ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
21. Band, 4. Heft.  
~~~~~

A. Originalmittheilungen.

**Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und
Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Erlangen.**

Von A. Hilger.

I. Ueber Minjak-Lagam.

Von Georg Haussner.

Wenn wir die Balsame der Gattung *Dipterocarpus*, die aus den Tropen zu uns gelangen und in der Medicin vielfach Anwendung finden, in ihrem physikalischen Verhalten mit einander vergleichen, so scheinen dieselben übereinstimmend zu sein, mit Ausnahme ganz geringer Farbenunterschiede, die jedoch meistens durch das längere oder kürzere Stehen an der Luft bedingt sind, oder von mechanischen Verunreinigungen herrühren.

Ebenso ändert sich auch mit der Zeit der Zustand in Beziehung auf die Consistenz: Alter Balsam ist dick und zähflüssig, frisch gewonnen dagegen fließt derselbe leicht und klar aus den Gefässen.

Wird jedoch auf die chemische Zusammensetzung der bis jetzt bekannt gewordenen Vertreter dieser Balsame Rücksicht genommen, so zeigen sich Verschiedenheiten.

Von der Gattung *Dipterocarpus* ist bis jetzt nur ein Balsam näher bekannt, es ist dies der sogenannte Gurgun- oder Gurjun-Balsam.

Der Gurjunbalsam wird zuerst (1811) von Franklin als eines der Erzeugnisse von Ava erwähnt. Ebenso finden sich kurze Notizen über ihn aus dem Jahre 1813 von Ainslie.¹ Sein botanischer

1) Catalogue des produits des colonies françaises; Exposition Universelle 1878.

Ursprung wurde zuerst bekannt gemacht durch Roxburgh, der auch die Methode beschrieb, nach welcher derselbe zu gewinnen ist. Ueber die medicinischen Eigenschaften des Gurjun-Balsams ertheilte O'Shaugnessy Aufschluss, der dieselben als vollständig analog denen des Copaivabalsam erkannte und dessen Beobachtungen durch viele Practiker bestätigt wurden.

C. Werner¹ hat die dem Copaivabalsam verwandte, balsamartige Flüssigkeit untersucht, welche in England „Woodöl“, in Indien und China „Gurjun-Balsam“ genannt wird. Das Woodöl kommt von Calcutta aus in den Handel, woselbst es aus verschiedenen Dipterocarpus-Arten, hauptsächlich aber aus Dipterocarpus laevis gewonnen wird.

Werner's Balsam besass eine rothbraune Farbe mit grünem Reflex: er war schwerer wie Wasser und darin unlöslich, löste sich jedoch mit Leichtigkeit in Benzol, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Die Lösungen zeigten dieselben Fluorescenzerscheinungen wie der Balsam selbst und hinterliessen beim Verdampfen einen spröden, häutigen Rückstand. Durch Destillation mit Wasser erhielt Werner etwa 15 % eines ätherischen Oeles von der Zusammensetzung $C^{20}H^{32}$, welches mit dem ätherischen Oel des Copaivabalsam isomer ist. Das spec. Gew. derselben war 0,9044 bei 15° C., sein Siedepunkt lag bei 255° und das Drehungsvermögen betrug — 10° des Mitscherlich'schen Apparates. Das vom ätherischen Oel befreite Harz gab an heisse Kalilauge eine, auch in Ammoniak lösliche, der Sylvinsäure analog sich verhaltende Harzsäure ab, die Gurjunsäure genannt wird.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, krümlichen Massen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt, erstarrt bei 180° krystallinisch und destillirt bei 260° unter Verlust ihres Krystallisationsvermögens. Die Salze, die durch Füllen mit Metallsalzen entstanden, waren denen der Sylvinsäure sehr ähnlich. Das Baryum-, Calcium- und Silbersalz war amorph, nur das Kaliumsalz krystallisirte aus Alkohol in Blättchen und war sehr hygroskopisch. Die Analyse der Säure, sowie die des Silber-, Baryum-, Calcium- und Kaliumsalzes führten zu der Formel: $C^{22}H^{34}O^4$. Man erhält sonach

1) Chem. Centralbl. 1863, 202.

die Formel der Säure, wenn man zu der des ätherischen Oeles Oxalsäure addirt.

Flückiger¹ untersuchte ein indifferentes krystallinisches Harz, das er aus dem vom ätherischen Oel befreiten Gurjun-Balsam erhielt. Es gelang ihm, gute farblose und durchsichtige Krystalle durch Krystallisiren aus warmem Ligroin bei Winterkälte zu erhalten; und zwar waren die Krystalle blos in Folge der Abkühlung der Lösung in Ligroin zu bekommen. Beim Verdunsten des Ligroins oder aus anderen Lösungsmitteln schied sich das Harz nicht in krystallinischer Form ab. Dieses von Flückiger rein dargestellte Gurjunharz schmolz bei 126°, während Werner's Gurjunsäure erst bei 220° schmilzt. Die beim Erkalten nach dem Schmelzen amorphe Masse krystallisirte wieder bei der Berührung mit Alkohol, worin das Harz nicht leichter löslich war, als in Ligroin. Aus offener Platinschale konnten kleinere Mengen ohne Verkohlung unter Entwicklung eines Harzgeruches verflüchtigt werden.

