- a) Fabianol, und als dessen Oxydationsprodukt:
- b) Fabianaresen.
- c) Fabianaglykotannoid, und als voraussichtliche weitere Spaltungsprodukte desselben:
- d) 4-Oxy-, 5-Methoxycumarol (Chrysotropasäure) und
- e) einen nicht krystallisierenden und nicht drehenden, aber reduzierenden Zucker,
- f) ein charakteristisches Weichharz, welches mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit direkt oder indirekt als die Muttersubstanz der vorgenannten Körper anzusehen ist. Die Entstehung dieser letzteren aus dem Weichharz lässt sich durch das Schema:

interpretieren.

III. Die Blätter der *Fabiana imbricata* sind reich an Magnesiumphosphat.

Lausanne, im September 1898.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

29. Studien über den Stocklack.

Von A. Farner.

(Eingegangen den 5. XII. 1898.)

A. Einleitung.

„Der Schellack gehört zu den Substanzen, mit welchen wir fast täglich in Berührung kommen und um welche sich doch niemand zu kümmern scheint“, schreibt Witt¹⁾, und mit Recht; denn obschon Schellack den Hauptbestandteil des Siegellackes bildet, obschon er in der Hutfabrikation und Feuerwerkerei, zur Politur von Holzgegenständen und zu Firnissen in Massen gebraucht wird, wissen wir noch heute über dessen chemische

¹⁾ Altes und Neues über den Schellack, Prometheus 1896, pag. 209.

Zusammensetzung und besonders über dessen wichtigsten Teil, das Harz, sehr wenig.

Der Stocklack war in Indien schon seit den ältesten Zeiten bekannt und kam während des Mittelalters sehr viel nach Europa, zu welcher Zeit er sogar medizinisch verwendet wurde. Er ist auch in der Gegenwart noch ein wichtiger Handelsartikel. Man sammelt ihn hauptsächlich in Ostindien, und zwar besonders in den Distrikten Assam, Pegu, Bengalen, Malabar und den Gangesländern; er kommt aber auch von den Molukken, aus Siam, Anam und Sumatra. Die besten Sorten kommen aus Bengalen und Irawaddy; Hauptausfuhrhafen ist Calcutta.

Schon frühe stritt man sich um die Abstammung des Stocklackes. Heute wissen wir, dass er seine Entstehung der Lack-Schildlaus, *Coccus Lacca*, zu verdanken hat, aber noch wissen wir nicht mit Gewissheit, ob er den Saft der Pflanze oder eine Sekretion des Insektes selbst oder ein Gemisch beider darstellt. Als Wirt der *Coccus Lacca* finden wir in der Litteratur angegeben: *Ficus religiosa* L., *Ficus indica* L. und andere *Ficus*-Arten, *Croton lacciferus* L. (*Aleurites laccifera* Willd.), *Butea frondosa* Roxb., *Zizyphus Jujuba* Lam.¹⁾, *Anona squamosa*²⁾. Die besten Sorten *Lacca* kommen von den Zweigen der *Schleichera trijuga* Willd.³⁾, dem *Khusumbaume*.

An den Zweigenden und Blattstielen dieser Bäume sammeln sich im Januar die ungeflügelten trägen Weibchen, und zwar oft in so grosser Menge, dass die Zweige rot bestäubt erscheinen. Sofort nach der Paarung bohren sie ihren langen Rüssel tief in den Zweig ein, verlieren die Bewegung gänzlich, schwellen an, indem sie soviel Nahrung als möglich in ihren Körper aufsaugen, werden von einer harzigen Masse umhüllt und sterben schliesslich ab. Im März ist der Harzausfluss beendet und das Harz starr geworden.

Allgemein hat man bis jetzt angenommen, dass diese Harzmassen von der Pflanze herrühren, indem diese, durch den Stich gereizt, das Insekt mit dem ausquellenden und erhärtenden Saft überziehe. Dagegen erklärt Stillmann⁴⁾ dieselben als ein Produkt des Tieres und unterstützt seine Ansicht mit folgenden Argumenten:

Der Gummilack ist kein einfaches vegetabilisches Harz, sondern besteht aus in Alkohol löslichen Harzen sowohl, wie auch aus Wachs und Gluten oder glutenartigen Substanzen; eine solche Kombination kann nur tierischen Ursprungs sein. Das Harz besitzt ferner im allgemeinen gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften, unabhängig von der Pflanzenart, von welcher es herrührt. (?) Bei sorgfältigen Untersuchungen von Rinde und Holz konnten keine Verletzungen gefunden werden, die für ein Einbohren des Insektes und dadurch verursachtes Exsudat sprächen.

