Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

69. Ueber die Albane des Mikindani-Kautschuks
aus Deutsch-Ostafrika.

Von A. Tschirch und O. Müller.

(Eingegangen den 25. III. 1905.)

Gelegentlich der Untersuchungen über die Albane der Guttapercha (s. d. Arch.) haben wir auch dem sogen. „Harzanteile“ des Kautschuks, d. h. den in Alkohol löslichen Körpern, unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Obwohl dieser Harzanteil sich in mancher Beziehung anders verhält als der Harzanteil der Guttapercha, mag die bei letzterem benutzte Terminologie doch beibehalten werden, d. h. es sollen auch hier die in heißem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich ausscheidenden Anteile mit dem Gruppennamen Alban bezeichnet werden. Auch hier mag die Herkunft durch ein Präfix angedeutet und der höchst schmelzende Körper durch α , der niedriger schmelzende durch β unterschieden werden.

Die Kautschukharze sind im allgemeinen noch wenig untersucht. W. A. Miller¹⁾ beobachtete, daß Kautschuk bei längerem Liegen an der Luft Umwandlungen unterworfen ist. Nach neun Monaten, während welcher Zeit der Kautschuk stets dem Licht und der Luft ausgesetzt war, konnte Miller diesem 11,8% alkohollösliche Anteile entziehen.

J. Spiller²⁾ machte die gleiche Beobachtung an wasserdichtem Packmaterial, das aus Kautschuk und Baumwolle verfertigt war. Nach sechsjährigem Liegen gab dieses Produkt an Benzol nichts mehr von dem ursprünglichen Kautschuk ab. Nach dem Verdunsten der Extraktionsflüssigkeit hinterblieb ein stark sauerstoffhaltiger Körper, der unter 100° schmolz.

Ch. A. Burghardt³⁾ stellte gleichfalls fest, daß sich Kautschuk durch längeres Liegen verändert und sich mit der Zeit in ein sprödes Harz verwandelt, das gegen 27% Sauerstoff enthält. Neben diesem Produkt beobachtete er noch die Bildung eines zweiten Harzes, das in Alkalien unlöslich war und dessen Sauerstoffgehalt stets variierte.

¹⁾ Jahrb. d. Chem. (1865) 576; J. f. pr. Chem. 97, 380; Chem. Soc. J. (2) 3, 273.

²⁾ Jahrb. d. Chem. (1865) 575.

³⁾ Arch. d. Pharm. (1886) 75.

Die drei genannten Forscher haben die alkohollöslichen, resp. acetonlöslichen Anteile analysiert, und finden sich die Resultate in der Tabelle (am Schlusse) aufgeführt.

C. O. Weber¹⁾ und P. Alexander²⁾ haben die Harzanteile des Pontianac-Kautschuk einer Analyse unterzogen. Weber vermochte ein schwerlösliches Harz (a) der Zusammensetzung $C_9H_{12}O$ und ein leichtlösliches Harz (b) $C_4H_{10}O$ zu erhalten. Alexander jedoch konnte nur einen Körper aus den harzartigen Anteilen des Pontianac in solcher Reinheit isolieren, daß ihm eine Analyse angebracht erschien.

C. Harries³⁾ untersuchte die sauerstoffhaltigen (albanartigen) Körper, die sich im Latex von *Ficus Magnoloides* Borci und im Latex von *Ficus elastica* finden. Die erhaltenen Analysenresultate finden sich, ebenso wie diejenigen Weber's und Alexander's, gleichfalls in der Tabelle (am Schluß) angegeben.

Für die Untersuchungen standen uns nachstehende Kautschuksorten zur Verfügung, die wir von der Firma Weber & Schär in Hamburg bezogen hatten.

1. Prima Kamerun-Clusters aus Duala, Deutsch-Kamerun.
2. Hochfeine *hardcure fine* Para aus Brasilien.
3. Hochfeine *Mattogrosso - Santos - Sheets* aus *Mattogrosso*, Brasilien.
4. Prima sogen. *Mozambique-Balls* aus Mikindani, Deutsch-Ostafrika.