Während Werner's Gurjunsäure schwach, aber bestimmt sauer reagirte, war dies bei Flückiger's Gurjunharz durchaus nicht der Fall; es war vollkommen indifferent und liess sich in keiner Weise mit Basen verbinden. Seine gesättigte Ligroinlösung bewirkte keine Ablenkung der Polarisationssebene. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit rothgelber Farbe und war durch Wasser wieder daraus fällbar; bei der trockenen Destillation des krystallisirten Harzes ging ein saures, nicht unangenehm riechendes Oel über, das auf Zusatz von Eisenchlorid nicht verändert wurde. Von schmelzendem Kali wurde Flückiger's Gurjunharz nicht im Mindesten angegriffen, auch lieferte es weder eine Acetylverbindung noch ein Nitroderivat in krystallinischer Form.

Flückiger giebt seinem Harz, das vor der Verbrennung durch wiederholte Krystallisation rein dargestellt und bei 100° getrocknet wurde, die Formel $C^{28}H^{46}O^2$.

Wie aus den Resultaten, zu denen Werner und Flückiger bei der Untersuchung des Gurjun-Balsams gelangten, ersichtlich, hat es den Anschein, als ob alle Balsame dieser Gattung mehr oder minder von einander verschieden seien. Es scheint, dass dieselben je nach der Species, je nach dem Alter der Bäume, welche sie liefern, oder vielleicht auch aus andern Ursachen nicht immer die nämlichen Bestandtheile

1) Archiv d. Pharm. 1878, 59.

enthalten, sondern dass sie jedenfalls Gemische in sehr veränderlichen Gewichtsverhältnissen von ätherischem Oel, krystallisirbaren und amorphen Harzsäuren und theilweise auch indifferenten Harzen sind.

Nach dieser allgemeinen Uebersicht über die bis jetzt vorliegende chemische Kenntniss der Balsame von *Dipterocarpus* theile ich in Nachstehendem die Resultate der chemischen Untersuchung eines Balsames mit, der unter dem Namen Minjak-Lagam-Balsam vorlag.

Herr Dr. de Vrij, dessen Güte ich das Untersuchungsmaterial verdanke, theilte Nachstehendes über diesen Balsam mit:

„Lagamöl oder -Balsam wurde im Jahre 1854 von einem Handlungshause in Rotterdam aus Padang in Sumatra eingeführt und mir zur Untersuchung übergeben. Der Balsam hat grosse Aehnlichkeit mit Copaivabalsam. Mit Wasser destillirt, liefert er eine beträchtliche Menge linksdrehendes ätherisches Oel. Dieses Oel ist fast farblos und kocht bei 245° bis 252° C. Dieser Kochpunkt bleibt ziemlich constant und erhöht sich erst am Ende der Destillation bis 290°.

Das durch Destillation des Balsams mit Wasser soviel wie möglich vom ätherischen Oel befreite Harz ist rechtsdrehend und liefert durch Behandeln mit Salpetersäure eine unkrystallisirbare, stark bitter schmeckende, harzähnliche Substanz. Die Stammpflanze dieses Balsams ist mir unbekannt. Es scheint aber, dass unter dem Namen von Minjak-Lagam verschiedene Producte vorkommen, denn die Beschreibung von P. J. Maier, 4. März 1852¹ stimmt nicht mit den Eigenschaften des von mir untersuchten Balsams.“

So weit Herr Dr. de Vrij.

Der Balsam, der mir vorlag, war von bernsteingelber Farbe, etwas dickflüssig und hatte äusserlich viel Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsam. Er besass wie dieser einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch und einen bitterlich scharfen, lange auf der Zunge haftenden Geschmack. In Alkohol, Aether und Benzol war er leicht löslich; auch mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff gab er vollkommen klare Lösungen.

Wie in der Regel bei den Balsamen, so liessen sich auch an ihm Fluorescenzerscheinungen beobachten: bei reflectirtem Lichte schien er schmutzig grün gefärbt zu sein, bei auffallendem Lichte dagegen war er vollkommen durchsichtig und von gelblicher Farbe.

1) Naturkundig tydschrift van Ned. Indie. Deel III. 1852. bladz 487.

Wie der Balsam selbst, so besaßen auch seine Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln stärkere oder geringere Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure wirkte rasch auf den Balsam ein, mischte sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure und färbte sich braun bis purpurroth und schliesslich schwarz.