Dass Wachs und Farbstoff Produkte des Tieres sind, dürfen wir wohl als sicher annehmen. Das Fehlen der Harzgänge bildet nach Tschirch's

¹⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. 1897, III, pag. 568.

²⁾ Witt, Prometheus 1896, pag. 210.

³⁾ Ball, Just. Botan. Jahresb. 1880, pag. 749.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 1881, Bd. 218, pag. 210.

Untersuchungen am Benzoe-, Peru- und Tolubalsambaume absolut keinen Grund zur Annahme, dass der Baum nicht harzbildend sei. Die chemische Konstitution des Harzes allein kann uns Aufschluss geben. Sie führt uns in mancher Hinsicht zur Vermutung, dass auch das Harz, wenn nicht ganz, so doch zum Teil ein animalisches Produkt sei, dass die Entstehung des Harzes durch Umbildung des Pflanzensaftes durch das Tier erfolgt.

Echte Harze sind bisher nur bei Pflanzen gefunden worden, aber das Stocklackharz weicht in so vielen Punkten von den echten Harzen ab, dass zum mindesten die Beteiligung des Tieres an seiner Bildung nicht ausgeschlossen ist.

Die wichtigsten älteren Untersuchungen des Gummilackes stammen von Unverdorben und Nees von Esenbeck.

Unverdorben¹⁾ glaubt folgende Bestandteile nachgewiesen zu haben:

1. Wachs.
2. Olein- und Stearinsäure in geringer Menge.
3. Ein in Alkohol und Aether lösliches Harz.
4. Ein in Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz in grosser Menge.
5. Einen in kaltem Alkohol sehr wenig löslichen, sich den Harzen anreihenden Körper.
6. Ein krystallinisches Harz.
7. Einen braunen Extraktivstoff in sehr geringer Menge. Körner- und Stocklacke enthalten ausserdem Funk-John's Lackstoff und einen extraktiven Farbstoff.

Sonderbarer Weise findet man in allen Werken, Unverdorben habe seine Harze α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Harz genannt. In der zitierten Originalarbeit ist dies nicht der Fall, sondern der Verfasser benutzt andere Buchstaben. Die obige Bezeichnung rührt vielmehr von Berzelius her.

Nach Nees von Esenbeck und Cl. Marquart²⁾ besteht der Schellack aus einem innigen Gemenge von 4 Harzen, etwas Wachs und Spuren von Lacksäure. Das Betaharz ist in Aether unlöslich. Das 1. Alphaharz, mittelst Bleizucker vom 2. getrennt, ist orangegelb, fest, nicht krystallisierbar, in Kalilauge mit intensiv violetter Farbe löslich. Das 2. Alphaharz ist goldgelb, weich und besitzt den Schellackgeruch in vollem Mafse. Der Lackstoff ist der von siedendem Alkohol nicht gelöste Teil.

Die einzige wichtigere, das Harz betreffende Arbeit neueren Datums ist die von R. Benedikt und E. Ehrlich³⁾. Die Verfasser erhielten durch Behandlung des vom Wachs befreiten Schellacks mit verdünnten Alkalien, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine balsamähnliche Masse, den flüssigen Schellack, welcher durch Mischen mit festem Schellack ein plastisches Harz von jedem gewünschten Grade von Weichheit darstellt. Reiner „flüssiger Schellack“ ist dickflüssig, zähe und hat die Zusammensetzung $C_{46}H_{72}O_{12}$. Seine Erdalkalisalze sind in kaltem Wasser in jedem Verhältnis löslich. Das vom Wachs befreite Harz gab bei der Oxydation mit Permanganat in stark alkalischer Lösung eine reichliche Ausbeute von Azelainsäure und buttersäureartig riechende Nebenprodukte.

Die weitere Litteratur wird in der gesondert erscheinenden, ausführlichen Arbeit besprochen werden.

¹⁾ Poggend. Ann. d. Ph. u. Ch. 1828, XIV, pag. 116—130.

²⁾ Annal. d. Pharm. 1835, III, pag. 286—307.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 1888, 9, pag. 157.

B. Chemischer Teil.

I. Wachs.

Bei der Behandlung des Materials ging ich, nach der Methode Tschirch's, von dem Grundsatz aus, möglichst indifferente Mittel anzuwenden, da ein Arbeiten mit starkwirkenden Chemikalien, welche in die zu untersuchenden Körper eingreifen und sie verändern, nie eine richtige Analyse zu Tage fördern kann.

