

Untersuchungen der Harzbalsame von *Pinus resinosa* Ait. und *Pinus pinea* L.

W. Lange und G. Weißmann

Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg, Leuschnerstraße 91b, W-2050 Hamburg 80

Die Harzbalsame wurden zunächst durch Wasserdampfdestillation in eine Terpeninölfraction und eine Diterpenfraction getrennt. Aus den nicht flüchtigen Diterpenbestandteilen wurden die Neutralteile abgetrennt und diese weiter in eine Carbonylfraction, eine Hydroxylfraction und eine Fraction der übrigen Neutralteile aufgetrennt. Terpeninölfraction, Harzsäurefraction und die drei Neutralteilefractionen wurden gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Die Zusammensetzung des Harzbalsams von *P. resinosa* ähnelt sehr dem von *P. sylvestris*, während die des Balsams von *P. pinea* dazu deutliche Unterschiede aufweist. Neben Limonen als Hauptbestandteil des Terpeninöls, das im Terpeninöl von *P. resinosa* nur in kleinen Mengen nachzuweisen ist, werden auch in den Diterpenfractionen Unterschiede deutlich. Bei *P. pinea* herrschen in den Diterpenfractionen Verbindungen von Isopimarantyp gegenüber denen vom Pimarantyp vor, während bei *P. resinosa* der Pimarantyp dominiert. Ferner treten in der Hydroxylfraction von *P. pinea* Alkohole vom Labdantyp in nennenswerten Mengen (ca. 43% der Fraction) auf, während in der gleichen Fraction aus *P. resinosa* Verbindungen vom Labdantyp fehlen.

Studies on the gum oleoresins of *Pinus resinosa* Ait. and *Pinus pinea* L.

The gum oleoresins were first steam distilled to separate the turpentine oils from the diterpenes. From the non-volatile diterpene components the neutrals were separated and these components were further fractionated into a carbonyl, a hydroxyl fraction and a fraction of the remaining neutrals. Turpentine, resin acids and neutral compounds were analysed by GC and GC/MS. The composition of the oleoresin of *P. resinosa* has been found to be very similar to those of *P. sylvestris*, while the composition of the oleoresin of *P. pinea* differs remarkably. Besides of limonene as the main component of the turpentine oil, which can be found in that of *P. resinosa* only in small amounts there are also clear differences in the composition of the diterpenes. In the diterpene fractions of *P. pinea* isopimarane type compounds are dominating with respect to pimarane type components while in the same fractions of *P. resinosa* pimarane type compounds are preponderating. Furthermore, in the hydroxyl fraction of *P. pinea* labdane type alcohols have been found in remarkable amounts (43% of the fraction) while components of this type are absent in the same fraction of *P. resinosa*.

1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde die Zusammensetzung der Diterpenfractionen der Harzbalsame von acht Kiefernarten der Sektion Eupitys (Klassifizierungsschema nach Pilger; Pilger u. Melchior 1954) untersucht (Weißmann, Lange 1987, 1988; Lange, Weißmann 1987a u. 1987b). In der vorliegenden Arbeit soll über die Zusammensetzung der Harzbalsame von zwei weiteren Arten – *P. resinosa* Ait. und *Pinus pi-*

nea L. berichtet werden. *P. resinosa* wird im obenerwähnten Klassifizierungsschema der Sektion Eupitys zugeordnet, während *P. pinea* als alleinige Art die Sektion Pinea bildet.

