1978). In den unverseifbaren Anteilen der Extrakte konnten neben Sterinen als Hauptbestandteilen auch Diterpenkohlenwasserstoffe, Harzalkohole

und -aldehyde und Harzsäuremethylester nachgewiesen werden, die naturgemäß auch in den Neutralteilen der Harzbalsame zu erwarten sind. Über die neutralen Komponenten aus dem Harz von *P. pinaster* konnten hingegen keine Literaturangaben gefunden werden.

2 Material und Methoden

Für die Untersuchungen standen Harzbalsame bzw. Balsamkolophonium der drei Arten zur Verfügung. Balsamkolophonium von *P. pinaster* wurde uns freundlicherweise von der Firma Resineland in Dax (Landes), Frankreich, überlassen, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Harzbalsam von *P. sylvestris* wurde von uns durch Lebendharzung im Arboretum des Instituts für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung der BFH in Großhansdorf bei Hamburg gewonnen. Harzbalsam von österreichischer Schwarzkiefer (*P. nigra* var. *austriaca*) stand uns von einer früheren Untersuchung in ausreichender Menge zur Verfügung. Aus den Harzbalsamen wurde das entsprechende Balsamkolophonium durch Abtrennung der Terpentine durch erschöpfende Wasserdampfdestillation gewonnen.

Zur Gewinnung der neutralen Bestandteile wurden die Harze in Methanol gelöst, mit wäßriger Kalilauge neutralisiert und anschließend mit Ether perkoliert. Aus den Neutralteilen wurden dann die Carbonylverbindungen durch Reaktion mit Girard-Reagenz T und die primären und sekundären Alkohole durch Überführung in die sauren Phthalsäureester abgetrennt. Die Ausbeuten an Neutralteilen und die Anteile der verschiedenen Fraktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Gewinnung der Fraktionen sowie zu den gaschromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen sind einer früheren Publikation zu entnehmen (Weißmann, Lange 1987).

Tabelle 1. Zusammensetzung der Diterpenbestandteile von Balsamkolophonium

	<i>P. sylvestris</i> %	<i>P. nigra</i> austr. %	<i>P. pinaster</i> %
Freie Harzsäuren	93,7	96,0	95,9
Neutralteile	6,3	4,0	4,1
Carbonylfraktion	3,4	1,9	1,0
Hydroxylfraktion	1,8	1,6	1,5
übrige Neutralteile	1,1	0,5	1,6

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zusammensetzung der Carbonylfractionen

Die Abtrennung der Harzaldehyde und -ketone aus den Gesamtneutralteilen gelingt über die wasserlöslichen Girard-Hydrazone mit anschließender Spaltung dieser Hydrazone durch Mineralsäuren, wobei die ursprünglichen Carbonylverbindungen praktisch quantitativ wiedergewonnen werden. Etwa vorliegendes Laevopimaral sollte allerdings unter diesen Bedingungen zu Abietal isomerisiert werden.

Die Carbonylfractionen wurden gaschromatographisch auf einer unpolaren Quarz-Kapillarsäure (DB-5, 25 m, J&W Scientific) mit einem Temperaturprogramm von 150 bis 250 °C, Anstiegsrate 2,5 °C/min. analysiert. Hauptbestandteile sind in allen Fällen Harzaldehyde, wobei Pimaral dominiert. In Tabelle 2 sind die aus den Flächenwerten errechneten Anteile der einzelnen Verbindungen sowie die relativen Retentionszeiten bezogen auf d-Pimaral angegeben, wobei nur Verbindungen mit mehr als 1% berücksichtigt wurden.

Die Carbonylfraction von *P. sylvestris* besteht zu etwa 62% aus Pimaral. Isopimaral und Sandaracopimaral wurden mit 9% bzw. 1% nachgewiesen. Daneben liegen etwa 20% Aldehyde vom Abietantyp vor. Hierbei bildet Abietal mit ca. 12% den Hauptbestandteil. Bei der unbekannt