Die Menge des Harzanteiles in den obigen Kautschukproben war sehr verschieden und in den ersten Handelssorten so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mußten. Die Ausbeute an Harz aus *Mozambique-Balls* gestattete, wenn auch nur in beschränktem Maße, einige Reaktionen anzustellen.

Das „Harz“ des Mikindani-Kautschuks.

1000 g *Mozambique-Balls* (Mikindani) wurden möglichst fein zerschnitten und mit siedendem Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen wurde dieser Kautschuk mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert. Die Extraktionen wurden unter steter Erneuerung des Acetons bis zur völligen Erschöpfung des Materials durchgeführt, d. h. bis an acetonlöslichen Bestandteilen nichts mehr aufgenommen wurde. Die Acetonauszüge waren anfangs stark gelb gefärbt, später farblos. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösungen trat schon nach kurzer Zeit eine leichte Trübung ein. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit unter Absetzen eines fein kristallinen Körpers

¹⁾ Gummi-Ztg. (1903) Jahrg. 17, 397.

²⁾ Gummi-Ztg. (1904) Jahrg. 18, 867.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3842 (1904).

geklärt. Die Abscheidungen der getrennt gehaltenen Auszüge wurden gesammelt und getrocknet. Die Mutterlaugen wurden eingeengt und wiederum zur Krystallisation gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich dann noch geringe Mengen des weißen Körpers abgeschieden.

Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe gelbe Masse, die noch Reste des feinkrystallinischen Körpers enthielt. Durch Behandlung dieses Gemisches mit kaltem Alkohol, worin sich der schmierige Anteil mit gelber Farbe in ganz kurzer Zeit löste, ließen sich die Spuren des krystallinischen Körpers, der in kaltem Alkohol unlöslich ist, leicht trennen.

Die Ausbeute des krystallinischen Harzproduktes (Danialban) betrug ca. 3,5 g.

Die gelbgefärbten alkoholischen Lösungen suchten wir durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser zu fällen. Der entstandene Niederschlag war jedoch so fein suspendiert, daß eine Filtration erst nach längerem Stehen möglich wurde. Das gefällte Produkt erschien hellgelb, fast weiß, färbte sich aber beim Filtrieren auf dem Filter bereits gelbbraun. Nach dem Trocknen bildete es eine zähe, gelbbraune Masse. Trotz wiederholten AuflöSENS und Fällens resultierte nach dem Trocknen stets das gleiche Produkt.

Das Danialban zeigte unscharfen Schmp. 168—172° C. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konnte kein scharfer Schmelzpunkt erzielt werden.

Bei genauer mikroskopischer Prüfung dieses Harzproduktes zeigte sich, daß wir es nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun hatten. Neben Krystallblättchen ließ sich ein sphaeritartiger Körper erkennen. Wir versuchten durch fraktionierte Krystallisation die beiden Komponenten zu trennen, indem wir das Gemisch bei 60° C. mit 96% Alkohol digerierten.

Bei genauer Einhaltung der Temperatur löste sich nach und nach der sphaeritartige Anteil, während die schwerer löslichen Krystallblättchen zurückblieben. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt gehalten und jede Krystallisation einer genauen mikroskopischen Prüfung unterzogen. Die ersten Abscheidungen bestanden nur aus Sphäriten, während die späteren auch Krystallblättchen erkennen ließen. Die letzten Krystallisationen wurden dann nach obiger Weise von neuem behandelt. Bei Durchführung obiger Methode gelang es uns die beiden Körper zu trennen. Die getrennten Produkte wurden dann noch mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Die erhaltene Menge des sphaeritartigen Körpers, den wir als α -Danialban bezeichnet haben, betrug ca. 0,9 g.

Die Ausbeute an Krystallblättchen = β -Danialban betrug etwa 1 g.

α -Danialban (aus Mikindani-Kautschuk).

α -Danialban zeigte selbst nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol, sowie aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol, stets das gleiche mikroskopische Bild. Auch der Schmelzpunkt, der scharf bei 178° C. lag, blieb konstant.