2 Material und Methoden

Für die Untersuchung standen Proben von Harzbalsamen von *P. pinea* türkischer Provenienz sowie von *P. resinosa*, die durch Lebendharzung im Arboretum des Instituts für Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung der BFH in Großhansdorf bei Hamburg gewonnen wurde, zur Verfügung. Daraus wurden zunächst die Terpeninöle durch erschöpfende Wasserdampfdestillation abgetrennt. Anschließend wurde der Harzanteil zur Gewinnung der neutralen Bestandteile in Methanol gelöst, mit wäßriger KOH neutralisiert und dann mit Ether perkoliert. Die Perkolate wurden nach Abdampfen des Ethers jeweils in eine Carbonylfraction, eine Hydroxylfraction und eine Fraction der „übrigen Neutralteile“ aufgetrennt. Einzelheiten der Methode dieser Auftrennung sind einer früheren Veröffentlichung (Weißmann, Lange 1987) zu entnehmen. Zur Gewinnung der Harzsäuren wurde ein aliquoter Teil der wäßrig-methanolischen Lösung der Harzseifen nach der Perkolation mit Ether zur Abtrennung der Neutralteile mit Natriumdihydrogenphosphatlösung angesäuert und die freigesetzten Harzsäuren mit Ether ausgeschüttelt. Zur gaschromatographischen Analyse wurden die erhaltenen freien Säuren mit Diazomethan methylesterisiert. Die gaschromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen wurden auf die gleiche Weise wie früher beschrieben (Weißmann, Lange 1987) durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Balsame bestanden zu ca. 20–25% aus Terpeninöl und zu 75–80% aus Diterpenverbindungen. Die Diterpenfractionen der beiden Harzbalsame enthielten jeweils etwa 96% Harzsäuren und etwa 4% neutrale Bestandteile. Die Neutralteile bestanden jeweils grob zu einem Drittel aus den obengenannten drei Fractionen, wobei mengenmäßig die Hydroxylfractionen dominierten und die „übrigen Neutralteile“ jeweils die kleinste Fraction bildeten.

3.1 Zusammensetzung der Terpeninöle

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse (DB-5 und DB-Wax, J&W Scientific, 25 m Quarzkapillarsäulen,

Programm: 65–160 °C, 15 min konstant, dann 4 °C/min) der Terpentinoile wird in Tabelle 1 wiedergegeben. Während im Terpentinöl von *P. pinea* erwartungsgemäß Limonen mit 91.1% vorherrscht, bilden im Öl von *P. resinosa* α -Pinen, β -Pinen und Δ^3 -Caren mit zusammen 96.2% die Hauptkomponenten. Das Terpentinöl von *P. resinosa* ist relativ arm an Δ^3 -Caren, ist aber dennoch in seinem Gehalt an den drei Hauptkomponenten mit den Terpentinoilen anderer Kiefernarten der Sektion Eupitys vergleichbar, so z. B. mit dem *P. sylvestris* (vgl. Weißmann, Lange 1986), wobei aber, wie das genannte Beispiel zeigt, das Verhältnis der drei Hauptkomponenten zueinander auch bei verschiedenen Herkunftsorten der gleichen Art in weiten Grenzen schwanken kann, in der Summe wird aber immer 90% oder mehr erreicht.

Hohe Gehalte von Limonen als Charakteristikum der Terpentinoile von *P. pinea* werden in der Literatur beschrieben (z. B. Mirov 1961) und sind als wichtiges chemotaxonomisches Merkmal dieser Art zu betrachten.

3.2 Harzsäuren

Für chemotaxonomische Vergleiche sind die Harzsäurefraktionen häufig wenig ergiebig, allerdings hat sich gezeigt, daß diese in ihrer Zusammensetzung innerhalb der gleichen Art weit weniger stark schwanken, als dies bei den Terpentinoilen der Fall ist (z. B. bei *P. sylvestris*; vgl. Lange, Weißmann 1988). Bei den Harzsäurefraktionen der beiden hier untersuchten Arten sind Unterschiede in der Zusammensetzung im wesentlichen bei den Säuren des Pimaran- und des Isopimarantyps festzustellen. Während in der Säurefraktion aus dem Balsam von *P. pinea* Isopimarsäure stärker vertreten ist als Pimarsäure, ist dies in der entsprechenden Fraktion von *P. resinosa* umgekehrt. Unterschiede im Gehalt von Lävopimarsäure besagen nichts, da diese leicht zu Abietinsäure isomerisiert, entsprechend ist dann der Gehalt an Abietinsäure höher. Im übrigen ähnelt die Zusammensetzung der Harzsäurefraktion aus *P. resinosa* sehr stark der von *P. sylvestris*. In Tabelle 2 wird die Zusammensetzung der Säurefraktionen der beiden Arten im Vergleich mit der von *P. sylvestris* wiedergegeben.