Tabelle 2. Zusammensetzung der Carbonylfractionen aus Kiefernharzen

Verbindung	R_{rel}	Pinus	Pinus	Pinus
		<i>syvestris</i>	<i>nigra</i> austr.	<i>pinaster</i>
		%	%	%
19-Norpimara-8(14), 15-dien-3-on	0,92	-	-	7
Pimara-8(14), 15-dienal ^a (d-Pimaral)	1,00	62	44	45
Keton ($M = 286$, Sandaraco- pimaradien-3-on?)	1,01	-	-	2
Isopimara-8(14), 15-dienal (Sandaracopimaral)	1,03	1	1	1
Isopimara-7, 15-dienal (Isopimaral)	1,10	9	40	26
Palustral	1,12	3	2	2
Dehydroabietal	1,18	2	1	1
Abietal	1,25	12	7	6
Neobietal	1,37	2	2	2
nicht identifiziert	1,38	-	-	1
nicht identifiziert	1,46	1	-	-
nicht identifiziert ($M = 314$, Norketoester?)	1,57	4	-	-
Summe der Verbindungen über 1%		96	97	93
Summe der identifizierten Verbindungen		91	97	90
Summe der Verbindungen vom Pimaran-/Isopimarantyp		72	85	81
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		19	12	11

^a R_i (Pimaral): 20,7 min

Verbindung (R_{rel} 1,57; ca. 4%) sollte es sich nach dem Massenspektrum um einen nor-Ketoester (Norketodehydroabietinsäure-Methylester?), M^+ 314 handeln. Leider gelang es nicht, diese Verbindung für weitere Untersuchungen rein abzutrennen.

Die Aldehydfraction von *P. nigra austriaca* besteht praktisch nur aus einem Gemisch der „normalen“ Harzaldehyde. Pimaral und Isopimaral sind mit etwa 44% bzw. 40% die Hauptkomponenten, daneben wurden etwa 1% Sandaracopimaral nachgewiesen. Aldehyde vom Abietantyp sind insgesamt nur mit etwa 12% im Gemisch nachzuweisen.

In der Carbonylfraction von *P. pinaster* dominieren mit etwa 45% bzw. 26% ebenfalls Pimaral und Isopimaral. Nur etwa 11% an Harzaldehyden vom Abietantyp ließen sich nachweisen. In der Carbonylfraction liegen außerdem zwei Ketone vor, wovon es sich bei dem ersten (R_{rel} 0,92) um ein Norketon handeln muß (M^+ 272). Die Ketone ließen sich durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Petrolether (40–60°)/Diethylether relativ leicht von den normalen Harzaldehyden trennen. Während die Aldehyde bereits mit 5–10% Ether zu eluieren sind, konnten Ketone erst nach Zusatz von etwa 30% Ether von der Säule heruntergelöst werden. Das Norketon war in einer Fraktion zu 70% angereichert und ließ sich durch Kristallisation aus Ethanol fast rein darstellen.

IR: 2953, 2907, 2853 (C–H Valenzschw.); 1703 (–C=O); 1449, 1379 (C–H bzw. –CH₃ Valenzschw.); 1172 (C–O Valenzschw.); 993, 920 (–CH=CH₂); 858 (C=CH–).

H-NMR (CDCl₃): 0,95 ppm (δ) (C–CH₃, 3H,S); 1,02 ppm (δ) (C–CH₃, 3H,S); 1,02 ppm (δ) (CH–CH₃, 3H,D); 5,25 ppm (δ) (C=CH–, 1H,S); 4,80–5,15 u. 5,55–6,00 ppm (δ) (3H, olef., ABX-System)

Nach den NMR-spektroskopischen Daten, insbesondere nach dem Aufspaltungsmuster des ABX-Systems, das mit denen von Pimaral und Methylpimaral übereinstimmt, kommt der Verbindung die Struktur eines Norpimaradienons zu. Die positive Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol (Zimmermann-Test) deutet auf eine Ketogruppe am C-3. Die Lage der Ketogruppe und die Stellung der Methylgruppe am C-4 ließen sich aus dem H-NMR-Spektrum des dem Keton entsprechenden Alkohols ableiten, der durch LiAlH₄-Reduktion erhalten wurde.

