Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

45. Ueber das Harz von *Dammara orientalis*
(Manila-Copal).

Von A. Tschirch und M. Koch.

(Eingegangen den 27. II. 1902.)

Fast alle Autoren leiten den Manila-Copal von *Vateria indica*, einer Dipterocarpee, ab. Wiesner dagegen, welcher sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, stellte an Ort und Stelle Untersuchungen an und kommt zu dem Resultat, dass die Verbreitungsbezirke der angeblichen Stammpflanze des Manilacopals mit den Herkunftsländern dieses Harzes nicht zusammenfallen. Er schreibt darüber folgendes¹⁾: „*Vateria indica* bewohnt das indische Festland, und zwar Vorderindien von Canara (an der Malabarküste) bis Travancore (in der Präsidentschaft Madras), während die Manila-Copale von den Sunda-Inseln (Sumatra, Java, Borneo und Celebes), den Philippinen (insbesondere Luzon mit der Hauptstadt Manila) und Molukken (Amboina, Ternate, Batjan u. s. w.) kommen. Die Verbreitung der *Dammara orientalis* steht im vollen Einklange mit der Herkunft der Manila-Copale. Dieser Baum ist auf dem indischen Archipel heimisch, insbesondere auf den Sunda-Inseln, Philippinen und Molukken und fehlt auf dem indischen Festlande. Der genannte Baum ist in seiner Heimat stark verbreitet und ist einer der harzreichsten Bäume, die überhaupt existieren. Wie Miquel angiebt, fliesst das Harz der *Dammara orientalis* in grossen Massen aus dem Stamme hervor, vereinigt sich stellenweise, besonders an den Wurzeln, zu grossen Klumpen, wird häufig durch die Flüsse fortgeführt und sammelt sich nicht selten an den Ufern in felsblockartigen Massen an. Daher denn auch der malayische Name „Dammar batu“ (dammar (mal.) = Harz, batu (mal.) = Stein). Diesen Dammar batu hat man nun für den Dammar des europäischen Handels gehalten; er ist aber von dem Dammar des europäischen Handels gänzlich verschieden und ist vielmehr, was merkwürdigerweise gänzlich übersehen wurde, nichts anderes als Manila-Copal.“

Fassen wir die Erwägungen von Wiesner zusammen, so ist das für Europa so wichtige Handelsprodukt, welches als Manila-Copal bezeichnet wird, das Harz einer Konifere und nicht einer Dipterocarpee.

¹⁾ Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Ein Erkennungsmittel von Harzen der Dipterocarpeen und Koniferen ist nach Mauch¹⁾ die Unlöslichkeit der ersteren in Chloralhydratlösungen, während Kolophon, Kowrie- und Manila-Copale ganz oder teilweise darin löslich sind. Die Manila-Copale lösen sich in Chloralhydratlösungen. Mauch, welcher das Harz von *Vateria indica* in Bezug auf seine Löslichkeit in Chloralhydratlösung geprüft hat, hat gefunden, dass es darin nur aufquillt. Auch Wiesner hat Proben von käuflichem Manila-Copal und aus Java mitgebrachten Harzen von *Dammara orientalis* auf ihr Verhalten gegen Chloralhydratlösung geprüft und alle darin löslich gefunden, ein neuer Beweis, dass *Vateria indica* nicht die Stammpflanze der Manila-Copale sein kann.

Die Grösse der natürlichen Stücke der Manila-Copale variiert sehr. Nach Andes kommen im Handel hin und wieder Stücke vor, welche ein Gewicht von 40 kg erreichen. Die Sammlung des Pharmazeutischen Instituts zu Bern besitzt ein Stück Manila-Copal von 20 cm Durchmesser und 3 kg Schwere. In neuerer Zeit kommt dieser Copal auch in gemahlenem Zustande auf den Markt. Die Oberfläche der Manila-Copale ist im Vergleich zur Innenseite matt. Eine eigentliche Verwitterungskruste, wie sie sich an den gegrabenen ost- und westafrikanischen Copalen und auch an dem Kowrie-Copal findet, kommt bei dem Manila-Copal nicht vor. Der Bruch ist muschelig, die frische Bruchfläche fettglänzend. Die Härte ist bei den verschiedensten Sorten dieselbe, nahezu übereinstimmend mit der Härte des Steinsalzes, sie sind um eine Spur weicher als jenes. Der Geruch des Manila-Copals ist auffallend und tritt besonders scharf hervor, wenn man das Harz auf der Handfläche reibt. Der Geruch ist angenehm balsamisch, erinnert an den Geruch der gewöhnlichen Koniferenharze, ist aber viel angenehmer. Der Geschmack ist aromatisch, beim Kauen haftet das Harz an den Zähnen.

Der Manila-Copal repräsentiert die gemeinste Sorte von Copalen, welche sich gegenüber den gleichfalls massenhaft in den Handel gebrachten harten westafrikanischen Copalen durch grosse Billigkeit auszeichnet.

Der Handel kennt folgende Sorten von Manila-Copal: Manila-Copal gelbrot, hart; — Manila-Copal hart, extra weiss; — Manila-Copal spritlöslich, gelbrot; — Manila-Copal hart, extrafein, blond; — Manila-Copal hart, braun; — Manila-Copal weich, gelbrot; — Manila-Copal extrafein, gelb.

I. Manila-Copal spritlöslich, weich (matt).

Rohmaterial.