3.3 Carbonylfraktion

Die Carbonylfraktionen wurden gaschromatographisch auf einer unpolaren Quarzkapillarsäule (DB-5, 25 m, J&W

Tabelle 1. Zusammensetzung der Terpentinölfractionen der Harzbalsame von *P. pinea* und *P. resinosa* (Daten für *P. sylvestris* aus früheren Untersuchungen verschiedener Provenienzen zum Vergleich)

Verbindung	Rt _{rel} * (%)	P. pinea (%)	P. resinosa (%)	P. sylvestris (%)
Tricyclen	0,925	–	0,1	0,05
α -Pinen	1,000	0,8	62,7	25,6
Camphen	1,074	+	0,6	0,25
Sabinen	1,235	–	0,1	Sp. 1,3
β -Pinen	1,271	0,8	28,4	1,0
Myrcen	1,356	1,4	0,5	0,5
3-Caren	1,557	0,8	5,1	0
Limonen	1,730	91,1	0,6	0,7
β -Phellandren	1,730	n. b.	0,7	0,4
Sesquiterpene		4,9	0,3	0,25

* Rt(α -Pinen)=5,27 min; Säule: DB 5, übrige Bed. siehe Kap. Terpentinoile n. b. = nicht bestimmt

Tabelle 2. Zusammensetzung der Harzsäurefraktionen aus den Harzbalsamen der beiden Kiefernarten (*P. sylvestris* aus einer früheren Untersuchung zum Vergleich)

Methylester von	Rt _{rel} *	Pinus pinea (%)	Pinus resinosa (%)	Pinus sylvestris (%)
Seco 1**	0,91	0,4	0,6	0,4
Seco 2**	0,93	0,3	0,4	0,3
Pimarsäure	1,00	5,5	6,2	7,9
Sandaracopimarsäure	1,02	1,5	1,4	1,5
Isopimarsäure	1,08	13,7	1,4	1,8
Palustrin-/Lävopimarsäure	1,10	26,8	58,7	55,9
Dehydroabietinsäure	1,14	3,9	5,4	6,8
Abietinsäure	1,20	32,1	8,2	10,3
Neoabietinsäure	1,28	13,5	12,4	12,6
Nicht identifiziert	1,35	1,2	1,1	0,9
Nicht identifiziert	1,44	–	0,3	0,2
Summe der Verbindungen vom Pimaran-/Isopimarantyp		20,7	9,0	11,1
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		76,3	85,7	85,6

* Rt_{Pimarsäuremethylester} = 23,3 min; Säule: DB-5; 30 m; T: 150–250 °C; 2,5 °C/min

** 2 α [2'(m-Isopropylphenyl) Ethyl]-1 β ,3 α -dimethylcyclohexan-carbonsäure (Seco 1) bzw. 2 β -Verbindung (Seco 2)

Tabelle 3. Die Zusammensetzung der Carbonylfraktionen aus den Harzbalsamen der zwei Kiefernarten (*P. sylvestris* aus einer früheren Untersuchung zum Vergleich)

Verbindung	Rt _{rel} *	Pinus pinea (%)	Pinus resinosa (%)	Pinus sylvestris (%)
Pimara-8(14),15-dien-18-al (Pimaral)	1,00	20	47	53
Isopimara-8(14),15-dien-18-al (Sandaracopimaral)	1,03	1	1	1
Isopimara-7,15-dien-18-al (Isopimaral)	1,10	30	6	7
Palustral	1,12	3	5	6
Dehydroabietal	1,18	3	6	5
Abietal	1,25	31	19	20
Neoabietal	1,37	7	4	2
Nicht identifiziert	1,46	–	1	1
Unbek. nor-Ketoester	1,57	5	–	3

* Rt_{Pimaral} = 20,7 min; Bed. siehe Kap. Carbonylfraktion

Scientific) analysiert (Programm: 150–250 °C, 2,5 °C/min). Als Bestandteile wurden fast ausschließlich die den Harzsäuren entsprechenden Harzaldehyde nachgewiesen, wobei bei den Aldehyden vom Pimar-/Isopimarantyp bei *P. pinea* Isopimaral und bei *P. resinosa* Pimaral dominiert. Die Carbonylfraktion von *P. resinosa* ähnelt in ihrer Zusammensetzung sehr der von *P. sylvestris*, mit der Ausnahme, daß die nicht identifizierte Verbindung vom Rt_{rel} = 1,57 hier fehlt. Diese ist hingegen wieder in der Carbonylfraktion von *P. pinea* zu finden. Einzelheiten sind der Tabelle 3 zu entnehmen, dort