H-NMR (Alkohol, in CDCl₃): 0,72 ppm (δ) (C–CH₃, 3H,S); 1,01 ppm (δ) (C–CH₃, 3H,S); 1,01 ppm (δ) (CH–CH₃, 3H,D); 3,13 ppm (δ) (Carbinolproton, 1H, Sextett, $J_{aa} = 9,5$ Hz, $J_{ca} = 4,5$ Hz, Triplett mit $J = 9,5$ Hz zum Sextett aufgespalten); 5,18 ppm (δ) (C=CH–, 1H,S); 4,75–5,12 und 5,50–6,00 ppm (δ) (3H, olef., ABX-System)

Bestimmend für die Zuordnung von Hydroxylgruppe und Methylgruppe ist das Aufspaltungsmuster des Carbinolprotons bei 3,13 ppm (δ). Bei Vorliegen einer Hydroxylgruppe am Ring A kann das oben aufgeführte, zum Sextett aufgespalte Triplett nur erhalten werden, wenn die Hydroxylgruppe sich in β -Stellung am C-3 (equatorial) und die Methylgruppe in α -Stellung am C-4 (equatorial) befindet. Die Position der OH-Gruppe am Ring A wurde durch das Auftreten von m/e 121 als Basispeak im MS des Alkohols geklärt. Somit kommt dem durch Reduktion des Norketons erhaltenen Alkohols die Struktur von 19-Norpimara-8(14),15-dien-3 β -ol und dem Keton selbst die Struktur von 19-Norpimara-8(14),15-dien-3-on zu. Diese Verbindung wurde von Norin und Winell (1971) bereits im Rindenextrakt von *Pinus sylvestris* gefunden.

Bemerkenswert ist, daß im Massenspektrum des 19-Norpimara-8(14),15-dien-3-ons nicht ein Fragment m/e 137 als Basispeak auftritt (MS siehe Bild 1). Nach Audier et al. (1966) verläuft die Spaltung von Pimara- bzw. Isopimara-

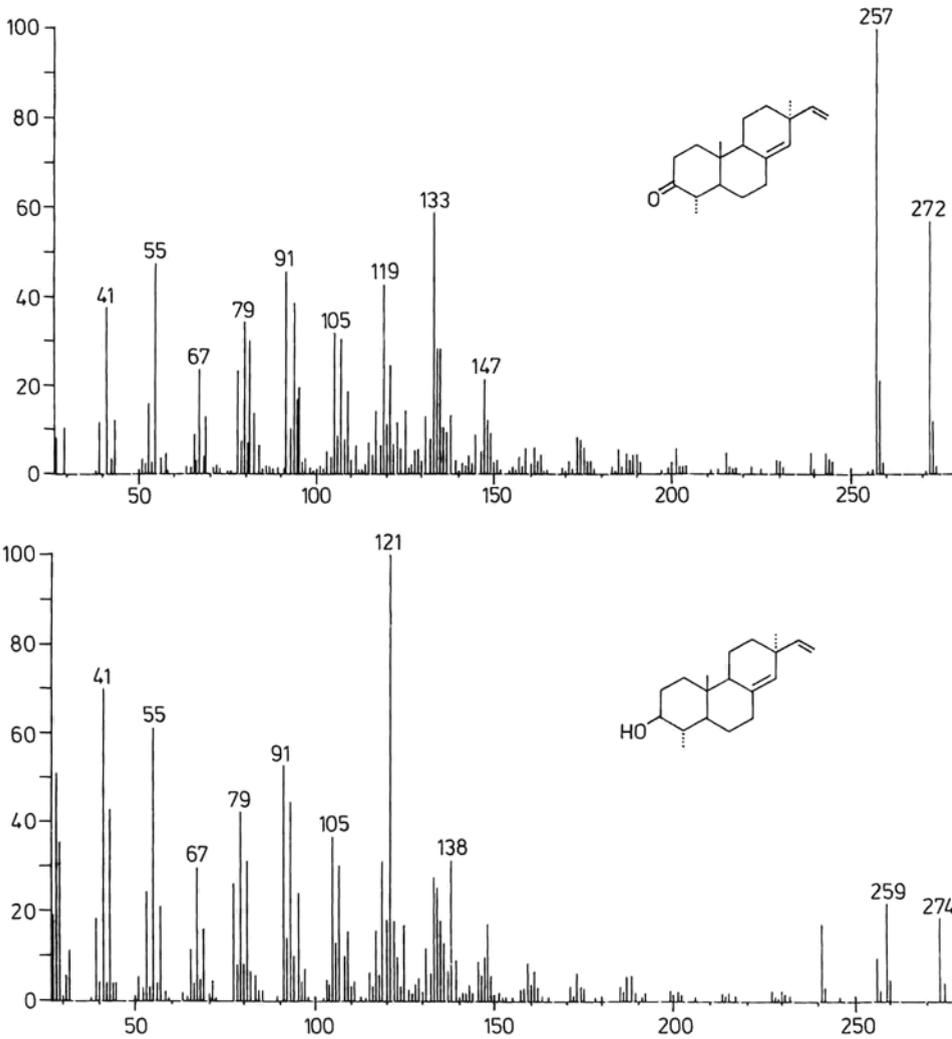
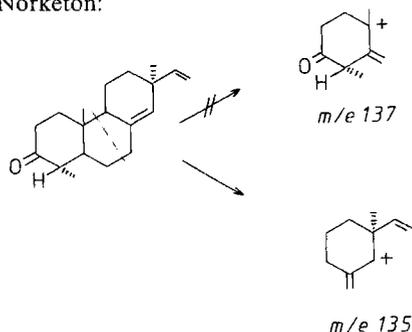
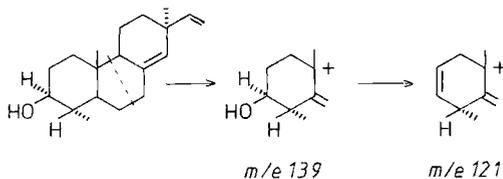