Die einfachste Methode zur Entfernung des Wachses bei möglichster Schonung der anderen Bestandteile war: Behandlung des grob gepulverten Stocklackes am Rückflusskühler mit reinem Petroläther bis zur Erschöpfung. Es resultierte so das Rohwachs als eine dunkelgelbe, amorphe Masse.

R. Benedikt und F. Ulzer¹⁾ erhielten durch Verseifung des Wachses mit alkoholischem Kali Ceryl- und Myricylalkohol. Nach ihnen besteht das Körnerlackwachs zu etwa 50% aus freien Wachsalkoholen: die übrige Menge der Alkohole ist an Fettsäuren gebunden, welche nach Gascard²⁾ aus Melissyl-, Cerotin-, Oel- und Palmitinsäure bestehen.

II. Farbstoff.

Durch die Entfernung des Wachses waren die Lackstücke bedeutend reiner und durchsichtiger geworden, die Form hatten sie nicht verändert. Nach völligem Verdunsten des Petroläthers wurden sie mit warmem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge etwas eingedampft und die dunkelrote Lösung mit Bleiacetat gefällt. Es entstand ein voluminöser, violetter Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Die schön rote Lösung, zur Trockne verdampft, ergab den in Wasser löslichen Roh-Farbstoff.

R. E. Schmidt³⁾ hat diesen Farbstoff aus dem Lac-dye dargestellt und ihn eingehend untersucht. Den reinen Farbstoff, der sich zu 10,4—13,2% im Lac-dye findet, nannte er Laccainsäure. Diese bildet ein bräunlichrotes, krystallinisches Pulver und entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_8$. Das Spektrum ihrer Lösung in Schwefelsäure (nach R. Schmidt) zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen der entsprechenden Lösung des von mir dargestellten wasserlöslichen Farbstoffes.

¹⁾ Monatsh. d. Chem. 9, pag. 579.

²⁾ Journ. de Chim. et Pharm. 1893, pag. 365.

³⁾ Ber. 1897, pag. 1285.

III. Harz.

Der von Wachs und Farbstoff befreite Stocklack wurde getrocknet und mit dem gleichen Gewichte heissen Alkohols behandelt, die alkoholische Lösung im Heisswassertrichter filtriert und in die 4—5fache Menge Wasser gegossen. Auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure schied sich das Harz in schönen, gelben Flocken aus.

Das Reinharz bildet ein leichtes, amorphes, hellbräunlichgelbes Pulver, das völlig frei von Stickstoff und Schwefel befunden wurde. Nach mühevollen, viele Wochen dauernden Versuchen kam ich auf folgende Methode der Trennung, die mir sehr gute Resultate gab:

100,0 g des gepulverten Reinharzes wurden mit der gleichen Menge Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und die noch warme Flüssigkeit vorsichtig mit der 8—10fachen Menge Aether versetzt. Es trat eine Trübung ein und bei starkem Umschütteln schlug sich ein Teil des Harzes in gelblichweissen Flocken an den Wänden des Gefässes nieder. Die ätherische Flüssigkeit wurde, nach völligem Absetzen des ausgeschiedenen Harzes, ohne filtriert zu werden — das Filtrieren bringt nur Verluste aber keine Vorteile — in einem Scheidetrichter solange mit 1⁰/₁₀₀ Sodalösung durchzogen, bis sich letztere nicht mehr färbte. Die beiden Flüssigkeiten dürfen nicht durchgeschüttelt werden, da sie sich sonst so stark emulgieren, dass sie nur mehr schwer zu trennen sind. Um eine Aetherlösung von 100 g Reinharz völlig auszuziehen, braucht es ca. 20—25 l Sodalösung.

a) In Aether unlöslicher Teil des Harzes.

Der in Aether nicht lösliche Körper wurde noch einmal mit Aether gereinigt, dann in Alkohol gelöst, in viel Wasser gegossen und mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt. Getrocknet bildet er ein leichtes, staubfeines, fast weisses Pulver, das sich in Alkohol mit schwach gelber, in Natronlauge mit schwach hellbrauner Farbe löst. Versuche, mittelst Aceton oder Chloroform eine Trennung zu erzielen, scheiterten. Da das Harz keine saure Reaktion zeigte und aus keinem der Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte, nahm ich an, es mit einem Ester zu thun zu haben und schritt zur Verseifung.

Aleuritinsäure.