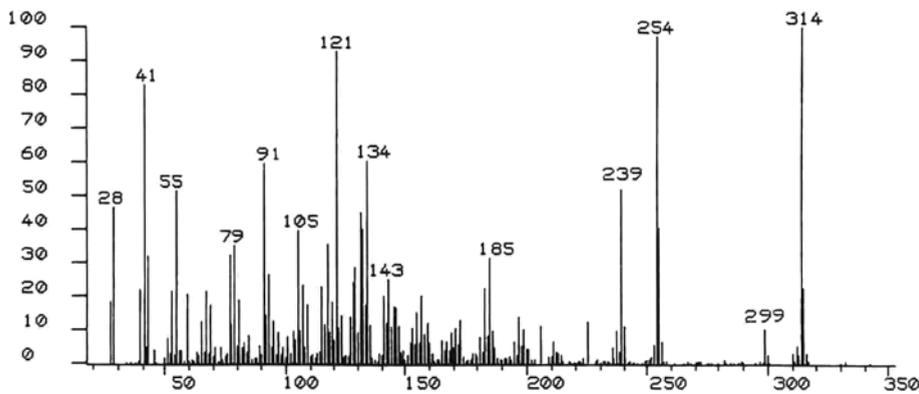


Bild 1. Massenspektrum des Ketosäuremethylesters aus den Carbonylfractionen der Diterpenbestandteile der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* und *Pinus pinea*

Fig. 1. Mass spectrum of the ketoacidmethyl ester from carbonyl-fractions of the diterpene components of gum oleoresins isolated from *pinus sylvestris* and *pinus pinea*

sind die Daten für *P. sylvestris* aus einer früheren Untersuchung zum Vergleich angegeben.

Die nicht identifizierte Verbindung vom $R_{t,rel} = 1,57$ wurde von den Verfassern bislang in allen untersuchten Balsamen von *P. sylvestris* unterschiedlicher Herkunft, nicht hingegen jedoch in den Balsamen der übrigen Arten der Sektion *Eupitys* nachgewiesen. Bislang war es nicht möglich, diese stets nur in geringen Mengen auftretende Verbindung in etwas größeren Mengen rein abzutrennen, so daß eine sichere Strukturaufklärung bisher nicht durchgeführt werden konnte. Nach den bislang vorliegenden Daten handelt es sich bei dieser Verbindung um einen nor-Ketosäuremethylester. Die freie nor-Ketosäure ist in sehr geringen Mengen, wie durch GC/MS-Untersuchungen festgestellt wurde, auch in der Säurefraktion der Balsame von *P. sylvestris* nachzuweisen.

Das Massenspektrum des Ketosäuremethylesters zeigt ein Molekulargewicht von 314 an, aus dem hochaufgelösten MS ergibt sich eine Summenformel von $C_{20}H_{26}O_3$. Im Spektrum sind im höheren Massenbereich neben dem Molekülpeak (base peak) die Fragmente m/e 299 (10,2%, M-15), m/e 254 (96,9%, M-60) und m/e 239 (52%, M-75) zuzuordnen, die durch Abspaltung einer Methylgruppe, einer Carboxymethylgruppe bzw. beider Gruppen entstehen und die für Harzsäuremethylester typisch sind (Massenspektrum siehe Bild 1).

Von einer geringen Menge der Substanz, die durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether und ansteigenden Mengen Ether als Elutionsmittel aus der Carbonylfraction in mehr als 90%iger Reinheit abgetrennt werden konnte, wurden die UV-, IR- und H-NMR-Spektren aufgenommen. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 243 nm, was sich am besten durch das Vorliegen von zwei konjugierten heteroannularen C-C-Doppelbindungen interpretieren läßt.

Im H-NMR-Spektrum findet sich ein Methylsignal bei 0,83 ppm (δ) in der Intensität von 3 H, ein weiteres bei 1,26 ppm (δ) in der Intensität von 6 H und schließlich ein Methylsignal (s) bei 3,63 ppm (δ) in der Intensität von 3 H, letzteres ist dem Methylester zuzuordnen. Weiterhin finden sich Signale für 2 olefinische Protonen im Bereich von 5–6 ppm (δ) sowie ein Multiplett bei 3,14 ppm (δ) in der Intensität von 1 H.