Bild 1. Massenspektren von 19-Norpimara-8(14),15-dien-3-on bzw. -3β-ol
Fig. 1. Mass spectra of 19-Norpimara-8(14),15-dien-3-on resp. -3β-ol

8(14),15-dienen mit einer Ketogruppe in 3-Stellung, wie zu erwarten, zwischen den C-Atomen 6/7 und 9/10. Die Ladung verbleibt jedoch im Gegensatz zu den Verbindungen ohne Ketofunktion am Ring C. Bei niedriger Ionisierungsspannung (15 eV) konnten sie eine prominente Masse m/e 135 finden. Das gleiche gilt offensichtlich auch für ein entsprechendes Norketon:



Das nach Reduktion des Norketons erhaltene 19-Norpimara-8(14),15-dien-3β-ol wies hingegen erwartungsgemäß das Fragment m/e 121 als Basispeak auf (MS siehe Bild 1):



Das zweite Keton (R_{rel} 1,01) konnte in einer kleinen Fraktion nur zu etwa 50% angereichert werden, ließ sich aber nicht rein isolieren. Das Massenspektrum zeigt ein Molekulargewicht von 286 (M^+ , 40%) und eine prominente Masse bei 271 ($M-CH_3$, 53%). Im Massenbereich unterhalb 210 stimmt es mit dem des Norketons weitgehend überein. Die Reduktion der Ketonfraktion mit $LiAlH_4$ lieferte ein Alkoholgemisch, das erneut massenspektrometrisch untersucht wurde. Die dem unbekanntem Keton entsprechende Hauptverbindung liefert ein Massenspektrum, das mit dem von 3β-Hydroxysandaracopimaradien weitgehend identisch ist. Danach dürfte es sich bei dem Keton um Pimara- bzw. Iopimara-8(14),15-dien-3-on handeln, zwischen denen anhand des Massenspektrums nicht unterschieden werden kann.

3.2 Zusammensetzung der Hydroxyfraktionen

Die primären und sekundären Alkohole aus den Neutralteilen der Harze wurden nach Abtrennung der Carbonylverbindungen durch Reaktion mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin in die sauren Phthalsäureester überführt, die durch Extraktion mit Alkali von den übrigen Neutralteilen abgetrennt werden konnten. Durch Verseifung mit ethanolischer Kalilauge lassen sich die ursprünglichen Alkohole wiedergewinnen. Analog zu den Harzaldehyden der Carbonylfractionen bilden primäre Harzalkohole mit der Struktur der normalen Kiefernharzsäuren die Hauptbestandteile dieser Fraktionen.