100 g des Esters wurden in 10⁰/₁₀iger Kalilauge gelöst und durch die braune Lösung mehrere Stunden Wasserdämpfe geleitet. Hierauf wurde die heisse Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und noch kochend heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich ein gelber, krystallinischer Körper ab, der abfiltriert ward, das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Dieses Verseifen, Fällen und Ausschütteln wurde

solange fortgesetzt, bis der Aether nach Verdunstung nur mehr einen höchst geringen Rückstand hinterliess.

War dieser Punkt erreicht, so wurden die Aetherrückstände, sowie die krystallinischen Ausscheidungen vereinigt und mit Wasser und überschüssigem Magnesiumkarbonat auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich eine rötlich-braungelbe Lösung, welche mit Tierkohle behandelt und hierauf bis fast zur Trockne eingedampft wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei, der durch Auswaschen an der Saugpumpe von der rotbraunen Mutterlauge befreit wurde. Die so erhaltene Mg-Verbindung wurde wieder in heissem Wasser gelöst, noch heiss mit Salzsäure zerlegt, die sich krystallinisch abscheidende Säure abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser mehrmals umkrystallisiert. So resultierte schliesslich ein rein weisser Körper. Da Benedikt und Ehrlich durch Oxydation des Schellacks Azelainsäure erhalten hatten, so vermutete ich, dass durch die Behandlung mit Kalilauge eher eine Oxydation denn eine Verseifung stattgefunden habe, und dass der vorliegende Körper Azelainsäure sei. Trotz wiederholten Umkrystallisierens war es jedoch nicht möglich, den Schmelzpunkt höher als auf $101,5^{\circ}$ zu bringen (Azelainsäure verlangt 106°).

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1781 g verbrannten zu	0,4152 g CO_2 und	0,1690 g H_2O ,
II. 0,1897 „ „ „	0,4411 „ CO_2 „	0,1802 „ H_2O ,
III. 0,1842 „ „ „	0,4291 „ CO_2 „	0,1755 „ H_2O ,
IV. 0,1306 „ „ „	0,3039 „ CO_2 „	0,1230 „ H_2O .

Daraus ergibt sich:

I.	II.	III.	IV.
C = 63,58	C = 63,401	C = 63,544	C = 63,470,
H = 10,478	H = 10,554	H = 10,586	H = 10,465.

Daraus im Mittel:

C = 63,499.
H = 10,521.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$:

C = 63,415.
H = 10,569.

Tschirch nannte den neuen Körper Aleuritinsäure. Dieselbe schmilzt bei $101,5^{\circ}$ (unkorr.) und krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in farblosen rhombischen Blättchen, aus Wasser in feinen Nadeln; sie schmilzt zu einem wachsartigen Körper zusammen.

Die Löslichkeit der Aleuritinsäure in Phenol ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode.

Phenol	Substanz	Depression
46,63.	0,4765.	0,33.

Es resultiert daraus das Molekulargewicht 217; somit kann für die Aleuritinsäure die einfache Formel $C_{18}H_{26}O_4$ angenommen werden, welche dem Molekulargewicht 246 entspricht.

Um die Anzahl der Carboxyle zu bestimmen, titrierte ich die Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge.

0,1609 g neutralisierten 5,8 cm³ $\frac{1}{10}$ -KOH = 0,0225 K = 13,98 % K,
0,2006 „ „ 7,35 cm³ $\frac{1}{10}$ -KOH = 0,0285 K = 14,21 „ K.

Die Formel $C_{18}H_{26}O_4$ verlangt für das Kalisalz:

Von den Salzen der Aleuritinsäure wurden dargestellt das Mg-, Ba- und Pb-Salz.

Das Magnesiumsalz krystallisiert aus Alkohol und Wasser in blumenkohlartigen Konglomeraten feiner Nadelchen; es ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich.

Das Bleisalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in wasserhaltigem Alkohol, woraus es in Nadelbüscheln krystallisiert.

Das Baryumsalz ist in Wasser leichter löslich als das Bleisalz, in Alkohol und Wasser dagegen schwerer, es fällt aus letzterer Lösung als feines Krystallpulver nieder.

Mg-Bestimmungen des über Schwefelsäure getrockneten Magnesiumsalzes ergaben:

I.	II.	III.
3,535 %	3,572 %	3,60 % Mg.

Berechnet für die Formel:

Pb-Bestimmungen ergaben im Mittel = 21,326 % Pb.