Bei der Untersuchung dieses Balsams musste es die erste Arbeit sein, das ätherische Oel vollständig abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke wurde der Balsam der Destillation mit Wasserdämpfen wiederholt unterworfen bis nur noch geringe Spuren ätherischen Oels übergingen und das im Destillationskolben enthaltene Harz nach dem Erkalten vollständig erstarrte.

Zur Probe behandelte ich auch eine kleine Menge Balsam nach dem Verfahren von Strauss,¹ welches dieser zur Gewinnung des ätherischen Oels aus Copaivabalsam anwandte.

Strauss erhitzte zu diesem Zwecke den Balsam mit verdünnter Kalilauge bis zum Kochen, wodurch sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das ätherische Oel abschied, welches er durch einen Heber von der unterstehenden, alkalischen Lösung der Harze trennte. Ich gelangte jedoch zur Ueberzeugung, dass diese Art der Abscheidung des ätherischen Oels der Trennung durch Destillation mit Wasserdämpfen nicht vorzuziehen sei, da man auf diese Weise, nämlich bei der Destillation mit Wasserdämpfen gegenüber der Methode des Auskochens mit Kalilauge, vollständig sicher ist, alles ätherische Oel abgeschieden zu haben. Und dass dies vollständig geschehe, muss im Interesse des Arbeitenden liegen, da ein Gehalt an ätherischem Oel bei der Untersuchung des Harzes störend wirken und als Fehlerquelle dienen könnte. Auch ist das Arbeiten mit Wasserdämpfen ein viel reinlicheres und nicht zeitraubenderes, als das Arbeiten nach dem Strauss'schen Verfahren.

Aetherisches Oel.

So unterzog ich denn den ganzen Vorrath an Minjak-Lagam-Balsam, der mir zur Verfügung stand, der Destillation mit Wasserdämpfen. Es destillirte mit dem Wasser eine emulsionsartige Flüssigkeit über, die ich mit dem Scheidetrichter vom Wasser trennte und längere Zeit stehen liess. Das ätherische Oel schied sich bald als klare Schicht über dem Wasser ab und konnte vermittelst eines

1) Ann. der Chemie u. Pharm. LXXII, 150.

Hebers davon getrennt werden. Den emulsionsartigen Rückstand unterwarf ich wiederum der Destillation und erhielt so noch eine neue Menge Oels. Die Ausbeute betrug ca. $\frac{1}{3}$ des angewendeten Balsams. Das Oel ist von gelber Farbe und noch stark wasserhaltig. Um es möglichst davon zu befreien, bewahrte ich es längere Zeit über Chlorcalcium auf und unterwarf es darauf der Destillation; und zwar nahm ich diese zur Vermeidung von Oxydation im Kohlensäurestrom vor. Zu diesem Zwecke benutzte ich einen Kolben, dessen Stopfen doppelt durchbohrt war. Die eine Durchbohrung diente zur Aufnahme des Thermometers, durch die andere ragte eine Glasröhre bis nahe zum Niveau des Oels herab. Die Glasröhre war mit einem Kohlensäureentwicklungs-Apparat verbunden, vermittelt dessen ich bei der Destillation einen starken Strom von Kohlensäure in den Kolben leitete. Auf diese Weise gelang es mir, alles ätherische Oel bei einer Temperatur von $249 - 251^{\circ}$ überzudestilliren, während die Temperatur ohne Anwendung von Kohlensäure bis 265° stieg, viel ätherisches Oel durch Zersetzung verloren ging und das Destillat viel weniger klar war. Das so durch wiederholte Destillation im Kohlensäurestrom gewonnene und durch öfteres Schütteln mit Chlorcalcium entwässerte Oel war vollständig klar und farblos und hatte einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Doch war es nicht zu vermeiden, dass es bei längerem Stehen durch Oxydation mehr und mehr eine gelbe Farbe annahm. Diese Oxydation suchte ich jedoch möglichst dadurch zu hemmen, dass ich das Oel nur in vollständig gefüllten und gut verschlossenen Gefässen aufbewahrte. Uebrigens unterwarf ich die Menge des Oels, die ich zu meinen Untersuchungen benutzte, immer vorher erst der Destillation im Kohlensäurestrom und konnte so sicher sein, nur ganz reines und unoxydirtes Oel zu verwenden. Das spec. Gew. dieses Oels betrug 0,923 bei 15° C. (Die spec. Gew. des ätherischen Oeles von Gurjun-Balsam sind 0,944 nach Werner, 0,931 nach O'Shaughnessy, 0,928 nach de Vrij, 0,947 nach Flückiger.)

Das ätherische Oel lenkt die Polarisationssebene nach links ab und zwar um $9,9^{\circ}$. (Diese Bestimmung geschah mittelst eines grossen Polaristrobometers von Wild aus der Werkstätte von Pfister in Zürich.)