Nach diesen Daten sollte in der Verbindung ein nor-Abietangrundgerüst vorliegen. Zwei Methylgruppen bei 1,26 ppm (δ) sprechen für das Vorliegen eines Isopropylsubstituenten, die Methylgruppe bei 0,83 ppm (δ) sollte einer Methylsubstitution am C-10 zuzuordnen sein. Nach der



Bild 2. Methyl-19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienat

Fig. 2. Methyl-19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienate

Summenformel muß die Verbindung bei Annahme einer nor-Abietanstruktur somit drei Doppelbindungen enthalten, von denen zwei zudem konjugiert und heteroannular sein müssen. Da im H-NMR-Spektrum nur zwei olefinische Protonen angezeigt werden, bleibt für den Methylester nur die Struktur eines Methylesters der 19-nor-Oxoabieta-3,5,8-triensäure.

Das Vorliegen einer Carbonylfunktion in der Verbindung ergibt sich aus der Tatsache des Vorhandenseins dieser Verbindung in der durch Girard-T-Reagenz aus den Neutralteilen abgetrennten Carbonylfraction. Die Absorption gesättigter Sechsringketone in IR-Spektren liegt bei 1700–1720 cm^{-1} , die von α,β -ungesättigten Ketonen bei 1665–1685 cm^{-1} . Im IR-Spektrum des nor-Ketoesters wird die Ketobande fast ganz durch die Methylesterbande bei 1775 cm^{-1} überdeckt, die schwache Andeutung einer Ketobande an der Flanke der Esterbande ist bei 1715 cm^{-1} erkennbar und liegt damit im Bereich eines gesättigten Sechsringketons. Da somit die Ketofunktion nicht α,β -ungesättigt sein kann, ist für die Oxogruppe nur die Position am C-1 bzw. am C-12 möglich. Das schon erwähnte Multiplett in der Intensität von 1 H bei 3,14 ppm (δ) kann durch ein Methinproton in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion erklärt werden, diese Konstellation wäre nur für die Position der Oxogruppe am C-12 mit dem Methinproton am C-13 gegeben.

Somit wird als wahrscheinliche Struktur des nor-Ketoesters die des Methyl-19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienats angesehen, wobei über die Konfiguration bzw. die Orientierung des Isopropylsubstituenten am C-13 bislang keine Aussagen gemacht werden können (Bild 2).

3.4 Hydroxyfraktionen

Die gaschromatographischen Untersuchungen der Hydroxyfraktionen wurden auf der unpolaren DB-5-Säule vorge-

Tabelle 4. Die Zusammensetzung der Hydroxylfraktionen der Harzbalsame von *P. pinea* und *P. resinosa* (Daten für *P. sylvestris* aus einer früheren Untersuchung zum Vergleich)

Verbindung	$R_{t,rel}^*$	Pinus pinea (%)	Pinus resinosa (%)	Pinus sylvestris (%)
Nicht identifiziert	0,89	–	2	1
Nicht identifiziert	0,90	–	+	2
3 β -Hydroxy- pimaradien/- sandara- copimaradien	0,91	2	7	4
Nicht identifiziert	0,95	6	–	–
Labda-8(17),13-dien- 15-ol(Anticopalol)	0,98	39	–	–
Pimara-8,15-dien- 18-ol	0,99	–	1	4
Pimara-8(14),15- dien-18-ol(Pimarol)	1,00	9	43	53
Isopimara-8(14),15- dien-18-ol(Sandara- copimarol)	1,05	1	1	–
Nicht identifiziert	1,06	6	1	–
Nicht identifiziert	1,07	–	2	+
Isopimara-7,15-dien- 18-ol(Isopimarol)	1,09	12	6	6
Palustrol	1,11	2	3	2
Nicht identifiziert	1,14	1	+	1
Dehydroabietol	1,17	1	3	1
Abietol	1,22	13	9	8
Nicht identifiziert	1,23	–	2	3
Nicht identifiziert	1,25	–	1	1
Neoabietol	1,32	4	3	3
Nicht identifiziert	1,38	–	1	1
Nicht identifiziert	1,40	–	2	?
Nicht identifiziert	1,43	–	2	?
Labda-8(17),13- dien-15,19-diol (Agathadiol)	1,50	4	–	–
Summe der Ver- bindungen vom Pimaran/Isopi- marantyp		23	58	68
Summe der Ver- bindungen vom Abietantyp		20	18	14
Summe der Ver- bindungen vom Labdantyp		43	–	–