Berechnet auf die Formel:

Ba-Bestimmungen ergaben:

I. 16,42 % Ba.	II. 16,109 % Ba.
----------------	------------------

Berechnet auf die Formel:

Die Aleuritinsäure besitzt die Formel $C_{12}H_{25}O_2COOH$, enthält somit nur eine einzige Karboxylgruppe und bildet saure Salze. Sie ist eine Fettsäure. Die Aleuritinsäure (Schmp. 101,5°) gehört zwischen die Dioxynundekylsäure, $C_{11}H_{22}O_4$ (Schmp. 85–86°) und die Dioxypalmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_4$ (Schmp. 115°)¹⁾.

¹⁾ Beilstein, Handb. d. org. Ch. I, pag. 635.

Nehmen wir in der Aleuritinsäure 2 Hydroxylgruppen an, so kann sie betrachtet werden als eine Dioxytridekylsäure. Theoretisch ist es nun leicht möglich, aus dieser Säure zur Azelainsäure, welche Benedikt und Ehrlich durch Oxydation des Schellacks erhalten hatten, zu gelangen. Geben wir der Aleuritinsäure die (zunächst noch hypothetische) Konstitutionsformel:

so würde sich die Bildung der Azelainsäure durch folgende Gleichung erklären lassen:

Die Aleuritinsäure würde sich durch Oxydation unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen spalten in Azelainsäure und Buttersäure. Thatsächlich konnten oben genannte Autoren bei der Bildung der Azelainsäure als Nebenprodukt immer Buttersäure wahrnehmen. Infolge Mangels an Material war es mir leider nicht möglich, eine Acetylierung — zur Bestimmung der Hydroxyle — und die Oxydation der Aleuritinsäure vorzunehmen.

Der Harzalkohol.

Nach Tschirch ist das Ende einer Harzverseifung daran zu erkennen, dass der alkoholartige Körper pulverig ausfällt. Nach der 18. Fällung war der Rückstand meiner Aetherausschüttelungen nur noch gering, aber die Schwefelsäurefällung war nicht pulverig, sondern blieb schmierig, zähe. Und doch gab mir der Körper die Reaktionen der von Tschirch¹⁾ unter dem Namen Resinotannole zusammengefassten Harzalkohole sehr schön:

Aus der konz. alkoholischen Lösung fällt beim Versetzen mit alkoholischem Kali ein brauner Niederschlag von Resinotannolkalium. Eisenchlorid fällt die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung braunschwarz, Bleiacetat hellbraun, Kaliumchromat rotbraun.

Der mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag muss einen resinotannolartigen Körper enthalten, nur war es mir trotz zahlreicher Versuche nicht möglich, ihn in fester, pulveriger Form zu gewinnen.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1893, pag. 70.

Verschiedene Umstände, wie z. B. das Verhalten im Autoklaven, der nach Fettsäuren riechende, schmierige Rückstand bei der Reinigung der Aleuritinsäure führten mich zur Annahme, dass bei der Verseifung des Esters neben der Aleuritinsäure noch andere Säuren abgespalten werden und dass die zähe Beschaffenheit des Verseifungsproduktes durch die Gegenwart dieser „Fettsäuren“ bedingt sei. Daraufhin unternommene Trennungsversuche führten allerdings bis jetzt zu keinem positiven Resultate.

In allen bis jetzt von Tschirch und seinen Schülern untersuchten Harzen, mit Ausnahme des Bernsteins, sind nur Säuren der aromatischen Reihe als harzesterbildend beobachtet worden; der Stocklack macht eine zweite Ausnahme. Derselbe darf nicht mehr zu den eigentlichen Harzen gezählt werden. Wir wollen ihn, um ein passenderes Wort zu gebrauchen, ein „Fettharz“ nennen.

Fassen wir die Aleuritinsäure als eine dreiwertige Säure auf, so könnte dem ätherunlöslichen Anteil des Reinharzes vielleicht folgende Konstitutionsformel zukommen:

Durch die leichte Abspaltbarkeit der Fettsäuren wäre leicht zu erklären, dass Ulzer und Defris¹⁾ im Schellack bis 70 % freie Säuren finden konnten.

b) In Aether löslicher Teil des Harzes.

In die 1⁰/₁₀₀ige Sodalösung gehen nach Tschirch alle freien Säuren, sowie alle sauren Charakter besitzenden Körper. Zur weiteren Trennung dieser sauren Anteile schlug ich folgenden Weg ein:

Ich fällte die vom Aether befreiten Sodauszüge mit wässriger Bleiacetatlösung (1 + 4). Die violetten Niederschläge wurden in Alkohol suspendiert, mit Schwefelsäure in der Wärme zerlegt, das dunkle Filtrat zur Entfärbung mit Tierkohle behandelt und dann mit alkoholischer Bleiacetatlösung wieder gefällt. An den Wänden des Gefäßes schied sich ein violetter Lack ab.

