Die Richtigkeit soll durch die Synthese bewiesen werden, die ich mit Herrn Kondo in Angriff genommen habe. Sie soll sich der Glauconsynthese anlehnen. Es muß daher zunächst ein Papaverin dargestellt werden, bei welchem im Isochinolinkern die beiden Methoxylgruppen durch eine Dioxymethylengruppe ersetzt sind. Der weitere Weg ist dann derselbe, den wir beim Glaucon kennen gelernt haben. Da die Synthese längere Zeit in Anspruch nehmen wird, darf ich wohl die Bitte aussprechen, mir dieses Arbeitsgebiet bis auf weiteres zu überlassen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

91. Ueber ein rezentes Dammarharz aus Mittel-Borneo (Dammar Daging).

Von Em. Gottlieb.

(Eingegangen den 19. IX. 1911.)

Das zur Untersuchung gekommene Harz, das wir Herrn Dr. Eijken in Borneo verdanken, stammt von einem Baume aus Mittel-Borneo, der von den Eingeborenen in Landar als Dammar Daging bezeichnet wird. Es handelt sich wahrscheinlich um das Harz der Dipterocarpee *Retinodendron Rassak* (*Vatica Rassak* Bl.), von welcher Pflanze das „Dammar Dagieng“ oder „Rose Dammar von Borneo“ genannte Harz abgeleitet wird.

Die untersuchten Stücke waren gelblich-weiß und zeigten da und dort einen Stich ins Rötliche.

Das rezente Dammarharz ist stickstofffrei.

Unterer Schmelzpunkt 130°, oberer 150°.

Löslichkeitsverhältnisse.

Alkohol	ca. 82%	Chloroform	ca. 18%
Petroläther	„ 30%	Aceton	„ 60%
Schwefelkohlenstoff	„ 45%	Methylalkohol	„ 70%
Benzol	„ 25%	Amylalkohol	„ 50%

Gleiche Teile Alkohol und Aether lösen es bis auf die Verunreinigungen vollständig, ebenso Aether. In 80% iger Chloralhydratlösung und in Petroläther ist das Harz fast unlöslich.

Bestimmung der Konstanten.

Säurezahl direkt	140,0—142,0
Säurezahl indirekt	148,4—151,2
Verseifungszahl kalt, nach 1—3 Tagen	159,6—162,4
Verseifungszahl heiß, nach 1—2 Stunden	163,5—165,2

Zirka 500 g des Harzes wurden mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit Ammonkarbonat-, Natriumkarbonat- und Kalihydratlösung ausgeschüttelt.

Ausschüttelung mit Ammonkarbonat.

Die Ausschüttelung mit 1% Ammonkarbonat gab beim Eintragen der vom Aether befreiten wäßrigen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser keinen Niederschlag, sondern nur eine Trübung.

Ausschüttelung mit 1% Sodalösung.

Die Ausschüttelung mit 1% Sodalösung wurde ebenso wie die vorige behandelt.

Beim Eintragen der wäßrigen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser fiel ein gelblich-weißer Körper aus, der nach mehrmaligem Reinigen weiß erhalten wurde. Er war aschefrei.

Die alkoholische Lösung reagierte sauer und wurde durch Bleiacetat nahezu ganz gefällt.

Die Rohsäure wurde über das Bleisalz gereinigt. Schmelzpunkt 170°. Die gereinigte Säure, die sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton, sehr schwer in 80% igem Chloral, Chloroform und Petroläther löst, wurde analysiert.

1. 0,1135 g Substanz gaben 0,3018 g CO₂ und 0,1142 g H₂O.
2. 0,1120 g Substanz gaben 0,2981 g CO₂ und 0,1106 g H₂O.

Kalium, aus der Titration berechnet: 14,90%. $C_{12}H_{21}O_3K$ verlangt 15,48% K; $C_{12}H_{19}O_3K$ verlangt 15,60% K; $C_{13}H_{25}O_3K$ verlangt 14,67% K.

Silber, im Silbersalz gefunden: 32,10%. $C_{12}H_{21}O_3Ag$ verlangt 33,43% Ag; $C_{12}H_{19}O_3Ag$ verlangt 33,64% Ag; $C_{13}H_{25}O_3Ag$ verlangt 32,31% Ag.

Für diese ebenfalls einbasische Harzsäure der Kalihydratausschüttelung wurde die Formel $C_{13}H_{26}O_3$ akzeptiert und der Name *Diginginsäure* gewählt.

Resen.

Nachdem die ätherische Harzlösung mittels Alkali erschöpft war, wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Dabei ging ein ätherisches Öl über und im Kolben blieb ein gegen Alkali resistenter Körper zurück, der sich als Resen erwies.

Die Elementaranalyse des Dagingoresens ergab:

1. 0,1761 g Substanz gaben 0,5524 g H_2O und 0,1419 g CO_2 .
2. 0,1654 g Substanz gaben 0,5192 g H_2O und 0,1257 g CO_2 .

Gefunden in Prozenten:

	1.	2.	Im Mittel:
C =	85,55	85,61	85,58%
H =	9,02	9,12	9,07%

$C_{22}H_{28}O$ verlangt C = 85,70%, H = 9,09%.

Phytosterinreaktionen.

Reaktionen	Säure $C_{24}H_{44}O_4$	Säure $C_{13}H_{26}O_3$	Resen $C_{22}H_{28}O$
1. Liebermann	violett bis braunrot	gelb—rot	rot—braun
2. Mach	braun—grün	braun	dunkelrot
3. Hirschsohn	rot—gelb	braunrot	braun
4. Tschugaeff	Flüssigkeit braun	Flüssigkeit gelb	Flüssigkeit braun
5. Salkowski-Hesse .	H_2SO_4 gelb, ohne Fluoreszenz	H_2SO_4 gelbrot, Chloroform farblos	H_2SO_4 gelb bis rot, Chloroform farblos

Trockene Destillation.

Zirka 100 g fein gepulverten Harzes wurden der trockenen Destillation unterworfen. Die bei ca. 165—200° überdestillierte Flüssigkeit zeigte saure Reaktion. Bernsteinsäure konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Bei ca. 240° ging eine sirupartige, brenzlich riechende Masse über.

Allgemeine Ergebnisse und annähernde quantitative Zusammensetzung des rezenten Harzes.

Aus der ätherischen Harzlösung konnten isoliert werden:

1. Mittelt Natriumkarbonat:
eine Harzsäure der Formel $C_{24}H_{44}O_4$. ca. 35%
 2. Mittelt Kalihydratlösung:
eine Harzsäure der Formel $C_{13}H_{26}O_3$. ca. 30%
 3. Ein ätherisches Oel ca. 15%
 4. Resen der Formel $C_{22}H_{28}O$ ca. 16%
- Die Verunreinigungen machten ca. 3% aus.

Das Harz ist der Klasse der Diptodammarharze zuzurechnen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

92. Ueber ein rezent-fossiles Dammarharz aus Mittel-Borneo.

Von E. m. Gottlieb.

(Eingegangen den 19. IX. 1911.)

Das rezent-fossile Dammarharz aus Mittel-Borneo, das wir ebenfalls Herrn Dr. Eijken verdanken und das aus der gleichen Gegend stammt, wurde aus der Erde gegraben.

Während das rezente Harz aus klaren gelblich gefärbten Stücken bestand, war das rezent-fossile viel dunkler gefärbt. Es besitzt zudem die für die rezent-fossilen Harze charakteristische Verwitterungsschicht.