* $R_{t,Pimarol} = 23,1$ min; Säule: DB 5; 30 m; T: 150–250 °C; 2,5 min
+ = in geringen Mengen nachweisbar

nommen. Mit einer Ausnahme handelt es sich bei den nachgewiesenen Hydroxylverbindungen um primäre Harzalkohole (vgl. Tab. 4). Nach der Art der Abtrennung dieser Fraktionen aus den Gesamtneutralteilen (Methode vgl. Weißmann, Lange 1987) sind in den Gesamtneutralteilen vorkommende tertiäre Hydroxylverbindungen in diesen Hydroxylfraktionen nicht enthalten. Bei dem einzigen nachgewiesenen sekundären Alkohol handelt es sich entweder um 3 β -Hydroxypimaradien oder um 3 β -Hydroxysandaracopimaradien, da anhand der Massenspektren zwischen beiden Verbindungen nicht unterschieden werden kann und entsprechende Vergleichssubstanzen für die gaschromatographische Zuordnung nicht zur Verfügung standen.

Wie die Tabelle 4 ausweist, sind die beiden Hydroxylfraktionen aus den Balsamen von *P. resinosa* und *P. sylvestris* in ihrer Zusammensetzung recht ähnlich, während die der Hy-

droxylfraktion aus dem Balsam von *P. pinea* deutlich von den beiden anderen abweicht. Hauptvertreter der Hydroxylfraktion aus *P. pinea* ist das Labda-8(17),13-dien-15-ol (Anticopalol), ein Harzalkohol vom Labdantyp, daneben findet sich mit dem Agathadiol in geringerer Menge ein weiterer Vertreter dieses Typs. In den Hydroxylfraktionen aus den Balsamen von *P. resinosa* und *P. sylvestris* hingegen konnten bicyclische Harzalkohole nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin fällt auf, daß in der Hydroxylfraktion von *P. pinea*, wie schon zuvor in den Carbonyl- und Harzsäurefraktionen, die Verbindungen vom Isopimartyp gegenüber denen vom Pimartyp mengenmäßig dominieren, während in den Fraktionen aus *P. resinosa* und *P. sylvestris* der Pimartyp vorherrscht.

3.5 Fraktion der übrigen Neutralteile

Nach Abtrennung der Carbonyl- und der Hydroxylfraktion aus den neutralen Diterpenen der Harzbalsame verbleibt als dritte Fraktion die der so bezeichneten *übrigen Neutralteile*. Diese Fraktion ist hinsichtlich der darin enthaltenen Verbindungsklassen und auch hinsichtlich der Zahl der Einzelverbindungen wesentlich komplexer als die anderen untersuchten Fraktionen der Harzbalsame. Es können darin u. a. Diterpenkohlenwasserstoffe, cyclische Oxide, tertiäre Alkohole, Harzsäuremethylester und Lactone gefunden werden. Durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen ließen sich mit steigendem Retentionsvolumen auf der unpolaren DB-5-Säule aber drei Bereiche definieren. Im Bereich der Retentionsvolumina etwa zwischen 0,80–1,35 (bezogen auf Pimaradien) werden Diterpenkohlenwasserstoffe und cyclische Diterpenoxide nachgewiesen. Im dritten Bereich zwischen 1,35–1,70 werden tertiäre Diterpenalkohole gefunden. Im dritten Bereich zwischen 1,70–2,70 treten im wesentlichen Harzsäuremethylester und Lactone, wie das von Conner u. Rowe (1977) beschriebene 9,10-Seco-abieta-8,11,13-trien-18,10-olid auf.

Diese Einteilung in drei Bereiche ist verhältnismäßig grob, so können im Bereich von 0,80–1,35 neben Diterpenkohlenwasserstoffen (und nor-Diterpenkohlenwasserstoffen) u. U. gelegentlich auch schon tertiäre nor-Diterpenalkohole gefunden werden. Für eine gaschromatographische Analyse dieser komplexen Fraktion ist eine Definition dieser drei Bereiche aber dennoch nützlich.