Durch Zerlegung des rötlichen Filtrates mit Schwefelsäure resultierte eine klebrige, gelblich weisse Masse von starkem Schellackgeruch. Dieselbe fest zu erhalten, war unmöglich; sie muss jedoch aus einem Gemisch freier Säuren und zwar, nach den Untersuchungen von

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, pag. 24.

F. Ulzer und F. Defris¹⁾, sowie dem Vorhandensein der Aleuritinsäure zu schliessen, aus freien Fettsäuren bestehen.

Der violette Bleiniederschlag wurde nun in Alkohol suspendiert, mit Schwefelsäure zerlegt und die stark saure Lösung in Wasser gegossen. Der Farbstoff schied sich nach einiger Zeit in braunen Flocken aus. Zur Reinigung wurde derselbe wiederholt in Alkohol gelöst, in Wasser gegossen, die gelbe milchige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestilliert. Die meisten Verunreinigungen konnten so abgetrennt werden. Schliesslich wurde der Aetherrückstand in wenig Alkohol gelöst, bis zur eintretenden Opalescenz mit Wasser versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Da es nicht gelang, Krystalle zu erhalten, wurde der Körper wieder in Alkohol gelöst und mit viel Benzol vermischt, wodurch die noch vorhandenen Verunreinigungen zum grössten Teile ausfielen. Nach dem Absetzen wurde filtriert und die Benzollösung mit 1%iger Sodalösung durchzogen. Die violette Lösung, mit Salzsäure sorgfältig angesäuert, ergab schön rotgelbe Flocken. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und schwaches Digerieren mit Tierkohle²⁾ resultierte schliesslich ein reiner Körper als ein goldgelbes Pulver. Aus wasserhaltigem Alkohol konnten leicht prächtige Krystalle erhalten werden.

Tschirch nannte den neuen Körper Erythrolaccin. Dieser Farbstoff, der die schön gelbe Farbe des Schellacks bedingt, mag zu etwa 1 % im Reinharz enthalten sein; die Ausbeute ist jedoch, da eine quantitative Trennung nicht möglich ist und durch die langwierige Darstellung ziemlich viel verloren geht, bedeutend geringer.

Das Erythrolaccin krystallisiert aus Alkohol und Wasser in goldgelben, wohl ausgebildeten rhombischen Blättchen und sublimiert unter teilweiser Verkohlung in prächtig roten, oft eigentümlich gedrehten, baumförmig verwachsenen Nadeln. Es löst sich schon in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure mit goldgelber Farbe, in Alkalien mit prächtig violetter Farbe. Bei 100° nimmt der Farbstoff unter Verlust seines Krystallwassers eine rote Farbe an, die bei Erhöhung der Temperatur allmählich in Violett übergeht. Bei 250° wird der Körper braun, bei 270° schwarz; eine eigentliche Schmelzung findet nicht statt.

Da das Erythrolaccin in seinen Eigenschaften eine auffallende Uebereinstimmung mit den Körpern der Alizaringruppe zeigt, so unternahm Prof. Tschirch, bevor ich zur Verbrennung schritt, nach seiner

1) Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 36/24.

2) Es ist sehr darauf zu achten, dass die Tierkohle schwefelfrei ist, da sonst neben Erythrolaccin auch Schwefel auskrystallisiert.

Methode¹⁾ spektroskopische Untersuchungen, um dadurch eine eventuelle Identität des Erythrolaccins mit einem der bekannten Alizarinfarbstoffe festzustellen.

Das Erythrolaccin löst sich in Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Die Lösung zeigt 3 Bänder: Band I liegt im Rot zwischen $\lambda = 0,640$ und $0,680 \mu$; Band II ist schmal und liegt etwa von $\lambda = 0,540$ bis $0,560 \mu$, undeutlich begrenzt und matt; Band III ist breit und dunkel und liegt zwischen $\lambda = 0,500$ und $0,525 \mu$. Blau wird durchgelassen. Bei Erhöhung der Schichtendicke wird Band I etwas dunkler, aber wenig breiter; dagegen tritt um $\lambda = 0,600 \mu$ ein bandartiger Schatten auf, der mit Band I bald zusammenfließt und dann wie ein Randschatten von Band I aussieht. Band II verändert sich nicht oder wird nur wenig dunkler. Band III wird etwas breiter und erhält einen breiten Randschatten gegen Blau (vielleicht ein 2. Band). Bei dickeren Schichten, die im durchfallenden Lichte tief rotviolett erscheinen, wird Blau, etwas Grün und Rot durchgelassen. Von den 3 Bändern sind I und III erheblich dunkler geworden. Beide sind über Band II hin durch einen Schatten mit einander verbunden, so dass eine breite Absorption zwischen $\lambda = 0,460$ und $0,680 \mu$ liegt. Dicke Schichten lassen nur rot und etwas, aber abgeschwächt, das Blau hindurch.