Die Elementaranalyse des, wie vorhin erwähnt, immer kurz vor der Operation frisch destillirten ätherischen Oels ergab folgende Resultate;

	Substanz	CO ²	H ² O
I.	0,1765	0,5613	0,189
II.	0,339	1,0755	0,3566.

In Procenten:

	C	H
I.	86,71	11,81
II.	86,51	11,68.

Die Zahlen zeigten mir, dass das ätherische Oel nicht vollständig wasserfrei war. Ich fand, dass dasselbe noch 2 % Wasser gebunden hielt, und zwar so fest, dass es mir durchaus nicht gelang, dasselbe vollkommen wasserfrei herzustellen.

Auf wasserfreies ätherisches Oel berechnet, ergaben sich aus den Verbrennungen folgende Zahlen:

	C	H
I.	88,4	12,1
II.	88,2	11,9.

Berechnet C⁸H⁸

C	88,2
H	11,8
	<hr/> 100,0.

Ganz ähnliche Resultate erhielt Strauss¹ bei der Untersuchung des ätherischen Oels eines Copaivabalsams; auch ihm war es nicht gelungen, das Oel wasserfrei zu erhalten, es enthielt ebenfalls 2 % davon. Die Resultate seiner Verbrennungen sind in Procenten:

	C	H
I.	86,2	12,0
II.	86,1	12,2
III.	86,3	12,8.

Auf wasserfreies ätherisches Oel berechnet ergibt sich:

	C	H
I.	87,9	12,0
II.	87,7	12,2
III.	88,1	11,8.

Behufs Aufstellung der Molecularformel des ätherischen Oels bestimmte ich die Dampfdichte desselben.

Anfangs führte ich dieselbe nach der Methode von Hofmann mit Anwendung von Diphenylamindampf aus, welche Versuche jedoch

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 152.

nicht zur Befriedigung ausfielen, da die Vergasung des hochsiedenden Oeles nicht rasch vor sich geht, veranlasst durch die rasch erfolgende Abkühlung des Dampfes im Umhüllungsrohre des Apparates, abgesehen von anderer Unannehmlichkeit, die die Anwendung des Diphenylamins mit sich bringt.

Ich führte daher die Dampfdichte-Bestimmung nach Viktor Meyer's Methode im Diphenylamindampf aus.

Die Dampfdichte-Bestimmung ergab:

Angewandte Substanz	= 0,0538 g.
Barometerstand	= 735,5 mm.
Temperatur	= 19,5° C.
Höhe der Quecksilbersäule	= 66,5 mm.
Vergasungstemperatur	= 290° C.
Gewicht der ausgeflossenen Menge Quecksilbers	= 235,8 g.
Tension des Quecksilberdampfes	= 198,7 mm.

Ist nun:

G = Gewicht der Substanz.

B = Barometerstand.

H = Höhe der Quecksilbersäule.

t' = Temperatur des Dampfes.

t = Temperatur der Luft.

p = Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers.

δ = Tension des Quecksilberdampfes

so ergibt sich:

$$D = \frac{760 (1 + 0,00366 \cdot t') G}{0,001293 \cdot \frac{p}{13,59} \cdot \left(\frac{B}{1 + 0,00018 \cdot t'} - \frac{H}{1 + 0,00018 \cdot t} - \delta \right)}$$

$$D = \frac{760 (1 + 0,00366 \cdot 290) 0,0538}{0,001293 \cdot \frac{235,8}{13,59} \cdot \left(\frac{735,5}{1 + 0,00018 \cdot 290} - \frac{66,5}{1 + 0,00018 \cdot 19,5} - 198,7 \right)}$$

$$= \frac{84,2865}{0,0224348 (699,011 - 66,33 - 198,7)}$$

$$= \frac{84,2865}{9,7363}$$

$$D = 8,7.$$

Das spec. Gew. des Dampfes berechnet sich aus obigen Daten zu 8,7. Die für die Formel $C^{10}H^{16}$ berechnete Dampfdichte beträgt 4,7, für $C^{20}H^{32}$ das Doppelte also 9,4. Wir haben daher allen Grund anzunehmen, dass die Molecularformel des ätherischen Oels, dessen gefundene Dampfdichte ziemlich nahe bei der berechneten liegt, zu $C^{20}H^{32}$ anzunehmen ist.

Das ätherische Oel des Minjak-Lagam-Balsams hat somit die gleiche Zusammensetzung wie das des Gurjun- und Copaivabalsams.

Flückiger¹ theilt mit, dass weitaus der grösste Theil des ätherischen Oeles vom Gurjunbalsam bei 255 — 256° übergehe, ferner nach von Dr. Kohlrausch ausgeführten Dampfdichtbestimmungen dieses Oeles die Dampfdichte zu 6,86 und 7,11 gefunden wurde.

Einwirkung von Salzsäure auf das ätherische Oel.