In den übrigen Neutralteilen aus dem Balsam von *P. pinea* wurden im Bereich der Kohlenwasserstoffe und Oxide sechs Verbindungen in Mengen > 2% neben zahlreichen kleineren Peaks gefunden. Von den genannten sechs Verbindungen konnten aber nur zwei als Pimaradien und Isopimaradien identifiziert werden. Im Bereich der tertiären Alkohole sind zwei Verbindungen in Mengen > 2% nachzuweisen, die mangels Vergleichsspektren aber auch massenspektrometrisch nicht zu identifizieren waren. Schließlich fanden sich im dritten Bereich fünf Verbindungen in deutlichen Mengen, wovon vier als Methylisopimarol, Methyldehydroabietat, Methylabietat sowie als das von Conner und Rowe (1977) beschriebene Lacton identifiziert wurden.

In den übrigen Neutralteilen aus *P. resinosa* finden sich im Bereich der Diterpenkohlenwasserstoffe und Oxide ebenfalls sechs Verbindungen in deutlicheren Mengen (> 2%), davon wurden drei als Pimaradien, Isopimaradien sowie als Manoyloxid bzw. Epimanoyloxid identifiziert, zwischen den beiden Oxiden konnte anhand der Massenspektren allein nicht unterschieden werden. Im Bereich der tertiären Alkohole fanden sich nur eine Vielzahl kleiner Peaks, Komponenten mit deutlicheren Mengen fehlten. Im Bereich der Methyl-

Tabelle 5. Zusammensetzung der Fraktion der übrigen Neutralteile aus den Harzbalsamen von *P. pinea* und *P. resinosa* (zum Vergleich die Daten für *P. sylvestris* aus einer früheren Untersuchung)

Verbindungen	$R_{t,rel}^*$	Pinus <i>pinea</i> (%)	Pinus <i>resinosa</i> (%)	Pinus <i>syvestris</i> (%)
Kohlenwasserstoffe, Oxide	0,80–1,35	44	47	29
Ident. Verbindungen:				
Pimaradien	1,00	4	8	5
Isopimaradien	1,10	9	3	1
Manoyloxid/ Epimanoyloxid	1,18	–	8	4
Tertiäre Alkohole	1,35–1,70	24	16	7
Ident. Verbindungen		–	–	–
Harzsäuremethylester	1,70–2,70	32	37	64
Ident. Verbindungen				
Δ^7 -Isopimaral,Me-	1,83	2	–	–
Estolid**	1,87	2	5	2
Dehydroabietat,Me-	1,94	4	1	7
Abietat,Me-	2,05	5	1	4

* $R_{tPimaradien} = 11,9$ min

** Estolid = 9,10-Secoabieta-8,11,13-trien-18,10-olid
Säule: DB-5; 30 m; T: 150–250 °C; 2,5°/min

ester und Lactone trat nur das schon erwähnte Lacton und eine weitere nicht identifizierbare Verbindung in deutlichen Mengen auf, die Mengen der identifizierten Methylester waren relativ gering (vgl. Tab. 5). Insgesamt gesehen konnten nur vergleichsweise wenige Verbindungen identifiziert werden, bezogen auf das Gesamtharz liegt der Anteil der identifizierten Einzelverbindungen jeweils unter 0,1%.

4 Schlussfolgerungen

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, ähnelt die Zusammensetzung des Harzbalsams von *P. resinosa* sehr stark der von *P. sylvestris*. Unterschiede fanden sich nur im Hinblick auf das Auftreten des nor-Ketoesters (möglicherweise Methyl-19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienat) in der Carbonylfraktion der Neutralteile des Balsams von *P. sylvestris*, wäh-

rend diese Verbindung in der gleichen Fraktion von *P. resinosa* fehlt.

Die Zusammensetzung des Balsams von *P. pinea*, die eine eigene Sektion im Klassifizierungsschema nach Pilger bildet, weicht hingegen deutlich von denen der beiden zuvor genannten Arten, die der Sektion Eupitys angehören, ab. Als chemotaxonomische Merkmale für *P. pinea* sollten sich neben dem hohen Limonengehalt des Terpentins insbesondere das Auftreten der beiden Labdadienole in der Hydroxyfraktion der Neutralteile in Verbindung mit dem Dominieren der Verbindungen vom Isopimarantyp gegenüber denen vom Pimarantyp in allen Fraktionen der Diterpenverbindungen verwenden lassen. Im Hinblick auf eine technische Verwendung des Kolophoniums sind die genannten Unterschiede nicht von Bedeutung, da hierfür in erster Linie die Menge und Zusammensetzung der Harzsäuren wichtig ist und Unterschiede in dieser Hinsicht nicht ausgeprägt sind.