Dieses Spektrum ist gänzlich verschieden von den Spektren der Oxyanthrachinone, wie sie von Liebermann und von Kostanecki²⁾ und von Krüss³⁾ beschrieben werden, und von zahlreichen anderen Anthrachinonderivaten, die wir untersuchten.

Die Elementaranalyse der sublimierten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,0325 g verbrannten zu 0,0782 g CO_2 und 0,0102 g H_2O .

Daraus ergibt sich:

C = 66,12 %

H = 3,505 „

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$:

C = 66,667,

H = 3,703,

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$:

C = 65,62,

H = 3,125.

Eine Wasserbestimmung des aus verdünntem Alkohol krystallisierten Körpers ergab:

0,0442 g verloren bei 100° 0,0028 g H_2O = 6,33 %.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$:

6,25 %.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$:

6,57 %.

¹⁾ Arch. d. Pharm 1884, pag. 136.

²⁾ Ber. 1886, pag. 2330.

³⁾ Vogel. Prakt. Spektralanalyse, II. Aufl., I, pag. 400.

Lassen wir $C_{14}H_8O_5$ (Purpurin) infolge der durch die Spektralanalyse erhaltenen Resultate fallen, so könnte dem Erythrolaccin die Formel $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ zukommen, was einem Oxymethylanthrachinon entsprechen würde. Nach Tschirch's¹⁾ neuesten Untersuchungen sind die in den Pflanzen vorkommenden Glieder dieser Körpergruppe kenntlich an der Bornträger'schen Reaktion. Das Erythrolaccin giebt diese Reaktion nicht; es geht aus Aether nicht mit kirschroter, sondern mit violettroter Farbe in Ammoniak über. Sonderbarer Weise stimmt jedoch das Spektrum des Erythrolaccins in Ammoniak fast ganz genau mit demjenigen genannter Reaktion, wie es Tschirch (a. a. O.) beschreibt, überein. Ersteres ist gegenüber dem letzteren nur um einige wenige Teilstriche gegen Violett hin verschoben.

Aber auch die synthetischen Oxymethylanthrachinone geben, wie Tschirch fand, die Bornträger'sche Reaktion nicht. Die Methylanthragallole gehen aus Aether mit blauer Farbe in Ammoniak über, Methoxyanthrachinon und Methylchinalizarin gehen nicht oder nur in Spuren in Ammoniak. Alle geben ein ganz anderes Spektrum.

Was das Erythrolaccin vor allem auszeichnet, ist die blaue Farbe seiner Schwefelsäurelösung. Es ist daher mit keinem der seither untersuchten und bis jetzt bekannten Oxymethylanthrachinone identisch, dass es zu dieser Gruppe gehört, beweisen seine Eigenschaften sowie das Spektrum der ammoniakalischen Lösung. Obige Zahlen stimmen auf ein Trioxymethylanthrachinon. Dieselben müssen jedoch als vorläufige betrachtet werden; denn weitere Verbrennungen des schwer darstellbaren kostbaren Körpers ergaben ein davon abweichendes Resultat. Im Mittel würden dieselben eher auf ein Tetraoxymethylanthrachinon deuten, womit auch die nahen Beziehungen des Erythrolaccins zum Chinalizarin übereinstimmen.

Im Aether blieb noch ein weisser Körper zurück, der ca. $1\frac{1}{2}\%$ des Rohproduktes ausmacht. Derselbe löst sich in Alkohol mit schön gelber Farbe, fast farblos in Essigäther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigsäure. In Natronlauge ist er nur sehr schwer löslich. Gemäss letzterer Eigenschaft könnte dieser Bestandteil des Stocklackes zu den Resenen (im weiteren Sinne) gezählt werden.

Im Rückstand des Alkoholauszuges finden sich nur noch Aschenbestandteile, Holzstücke, Insektenhäute, Farbstoff etc. Ein harzartiger, durch sauren Alkohol oder Kalilauge dem Rückstande entziehbarer, dem „Lackstoff“ ähnlicher Körper ist nicht vorhanden. Der Lackstoff war entweder ein Gemenge von Wachs und Harz, oder ein durch die Reagentien veränderter Teil des Harzes.