Nachdem ich nunmehr die Zusammensetzung des Oels erkannt hatte, unterwarf ich es der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas; und zwar ging ich dabei folgendermaassen zu Werke:

Ich brachte ca. 10 g. des Oels zu gleichen Theilen in zwei ziemlich grosse U-förmig gebogene Glasröhren und verband beide durch durchbohrte und mit gebogenen Glasröhren versehene Stopfen miteinander und mit einem Gasentwicklungskolben nebst Trockenapparat. Die Verbindung der beiden Röhren war derart hergestellt, dass das aus dem ersten Rohre entweichende Salzsäuregas, nachdem es die erste Portion des ätherischen Oels durchdrungen hatte, auch durch das zweite Rohr und somit auch durch den andern Theil des Oels streichen musste. Beide U-förmig gebogene Röhren standen bei der Operation zur Hälfte in einer Kältemischung. Nach längerem Einleiten von Salzsäuregas nahm das Oel eine immer dunklere Farbe an, bis es schliesslich ganz dunkelviolett erschien. Bei noch längerer Einwirkung von Salzsäuregas wurde es immer dickflüssiger, bis es zuletzt Syrupconsistenz annahm. Jetzt konnte man auch an den Glaswänden der Röhren einige Kryställchen wahrnehmen. Doch musste ich, um bis zu diesem Punkte zu gelangen, das Einleiten einen ganzen Tag lang fortsetzen. Nach längerem Stehen in einer Kältemischung erschien das Oel ganz dickflüssig und war vollständig mit Krystallen durchsetzt. Nunmehr brachte ich zur Trennung des unzersetzten Oels von den Krystallen die Masse, die starke Salzsäuredämpfe ausstieß, auf Filtrirpapier. Das von demselben aufgesogene Oel gewann ich wieder durch Auskochen des Papiers mit Alkohol und nachherigem Verdampfen des Lösungsmittels.

Dasselbe wurde wiederum solange der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen, bis es Syrupconsistenz angenommen hatte, darauf von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt und wieder mit Salzsäure behandelt. Auf diese Weise gelang es mir, alles angewandte

1) Pharmacognosie. 21. Aufl. 1888.

ätherische Oel bis auf einen ganz minimalen Rest in die salzsaure Verbindung überzuführen.

Die Krystalle, die ich bei dem beschriebenen Verfahren erhalten hatte, wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig von dem noch anhaftenden ätherischen Oel befreit. Darauf wurden sie wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten in reiner Form lange, glänzend weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° C. lag. Sie sind ausser in Alkohol auch löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus einer heissen alkoholischen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten in kleinen Kryställchen aus, die zu einer filzigen Masse vereinigt sind. Aus verdünnten Lösungen, und wenn man die Lösung längere Zeit sich selbst überlässt, schiessen sie in Nadeln an, die eine Länge bis zu 3 Cm. besitzen und von glänzender weisser Farbe sind.

Die Chlorbestimmungen aus dieser Verbindung, die ich durch Verbrennen der Substanz mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silber ausführte, ergaben folgende Resultate:

	angew. Substanz	gef. Chlorsilber	Cl in Proc.
I.	0,0341	0,0466	33,75
II.	0,026	0,0352	33,46.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei gab folgende Zahlen:

$$\begin{array}{l} \text{Substanz} \quad \text{CO}^2 0,2384 = \text{C } 57,2 \% \\ 0,1135 \quad \text{H}^2\text{O } 0,095 = \text{H } 9,2 \% \end{array}$$

Die Resultate der Chlorbestimmung und der Verbrennung lassen eine Formel zu: $\text{C}^{20}\text{H}^{32}4\text{HCl}$; für diese Formel ergiebt sich:

Berechnet: C = 57,41, H = 8,62, Cl = 33,97

gefunden: C = 57,2, H = 9,2, Cl = 33,75.

Es scheint also, dass ein Molecül des ätherischen Oels von der Zusammensetzung $\text{C}^{20}\text{H}^{32}$, entsprechend dieser Zusammensetzung für je eine Gruppe C^5H^8 , je ein Molecül Salzsäure aufnimmt.

Um das Verhalten des ätherischen Oels zu Salpetersäure zu prüfen, liess ich eine solche von hohem spec. Gew. auf dasselbe einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Reaction zu beobachten. Auf dem Wasserbad dagegen trat bald heftige Einwirkung ein; das Oel wurde mit prasselndem Geräusch unter Entwicklung starker Dämpfe von salpetriger Säure zersetzt. Bei länger fortgesetzter Einwirkung und wiederholtem Zusatz von Salpetersäure

löste sich das gebildete Product in derselben und es blieb nach dem Abdampfen der Säure unter mehrmaligem Zusatz von Wasser eine harte spröde Masse zurück. Diese extrahirte ich mit Wasser, wobei der grösste Theil derselben mit braunrother Farbe in Lösung ging. Ich behandelte dieselbe wiederholt mit Aether, welcher, wie an der Färbung desselben erkannt werden konnte, viel aufnahm. Nach dem Trennen der ätherischen Schicht vom Wasser und dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkelbraune, leicht flüssige Masse zurück, aus welcher sich bei längerem Stehen unter der Luftpumpe feine, weisse Kryställchen abschieden. Die Menge derselben war jedoch zu gering, als dass ich sie einer nähern Untersuchung hätte unterziehen können.