5 Literatur

- Conner, A.H.; Rowe, J.W. 1977: New neutral diterpenes from southern pine tall oil. *Phytochem.* 16:1777–1781
- Lange, W.; Weißmann, G. 1987a: Untersuchung des Harzbalsams von *Pinus tonkinensis* aus Hainan. *Holz Roh- Werkstoff* 45:285–288
- Lange, W.; Weißmann, G. 1987b: Zusammensetzung des Balsamkolophoniums von *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra austriaca* Endl. und *Pinus pinaster* Ait. *Holz Roh- Werkstoff* 45:345–349
- Lange, W.; Weißmann, G. 1988: Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte. *Holz Roh- Werkstoff* 46:157–161
- Mirov, N.T. 1961: Composition of gum turpentine of pines. US Dept. of Agriculture. Techn. Bull. No. 1239
- Pilger, R.; Melchior, H. 1954: Abteilung XVI: Gymnospermae. in: A. Engler's Syllabus der Pflanzenfamilien. 12. Aufl. 1. Band. Gebr. Bornträger, Berlin
- Weißmann, G.; Lange, W. 1986: Monoterpene aus *P. sylvestris*-Harzbalsam. *Holz Roh- Werkstoff* 44:426
- Weißmann, G.; Lange, W. 1987: Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus massoniana* Lamb., *Pinus merkusii* Jungh. und *Pinus luchuensis* Mayr. *Holzforchung* 41:147–154
- Weißmann, G.; Lange, W. 1988: Investigation of *Pinus tabulaeformis* Carr. oleoresin. *Chem. Ind. For. Prod. (Nanking)* 8(2):1–9

Zeitschriftenreferate

McKeough, P.; Alén, R.; Oasmaa, A.; Johansson, A.: Thermochemical conversion of black liquor organics into an oil product. (Thermische Umwandlung organischer Komponenten der Schwarzlauge in ölige Produkte.) *Holzforchung* 44 (1990) 6:439–443.

Die Schwarzlauge eines Labor-Kraftaufschlusses von Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) wurde einer alkalischen Druckbehandlung bei 350 °C in Stickstoffatmosphäre unterworfen. Die Ausbeute an einem homogenen öligen Produkt, auf das die Umwandlung abzielt, betrug 40%, bezogen auf organisches Material in der Schwarzlauge. Der Rest besteht aus flüchtigen Komponenten, hauptsächlich Wasser und in Natriumcarbonat bzw. -bicarbonat gebundenem CO₂ sowie aus wasserlöslichen organischen Komponenten. Eine Voraussetzung dafür, den Energieanteil der Schwarzlauge, der sich in der öligen Fraktion findet (60%) als hochwertigen Brennstoff zu nutzen, ist jedoch eine Entfernung der anorganischen Verunreinigungen.

G. Wegener

Lapierre, C.; Pollet, B.; Monties, B.; Rolando, C.: Thioacidolysis of spruce lignin: GC-MS analysis of the main dimers recovered after Raney nickel desulphuration. (Thioacidolyse von Fichtenlignin: GC-MS-Untersuchung der vorherrschenden Dimere nach Entschwefelung mit Raney-Nickel.) *Holzforchung* 45 (1991) 1:61–68.

Die Thioacidolyse hat sich rasch als wertvolle Analysenmethode für die Aufklärung der Ligninstruktur durchgesetzt. Die französische Arbeitsgruppe konnte diese Methode zu einer reproduzierbaren Routinemethode entwickeln, wofür nur wenige Milligramm des isolierten Lignins benötigt werden. Mit Hilfe der GC-MS-Untersuchung konnten in den Spaltprodukten wieder verschiedene Bindungstypen der einzelnen Lignineinheiten bestätigt werden, darunter β -5, 5-5 und β -1-Bindungen zwischen Guajacyl-Einheiten. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Resultaten verschiedener anderer Methoden überein. Die Thioacidolyse ist jedoch rascher und sicherer durchzuführen und benötigt geringere Substanzmengen. In Zukunft sollen damit Fingerprint-Analysen verschiedener Lignin-Typen durchgeführt werden.

M. Stoll