¹⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, pag. 174.

C. Gebleichter Lack.

Zur Vervollständigung meiner Arbeit habe ich auch den gebleichten Lack in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Das Ergebnis kann kurz in folgende Sätze zusammengefasst werden:

1. Der vorliegende gebleichte Lack war in Alkohol nicht vollständig löslich; es blieb ein dem „Lackstoff“ ähnlicher Körper zurück.

Diese unvollständige Löslichkeit deutet darauf hin, dass das Material nicht richtig gebleicht und aufbewahrt wurde. Wir finden in der Litteratur¹⁾ angegeben, dass jeder gebleichte Schellack, der trocken aufbewahrt wird, in eine unlösliche Modifikation übergeht, was durch Aufbewahren in Wasser vermieden werden kann.

2. Der gebleichte Lack war wachsfrei; in Aether war nur ein geringer Prozentsatz löslich.

Die Aetherextraktionszahl hat, entgegen der allgemeinen Meinung, für die Prüfung des gebleichten Lackes nur wenig Bedeutung;²⁾ der Wachsgehalt, sowie die Lösungsverhältnisse sind je nach der Darstellung verschieden.

3. Sowohl das Gesamtmaterial als auch die einzelnen Bestandteile des gebleichten Lackes wurden stark chlorhaltig gefunden.

4. Der in Aether unlösliche, aber in Alkohol lösliche Teil stellt, in Wasser gegossen und getrocknet, ein schön weisses Pulver dar. Durch Verseifung konnte auch hier leicht Aleuritinsäure gewonnen werden, welche mit der aus dem Stocklack erhaltenen genau übereinstimmte.

5. Die Bleichung des Schellacks wird durch die Zerstörung des Erythrolaccins resp. durch die Veränderung desselben herbeigeführt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei weiterem Studium dieses Körpers eine neue und bessere Methode der Bleichung gefunden wird, was für die Praxis entschieden von Nutzen wäre. Denn dass das Chlorverfahren die Bestandteile des Schellacks bedeutend verändert, kann nicht bezweifelt werden.

D. Resultate.

Der Stocklack besteht aus Wachs, Farbstoff und Harz und hat folgende prozentische Zusammensetzung:

¹⁾ Pharm. Ztg. 1890, pag. 464.

²⁾ M. Klar, Pharm. Ztg. 1897, pag. 165.

Wachs	6,0	(nach Benedikt u. Gascard: Myricyl- und Cerylalkohol, frei und gebunden an Melissyl-, Cerotin-, Oel-, Palmitinsäure.)
Farbstoff	6,5	(identisch mit R. E. Schmidt's Laccainsäure.)
Reinharz	74,5	{ ätherunlöslich 65 %.
Rückstand	9,5	{ ätherlöslich 35 %.
Wasserverlust etc.	3,5	(Sand, Holzstücke, Insektenhäute etc.)
		<u>100,0 %.</u>

Der ätherunlösliche Anteil des Reinharzes besteht aus dem Resinotannolester der Aleuritinsäure (letztere sehr wahrscheinlich, wenn eine dreiwertige Säure, zugleich an Fettsäuren gebunden).

Die Aleuritinsäure ist eine einbasische Säure von der Formel $C_{12}H_{25}O_2COOH$. Es wurden von ihr dargestellt das Magnesium-, Baryum- und Bleisalz, die dem Formeltyp:

entsprechen.

Der ätherlösliche Anteil des Reinharzes enthält folgende Körper:

1. Freie Säuren. Dieselben müssen als Fettsäuren angesehen werden und bilden die Hauptmasse des 35 % betragenden Anteils.

2. Ein wachsartiger mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper von intensivem Schellackgeruch und saurer Natur, in minimier Menge.

3. Ein resenartiger Körper ($1\frac{1}{2}$ % des Rohproduktes).

4. Das Erythrolaccin (ca. 1 % des Reinharzes).

Dasselbe gehört wohl zu den Oxymethylantrachinonen und zeigt nahe Beziehungen zum Chinalizarin.

Neben dem wasserlöslichen Farbstoff findet sich noch ein kristallisierender Bitterstoff. Ein der Stocklacksäure ähnlicher Körper konnte nicht gefunden werden.

Im Rückstand ist kein harzartiger Körper mehr enthalten. Ein „Lackstoff“ existiert im Stocklack nicht.