Die weiteren Versuche, Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf das ätherische Oel waren erfolglos. — Wegen Mangels an Material musste ein weiteres Studium des ätherischen Oels aufgegeben werden.

Der Destillationsrückstand des Balsams:

Das Harz.

Das nach dem Abdestilliren des ätherischen Oels im Kolben zurückgebliebene Harz war hart, von gelber Farbe und vollständig geruchlos. In Alkohol und Aether war es löslich. In der Kälte leicht zerreibbar, wurde es schon bei gelinder Wärme weich und flüssig. Die ganze Menge des Harzes erhitzte ich zum Zweck der Verseifung mit verdünnter Kalilauge und wiederholte diese Operation so oft, als auf Zusatz von Säuren zur alkalischen Lösung noch Ausscheidung erfolgte.

Das Harz vertheilt sich beim Verseifen gleichmässig im Lösungsmittel und nimmt eine dunklere Farbe an: Die Kalilauge wird milchig und trübe. Nachdem sich das ungelöste Harz möglichst vollständig am Boden des Gefässes wieder angesammelt hatte und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war, filtrirte ich diese, indem ich es sorgfältigst zu vermeiden suchte, dass etwas von dem noch immer in der Flüssigkeit fein vertheilten Harztheilchen ins Filtrat hereinkam. Das Filtrat versetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, wobei sich dicke, schmutzig graue Flocken abschieden. Durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und wiederholtes Auswaschen durch Decantiren reinigte ich dieselben von der

überschüssigen Schwefelsäure. Um die jedenfalls hier vorliegende Harzsäure möglichst rein zu erhalten, verseifte ich dasselbe zu wiederholten Malen mit Kalilauge und fällte mit Schwefelsäure, konnte aber keine merkliche Veränderung der schmutzig grauen Farbe wahrnehmen. Durch diesen Misserfolg gelangte ich zur Ueberzeugung, dass es nicht möglich war, auf diesem Wege, nämlich durch Verseifen mit wässriger Kalilauge, die Säure in etwas reinerer Form zu erhalten. Ich verwandte daher von jetzt an zum Verseifen alkoholische Kalilauge. Beim Zusatz von Säure nach dem erstmaligen Behandeln mit alkoholischer Kalilauge war die sich abscheidende Masse schon weniger dunkel gefärbt. Ich filtrirte von derselben ab und versetzte die saure Flüssigkeit mit viel Wasser, wobei sich die Säure mit gelber Farbe abschied. Lange wollte es mir nicht gelingen, dieselben in noch reinerer Form zu erhalten, doch nach tagelang fortgesetztem Verseifen und wieder Fällern, bekam ich sie endlich als weisse, mit einem geringen Stich ins Gelbliche behaftete Flocken, die auf der Flüssigkeit schwammen, sich aber nach mehrtägigem Stehen zu Boden setzten. Nach vorsichtigem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und öfterem Decantiren mit Wasser brachte ich sie zum Trocknen auf poröse Thonplatten. Beim Trocknen verlor sie ihre weisse Farbe immer mehr und war zuletzt ganz braungelb gefärbt. Trotz aller angewandten Mühe und Sorgfalt gelang es mir nicht, die Säure im trocknen Zustande farblos zu erhalten; ebensowenig konnte ich dieselbe in krystallinischer Form bekommen. Die Ausbeute an reiner Säure war sehr gering; sie betrug nicht einmal den zehnten Theil der nach dem erstmaligen Verseifen ausgefallten Menge. Da die Säure für eine Elementaranalyse nicht geeignet war, da sie ja beim Trocknen eine Veränderung erlitten hatte, so musste ich mich, um ihre Zusammensetzung kennen zu lernen, mit der Darstellung und Analyse von Salzen derselben begnügen. Ich stellte mir zu diesem Behufe mit kohlensaurem Kali das Kalisalz der Säure dar und aus diesem andere Salze: Das Baryumsalz durch Fällern mit essigsaurem Baryt, das Kupfersalz durch Fällern mit essigsaurem Kupfer, das Zinksalz durch Fällern mit essigsaurem Zink, das Bleisalz mit essigsaurem Blei und das Silbersalz mit essigsaurem Silber; letzteres erlitt aber schon beim Filtriren eine Zersetzung, so dass ich es bei der Bestimmung der Salze ausser Acht lassen musste. Alle Salze waren wie die Säure amorph und fielen als flockige, fein vertheilte Masse aus. Das Kupfersalz, bei

60° getrocknet, diente zunächst zur Verbrennung; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{Substanz} & \quad \text{CO}^2 \cdot 0,1481 = \text{C } 39,63 \% \\ 0,1019 & \quad \text{H}^2\text{O} \cdot 0,0595 = \text{H } 6,4 - \end{aligned}$$

Die Bestimmung des Kupfers in der Verbindung ergaben:

$$\text{Kupfer} = 30,27 \%$$

Diese Zahlen stimmen für die Formel $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^3\text{Cu}$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,52	C = 39,63
H = 5,8	H = 6,4
O = 23,15	O = 23
Cu = 30,53	Cu = 30,27
100,00.	