Tabelle 3. Zusammensetzung der Hydroxyfraktionen aus Kiefernharzen

Verbindung	R_{rel}	Pinus	Pinus	Pinus
		sylvestris	nigra	pinaster
		%	austr. %	%
nicht identifiziert ($M = 288$)	0,89	1	–	–
nicht identifiziert ($M = 288$)	0,90	2	–	–
3 β -Hydroxysandaracopimaradien oder 3-Hydroxypimara-8, (14),15-dien	0,91	3	2	3
Pimara-8, 15-dien-18-ol	0,99	3	–	–
Labda-8(17), 13-dien-15-ol (Anticopalol)	0,99	–	–	6
Pimara-8(14), 15-dien-18-ol ^a (d-Pimarol)	1,00	40	37	53
Isopimara-8(14), 15-dien-18-ol (Sandaracopimarol)	1,05	1	1	1
Isopimara-7, 15-dien-18-ol (Isopimarol)	1,09	3	45	16
Palustrol	1,11	3	–	–
nicht identifiziert	1,14	1	–	–
Dehydroabietol	1,17	3	–	1
Abietol	1,22	13	3	6
nicht identifiziert	1,23	3	–	–
nicht identifiziert	1,25	1	–	–
Neoabietol	1,32	4	1	2
nicht identifiziert	1,38	3	–	–
Pimara-8(14), 15-dien-12 β - 18-diol	1,39	–	1(?)	–
Summe der Verbindungen über 1%		81	90	88
Summe der identifizierten Verbindungen		73	89	88
Summe der Verbindungen vom Pimaran/ Isopimarantyp		50	86	73
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		23	4	9
Summe der Verbindungen vom Labdantyp		–	–	6

^a R_i (Pimarol: 23,1 min)

deren Zusammensetzung in Tabelle 3 aufgeführt ist. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden gleichfalls auf der unpolaren DB-5-Säule vorgenommen.

In der Hydroxyfraktion von *P. sylvestris* bilden Pimarol und Abietol die Hauptbestandteile neben geringen Mengen anderer primärer Harzalkohole. Vor dem Pimarol sind im Gaschromatogramm (GC-Bedingungen wie bei den Carbonylverbindungen) vier Verbindungen zu erkennen, die nach dem Massenspektrum alle ein Molekulargewicht von 288 aufweisen. Wie durch Vergleich des Retentionsvolumens (R_{rel} 0,99) und des Massenspektrums nachgewiesen werden konnte, handelt es sich bei der vierten Verbindung um Pimara-8,15-dien-18-ol. Davor liegt offensichtlich ein sekundärer

Alkohol (R_{rel} 0,91). Das Massenspektrum mit einem charakteristischen Basispeak von 135 ist praktisch identisch mit dem von 3 β -Hydroxysandaracopimaradien (Audier et al. 1966). Das gleiche Massenspektrum hatten wir auch bei dem $LiAlH_4$ -Reduktionsprodukt des Ketons aus der Carbonylfraktion von *P. pinaster* gefunden. Da 3 β -Hydroxypimara-8(14),15-dien ein weitgehend ähnliches Spektrum liefern würde, kann zwischen den beiden Verbindungen zunächst nicht unterschieden werden. Der sekundäre Alkohol ist auch in den Hydroxyfraktionen von *P. nigra* und *P. pinaster* nachzuweisen (Tabelle 3). Weitere Verbindungen sind in der Hydroxyfraktion von *P. sylvestris* in geringen Mengen vorhanden, konnten jedoch nicht identifiziert werden.

Die Hydroxyfraktion aus dem Harz von *P. nigra* ist sehr einheitlich. Pimarol und Isopimarol bilden die Hauptbestandteile neben dem oben erwähnten sekundären Alkohol und einigen weiteren primären Harzalkoholen. Bei der Verbindung mit R_{rel} 1,39 handelt es sich wahrscheinlich um Pimara-8(14),15-dien-12 β ,18-diol, das wir im Harzbalsam von *P. massoniana* nachgewiesen hatten (Lange, Weißmann 1986). Auch die Alkoholfraktion aus dem Harz von *P. pinaster* ist recht einheitlich mit Pimarol und Isopimarol als Hauptbestandteilen. Zusätzlich konnte in dieser Fraktion ein bicyclischer Diterpenalkohol, Anticopalol, nachgewiesen werden, der auch im Harz der *P. merkusii* identifiziert werden konnte (Weißmann, Lange 1987).

3.3 Zusammensetzung der übrigen Neutralteile

Die Fraktionen nach Abtrennung der Carbonylverbindungen und der primären und sekundären Harzalkohole bilden außerordentlich komplexe Gemische, in denen u. a. Diterpenkohlenwasserstoffe, Oxide, tertiäre Alkohole und Harzsäuremethylester zu erwarten sind (Weißmann, Lange 1987). Durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen ließen sich mit steigendem Retentionsvolumen auf der unpolaren Quarz-Kapillarsäule DB-5, Temperaturprogramm wie bei den Carbonylfraktionen beschrieben, drei Bereiche definieren (Tabelle 4).