In heißem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton ist dieser Körper leicht löslich, unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1026 Substanz lieferten 0,2712 CO₂ und 0,1057 H₂O.
 0,0704 " " 0,1867 " " 0,0758 "

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	C ₈ H ₁₂ O:
C	71,92	72,33	72,13	72,00
H	11,55	12,07	11,81	12,00.

α -Danialban erwies sich als nicht sehr beständig und ist bei längerem Aufbewahren Veränderungen unterworfen. Nach einigen Wochen ließ sich kein Schmelzpunkt mehr feststellen, der Körper zersetzte sich vielmehr bei 230° C. unter Braunfärbung.

 β -Danialban (aus Mikindani-Kautschuk).

β -Danialban bildete kleine glänzende Blättchen, die scharf bei 149° C. schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt gleich.

In kaltem Alkohol, wie in kaltem Aceton ist diese Substanz unlöslich, in heißem Alkohol ist sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und Chloroform.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,0862 Substanz lieferten 0,2681 CO₂ und 0,0897 H₂O.
 0,0916 " " 0,2845 " " 0,0939 "

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	C ₈₀ H ₄₈ O:
C	84,82	84,71	84,77	84,91
H	11,66	11,49	11,57	11,32.

Erhitzen mit alkoholischem Kali lieferte weder bei α -Danialban noch bei β -Danialban Zimmtsäure (Unterschied gegenüber den Albanen der Guttapercha.)

Phytosterinreaktion.

0,002—0,003 g Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid lösen und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzen. Farbentübergänge nach einander beobachten.

Substanz	Farbentübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin.	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
α -Danialban	vorübergehend rosa — violett — blau — blaugrün
β -Danialban	„ rosa — violett — blau — blaugrün

0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform lösen und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure durchschütteln. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen.

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α -Danialban	hellgelb, wird dann rötlichgelb — eosinartig — violettrot, nach 12 Stunden rein blauviolett	gelbbraun, später dunkler	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
β -Danialban	farblos	orange gelb — orangebraun	„	„

Substanz	Einige Milligramme auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orange gelb	farblos
β -Danialban	rötlichgelb, allmählich gelöst	gelbbraun, allmählich gelöst
α -Danialban	rotbraun, dann rötlichviolett; allmählich gelöst	rötlichgelb, allmählich gelöst

Einige Milligramme Substanz in Chloroform lösen und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichten. Auftretende Zonenbildungen innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden, wenn noch etwas Chloroform hinzugesetzt ist, und nach 2 Tagen beobachten.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde.	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos od. gelblich. Fluoresz. in der Schwefelsäure.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
α -Danialban	Schwach gelbrote Zone nach kurzer Zeit, die sich in die Schwefelsäure zieht und ihr grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rötlich violett.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: gelblich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
β -Danialban	Nach kurzer Zeit gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: schwach gelb. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: schwach rötlich-braun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.

Die Danialbane ähneln also in ihren Reaktionen sehr dem Phytosterin.

**Uebersicht der bisher analysierten „Kautschukharze“
resp. der daraus isolierten Körper.**

	Schmp.	C	H	O	Formel
W. A. Miller:	—	67,23	9,54	23,23	—
I. Spiller:	—	64,00	8,46	27,54	—
Ch. A. Burghardt:	—	—	—	27,00	—
C. O. Weber:					
(Pontianac) a)	161°	78,18	9,19	12,63	$C_9H_{18}O$
b)	—	71,92	8,63	19,45	$C_4H_{10}O$
P. Alexander:					
(Pontianac)	161°	84,25	11,41	4,34	$(C_{10}H_{18})_2O_2$
C. Harries:					
(Latex von Ficus					
Magnoloid. Borci) . .	115°	78,94	10,53	10,53	$(C_{10}H_{18}O)_2$
(Latex von Ficus					
elastica)	195°	78,95	10,82	10,23	$(C_{10}H_{18}O)_2$
Tschirch und Müller:					
α -Danialban	178°	72,13	11,81	16,06	$C_8H_{12}O$
β -Danialban	149°	84,77	11,57	3,66	$C_{20}H_{40}O$

Die Untersuchung wird fortgesetzt.