Die übrigen Salze hatten sich, wie die Analyse derselben erkennen liess, während des Trocknens mehr oder weniger zersetzt.

Die quantitativen Bestimmungen lieferten folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Pb 58,9 %	Pb 57,13 %
Zn 31,1 -	Zn 28,75 -
Ba 48,7 -	Ba 46,27 -

Das nach dem Verseifen mit verdünnter Kalilauge zurückbleibende Harz wurde jetzt im weiteren Gang der Untersuchung der Einwirkung von schmelzendem Kali unterworfen.

In eine geräumige Silberschale wurde festes Kalihydrat gebracht, mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und darauf geschmolzen. Als die ganze Masse des Kalis gleichmässig geschmolzen und die Temperatur der Schmelze schon ziemlich hoch gestiegen war, wurde das Harz portionenweise zugegeben. Anfangs schwimmt dasselbe als zähe, klebrige Masse obenauf, doch bald beginnt beim Umrühren mit einem Silberspatel die ganze Masse zu schäumen und aromatische durchdringend riechende Dampfe auszutossen. Ich liess das Kali auf die ganze Masse des Harzes so lange einwirken, als das Schäumen andauerte.

Sobald die Schmelze ruhig floss, unterbrach ich den Process und goss den ganzen Inhalt der Silberschale auf eiserne Platten aus. Nach dem Erkalten und Erstarren der ganzen Masse wurde dieselbe in Wasser gelöst und von dem unzersetzten Harz, das sich auf der

Schmelze als schwarze zerreibliche Masse angesammelt hatte, abfiltrirt.

Das Filtrat wurde darauf mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, bei welcher Operation ein süsslich widerlicher fäcesartiger Geruch auftrat, der an den Geruch erinnerte, der beim Schmelzen von Proteinsubstanzen mit Kali und nachherigem Sättigen mit Säure wahrzunehmen ist. Nach mehrtägigem Stehen verschwand dieser widerliche Geruch wieder und machte einem mehr buttersäureartigen Platz. Ich filtrirte nun vom schwefelsauren Kali, das sich ziemlich reichlich ausgeschieden hatte, ab und schüttelte das schwach gelbgefärbte Filtrat wiederholt mit Aether. Nach dem Trennen des Aethers von der unterstehenden Flüssigkeit und dem Verdunsten desselben wurde die zurückbleibende Masse der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Es destillirten dabei flüchtige Fettsäuren über, die sich als ölige Tropfen auf dem destillirten Wasser ansammelten. Nachdem die letzte Spur der Fettsäure übergegangen war, unterbrach ich den Process und versetzte die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei. Es entstand ein voluminöser, gelblicher Niederschlag. Nach dem Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff und Abfiltriren vom Schwefelblei wurde das Filtrat verdampft. Nach wiederholtem Lösen des Rückstandes in Wasser, Füllen mit Blei und Verdampfen des vom Schwefelblei abfiltrirten Filtrats blieben schliesslich in der Schale ölige Tropfen von saurer Reaction zurück, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefdunkel violette Färbung annahm. So war denn meine Vermuthung, dass bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Harz nicht nur flüchtige Fettsäuren, sondern auch Phenole, phenolähnliche Körper, oder aromatische Säuren entstehen, bestätigt. Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge des Körpers so gering, dass es nicht möglich war, auf die nähere Untersuchung desselben einzugehen.

Die Fettsäuren, deren Menge eine beträchtliche war, konnte ich einer nähern Untersuchung unterziehen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir durch Behandeln derselben mit kohlensaurem Baryt ihre Barytsalze her, die ich durch vorsichtiges Verdampfen ihrer Lösungen zu trennen suchte. Zuerst schied sich auf der concentrirten Lösung eine Haut ab, die ich vorsichtig von der unterstehenden Flüssigkeit trennte und für sich untersuchte. Ich brachte sie in

einen Platintiegel und trocknete bei ca. 50° bis zum constanten Gewicht. Darauf verbrannte ich den organischen Theil der Verbindung über der Lampe, befeuchtete mit verdünnter Schwefelsäure und wog nach dem Verdampfen derselben den gebildeten schwefelsauren Baryt.