Mit relativen Retentionsvolumina zwischen etwa 0,8 und 1,35 (bezogen auf Pimaradien) liegen im ersten Bereich hauptsächlich Diterpenkohlenwasserstoffe (M^+ 272; 274) und cyclische Diterpenoxide vor. Pimaradien und Isopimaradien konnten in allen drei Fraktionen nachgewiesen werden. Weiterhin wurde bei *P. sylvestris* und *P. pinaster* Manoyloxid/Epimanoyloxid durch massenspektrometrischen Vergleich mit Literaturangaben identifiziert. Aufgrund des Massenspektrums kann allerdings zwischen den beiden Epimeren nicht unterschieden werden (Enzell, Ryhage 1965). Morozkov et al. (1972) hatten in den Neutralteilen von *P. sylvestris* Epimanoyloxid gefunden.

Im zweiten Bereich mit relativen Retentionsvolumina zwischen 1,35 und 1,7 liegen hauptsächlich tertiäre Diterpenalkohole (M^+ 288; 290) vor. Definierte Verbindungen konnten aber auch bei unseren früheren Untersuchungen nicht identifiziert werden. Eine Ausnahme macht hier die Fraktion aus dem Harz von *P. pinaster*, in der Isoabienol (Labda-13(16),14,dien-8-ol) den Hauptbestandteil bildet (Tabelle 4). Isoabienol konnte im Vergleich mit dem von Hannus und Pensar (1973) veröffentlichten Massenspektrum¹ identifiziert werden (m/e 290), M^+ , 2%; m/e 275, $M-CH_3$, 3,1%; m/e 272, $M-H_2O$, 6,0%, m/e 257, $M-CH_3-H_2O$, 8,2%; m/e 191, Basispeak).

¹ Anmerkung: Hannus und Pensar haben diese aus Nadein von *P. sylvestris* isolierte Verbindung zunächst irrtümlich als Abienol (Labda-12,14-dien-8-ol) betrachtet (vgl. Ekman et al. 1977)

Tabelle 4. Zusammensetzung der übrigen Neutralteile aus Kiefernharzen

Verbindung	R_{ret}	Pinus sylvestris %	Pinus nigra austr. %	Pinus pinaster %
Kohlenwasserstoffe, Oxide:	0,8–1,35			
Summe aller Peaks		35	42	27
Summe aller nicht identifizierten Peaks > 1% ^a		12 (5)	13 (5)	7 (3)
identifizierte Verbin- dungen				
Pimaradien ^b	1,00	5	7	2
Isopimaradien	1,10	2	12	2
Manoyloxid/ Epimanoyloxid	1,18	5	–	3
Alkohole, tertiäre:	1,35–1,70			
Summe aller Peaks		11	20	64
Summe aller nicht identifizierten Peak > 1% ^a		5 (3)	14 (4)	13 (3)
identifizierte Ver- bindungen:				
Isoabienol	1,39	–	–	44
Harzsäuremethylester:	1,70–2,70			
Summe aller Peaks		54	38	9
Summe aller nicht identifizierten Peaks > 1% ^a		28 (13)	20 (5)	– (–)
identifizierte Ver- bindungen:				
9,10-Secoabieta-8, 11,13-trien-8,10-olid	1,87	4	–	1
Dehydroabietat	1,94	8	2	2
Abietat	2,05	4	3	–

^a In Klammern: Anzahl der Peaks^b R_t (Pimaradien): 11,9 min

Der letzte Bereich mit relativen Retentionsvolumina über 1,70 enthält in der Hauptsache Harzsäuremethylester. Dehydroabietinsäure- und Abietinsäuremethylester konnten neben 9,10-Secoabieta-8,11,13-trien-18,10-olid nachgewiesen werden. Die letztgenannte Verbindung, ein Estolid, wurde von Conner und Rowe (1977) aus dem Tallöl verschiedener Pinus spp. isoliert. Die massenspektrometrischen Daten stimmen mit den hier gefundenen überein. Vergleicht man die Zusammensetzung der Gesamtfractionen aus den drei Harzen, so ergeben sich in qualitativer und in quantitativer Hinsicht deutliche Unterschiede. Die Fractionen aus den Harzen von *P. sylvestris* und *P. nigra* fallen durch ihre sehr komplexe Zusammensetzung auf, wobei insgesamt nur relativ wenige Verbindungen identifiziert werden konnten. Bezogen auf das Gesamtharz (Tabelle 1) liegt der Anteil der Einzelverbindungen unter 0,1%. Nur Isoabienol aus dem Harz von *P. pinaster* bildet mit einem Anteil über 0,5% hier eine Ausnahme.