Durch diese Bestimmung war Buttersäure nachgewiesen:

Angew. Menge des Ba-Salzes = 0,023

Gefundenes BaSO_4 = 0,017

= 43,434 % Ba

Buttersaurer Baryt verlangt:

44,05 % Ba.

Ausser Buttersäure waren noch Ameisensäure und Essigsäure vorhanden. Jene wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nachgewiesen, diese durch Erhitzen mit arseniger Säure.

Beim Vergleiche der Resultate, zu denen ich bei der Untersuchung des Minjak-Lagambalsams gelangte, mit denen, die durch die Untersuchungen von Gurjun- und Copaivabalsam gewonnen wurden, findet man mannigfache Uebereinstimmung und Analogien.

1. Betrachtet man das ätherische Oel, das der Balsam liefert, so ergibt sich, dass es von ganz gleicher Zusammensetzung ist, wie das von Werner (s. oben) aus dem Woodöl (Gurjunbalsam) gewonnene. Es besitzt einen dem Siedepunkt des Minjak-Lagambalsams ganz nahe liegenden Siedepunkt, das Drehungsvermögen ist bei beiden das gleiche, und bei beiden gelangt man bei der Analyse zu einem der Formel C^5H^8 polymeren Kohlenwasserstoff, dem der Dampfdichte nach der Ausdruck $\text{C}^{20}\text{H}^{32}$ zukommt, welche Zusammensetzung übrigens auch das Copaivaöl besitzt. Beide ätherischen Oele scheinen Wasser nicht nur als mechanische Beimengung, sondern in festerer Bindung zu besitzen, da es nicht leicht möglich ist, dieselben vollständig wasserfrei zu erhalten.

2. Vom Gurjunbalsam unterscheidet sich der Minjak-Lagambalsam also nur durch die Harzsäure. Während Werner's Säure von krystallinischer Structur war, konnte ich aus meinem Balsam nur eine Säure gewinnen, die nicht die mindeste Anlage zur Krystallisation erkennen liess und deren Studium nur durch die Herstellung der entsprechenden Salze möglich war. Werner's Säure ist viel höher constituirt und lässt sich leicht auf das ätherische Oel zurückführen, während dies bei der Säure aus dem Minjak-Lagambalsam nicht gelingt.

3. Ueber die Producte aus dem Harze durch schmelzendes Kali liegen, wenigstens für Harze aus der Gattung *Dipterocarpus* und *Copai-fera*, keine näheren Angaben vor. Doch lässt sich aus der sonstigen Uebereinstimmung der Balsame mit einander mit Sicherheit annehmen, dass auch diese, wie der Minjak-Lagambalsam neben flüchtigen Fettsäuren Säuren der aromatischen Reihe liefern dürften.

Der sogenannte Minjak-Lagambalsam muss daher nach vorliegenden Resultaten jedenfalls auf denselben Ursprung zurückgeführt werden, der uns von dem Gurjunbalsam bekannt ist.

Ueber *Acetum pyrolignosum rectificatum*.

Von G. Vulpus.

Ogleich nach ganz allgemeiner Ansicht die Wirksamkeit des *Acetum pyrolignosum rectificatum* in erster Linie nicht auf seine Essigsäure, sondern auf seinen Gehalt an Epyreuma zurückzuführen ist, so lässt doch die Pharmacopoe nur auf den Gehalt an ersterer Säure, nicht aber auf eine bestimmte Emyreumamenge prüfen, indem sie einen Minimalgehalt von 6 Procent Essigsäure vorschreibt und im Uebrigen sich mit einem brenzlich sauren Geruche begnügt. Der Gehalt an Essigsäure ist aber aus einer Reihe von Gründen kein Maassstab für die Menge der vorhandenen empyreumatischen Stoffe und in Wirklichkeit kommen denn auch im Handel als *Acetum pyrolignosum rectificatum* Flüssigkeiten vor, welche wohl auch im Essigsäuregehalte, aber noch viel mehr in ihren übrigen Eigenschaften von einander abweichen und zwar letzteres oft gerade dann, wenn der Gehalt an Essigsäure in zwei miteinander verglichenen Präparaten derselbe ist. Die Selbstbereitung des *Acetum pyrolignosum rectificatum* gehört nicht zu den angenehmen Arbeiten, sie ergibt aber ein Präparat, welches von dem käuflichen sehr bedeutend abweicht und schon am Geruche von letzterem leicht zu unterscheiden ist; denn während beim eigenen Destillate der empyreumatische Geruch denjenigen der Essigsäure vollständig deckt, machen sich bei der Handelswaare beide nebeneinander bemerklich oder es ist sogar der Säuregeruch prävalirend. Die Beschreibung der Pharmacopoe passt also weniger auf selbstrectificirten, als auf den *Acetum pyrolignosum* des Handels.