4 Schlussfolgerungen

Der Anteil der nichtflüchtigen neutralen Bestandteile der Harzbalsame von Kiefern beträgt in der Regel nicht mehr als 5%. Während aber die Harzsäuren recht einheitlich zusammengesetzt sind, bilden die Neutralteile äußerst komplexe Gemische, in denen Harzaldehyde und Harzalkohole die mengenmäßig wichtigsten Komponenten darstellen. Im Gegensatz zu den Harzsäuren besitzen die Harzaldehyde und -alkohole vorwiegend ein Pimar- bzw. Isopimargerüst, eine Tatsache, auf die bereits Westfelt (1968) bei der Untersuchung der Diterpenbestandteile aus dem Holz von *P. sylvestris* hinwies. Bicyclische Diterpene mit einem Labdangerüst konnten nur in den Neutralteilen von *P. pinaster* in nennenswerten Mengen nachgewiesen werden. Die Carbonylfraction von *P. pinaster* enthält außerdem in größeren Mengen ein 19-Norketon neben einem weiteren normalen Diterpenketon. Für chemotaxonomische Untersuchungen, möglicherweise auch für die Untersuchung von Hybriden mit anderen Kiefern, bilden die nichtflüchtigen Neutralteile der Harzbalsame ein interessantes Untersuchungsmaterial.

5 Literatur

- Audier, H.E.; Bory, S.; Fétizon, M.; Nguyen-Trong, A. 1966: Spectres de masse de terpènes. III. Influence de liaisons éthyléniques sur la fragmentation des diterpènes. Bull. Soc. Chim. France, 4002–4010
- Conner, A.H.; Rowe, J.W. 1977: New neutral diterpenes from southern pine tall oil. Phytochem. 16:1777–1781
- Ekman, R.; Sjöholm, R.; Hannus, K. 1977: Isoabienol, the principal diterpene alcohol in *Pinus sylvestris* needles. Acta Chem. Scand. B31:921–922
- Enzell, C.R., Ryhage, R. 1965: Mass spectrometric studies of diterpenes. 1. Carbodicyclic diterpenes. Arkiv Kemi 23:367–399
- Hannus, K.; Pensar, G. 1973: Silvichemicals in technical foliage. I. Water steam distilled oil from pine material. Paperi ja Puu 55:1–7
- Lange, W.; Weißmann, G. 1986: 12 β ,18-Dihydroxypimara-8(14),15-dien in the neutral fraction from *Pinus massoniana* rosin. Holzforschung 40:289–292
- Morozkov, V.K.; Schmidt, E.N.; Pentegova, V.A. 1972: Neutral fraction of *Pinus sylvestris* oleoresin. 3. Norditerpene Compounds. Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk. (1):128–134
- Norin, T.; Winell, B. 1971: Nor-diterpenoids from the bark of *Pinus sylvestris* L. Acta Chem. Scand. 25:611–614
- Schmidt, E.N.; Pentegova, V.A. 1968: High boiling neutral compounds from pine oleoresin (*Pinus sylvestris* L.). I. Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk. (4):144–146
- Schmidt, E.N.; Pentegova, V.A. 1969: Neutral fraction of *Pinus sylvestris* oleoresin. II. Dehydroabietinol acetate. Khim. Prirod. Soed. (3):187
- Weißmann, G.; Lange, W. 1987: Die Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus massoniana* Lamb., *Pinus merkusii* Jungh. und *Pinus luchuensis* Mayr. Holzforschung 41:(im Druck)
- Westfelt, L. 1968: Sequi- and diterpenes from the wood of Scotch pine (*Pinus sylvestris*) and from Swedish sulfate turpentine. Bull. National Inst. Sci. India 37:105–113
- Yildirim, H.; Holmbom, B. 1978: Investigations of the wood extractives of pine species from Turkey. I. Unsaponifiable, nonvolatile, nonpolar components in *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra*. Acta Acad. Abo., Ser. B (3):1–9