Zur Vergleichung wurden von uns zwei im Aussehen und Verhalten verschiedene Manila-Copale herangezogen. Der zuerst untersuchte, welchen wir nach einem Mustere Exemplar der hiesigen pharmakognostischen Sammlung bezogen, stammte aus der Copalwäscherei

¹⁾ Mauch, Ueber physik.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrats usw., Dissertation Strassburg 1898.

der Firma W. Traine jr. in Mainz. Er zeigte ganz die Eigenschaften eines guten Copals, auch garantierte uns die Firma für einen durchaus echten Manila-Copal von sicherer Provenienz. Er bestand aus unregelmässigen klumpigen Stücken, welche die Grösse einer Wallnuss besaßen. Die Farbe war gelbrot, schwach durchscheinend, mit einem weissen Pulver schwach bedeckt. Der Bruch war glasig hart und muschelrig, die frische Bruchfläche fettglänzend, der Geruch war balsamisch und trat noch besonders beim Reiben des Harzes auf der Handfläche hervor. Das Harz besaß einen angenehmen aromatischen Geschmack, beim Kauen haftete es an den Zähnen. In fein vertheiltem Zustande in Wasser liegend, zeigte der Manila-Copal eine ziemlich lebhaftes Molekularbewegung. Der Schmelzpunkt des gepulverten und im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Harzes lag bei 115° . In Alkohol und 80%iger Chloralhydratlösung war das Harz klar löslich, fast löslich in Aceton, teilweise in Essigäther, Chloroform, Toluol. Benzol, Eisessig und Methylalkohol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Aether zeigte sich, dass sich der Manila-Copal in wenig Aether löste, jedoch trübte sich bei weiterem Zusatz von Aether die Lösung dauernd.

Säure- und sog. Verseifungszahlen. Die Säurezahlen wurden sowohl direkt wie indirekt bestimmt, die sog. Verseifungszahlen auf kaltem und auf heissem Wege. Zu den Titrationen verwendeten wir eine alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und eine alkoholische $\frac{n}{2}$ HCl, als Indikator stets Phenolphthalein. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ KOH wurden dann mit 28 multipliziert.

Jodzahl. Auch die Bestimmung der Jodzahl wurde mit aufgenommen, sowohl bei dem Rohharz, als bei den aus dem Rohharz isolierten Harzsäuren.

Säure- und sog. Verseifungszahlen des Manila-Copals.

Säurezahl a) direkt titriert:

1 g Harz brauchte	4,8 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 134,4	} S.-Z. d.
1 " " "	4,8	" " "	= 134,4	
1 " " "	4,8	" " "	= 134,4	

b) indirekt:

1 g Harz brauchte	6,2 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 173,6	} S.-Z. ind.
1 " " "	6,1	" " "	= 170,8	
1 " " "	6,2	" " "	= 173,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

nach 1×24 Std.	1 g Harz brauchte	6,8 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 190,4	} V.-Z. k.
" 2×24 "	1 " " "	6,8	" " "	= 190,4	
" 3×24 "	1 " " "	6,8	" " "	= 190,4	

b) auf heissem Wege:

nach 1 Std.	1 g Harz	brauchte	6,8 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 190,4	} V.-Z. h.
" 2 "	1 " "	"	6,7 "	" "	= 187,6	
" 3 "	1 " "	"	6,8 "	" "	= 190,4	

Betrachtet man diese Zahlen, so findet man, dass die Säurezahl zwischen 134,0 und 173,6 liegt, die sogenannte Verseifungszahl zwischen 187,6 und 190,4. Es besteht zwischen den direkten und indirekten Säurezahlen ein ziemlicher Unterschied. Auch Dieterich macht darauf aufmerksam, dass man bei der indirekten Säurezahlbestimmung meistens höhere Werte findet. Im übrigen stimmen die gefundenen Zahlen mit denen anderer Autoren ungefähr überein.

Jodzahl.

1 g Harz	bindet	43,6 ccm	$\frac{n}{10}$ J	} Im Mittel: Gef. Jodzahl:
1 " "	"	43,6 "	" "	
1 " "	"	43,6 "	" "	

= 43,6 = 55,37.

Trockene Destillation.

Ueber das Vorkommen von Bernsteinsäure in den Copalen finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben. Um nun zu erfahren wie es sich damit bei dem Manila-Copal verhält, unterwarfen wir 100 g feingepulverten Copals in einer tubulierten Retorte, welcher ein Thermometer eingesenkt war, auf dem Sandbade mittelst eines Rundbrenners der trockenen Destillation. Die Substanz fing zuerst an sich zu bräunen, blähte sich dann auf und schmolz schliesslich zu einer zähen Flüssigkeit zusammen, welche anfangs heftig schäumte. Hierbei entwickelten sich dicke, weisse Dämpfe, welche nach und nach aufhörten, dabei stieg die Temperatur bis 100° und höher. Wasser destillierte zuerst über etwa $2,0$, bei $160-170^{\circ}$ dann ein hellgelbes, leichtbewegliches Oel, welches stark sauer reagierte und den Geruch nach Terpentin und Harzölen hatte. Bei längerem Stehen an der Luft nahm es eine rötlichbraune Farbe an. Die Ausbeute betrug gegen $18,0$. Nachdem die Vorlage gewechselt war, wurde die Temperatur gesteigert bis 210° . Hierbei ging ein schwereres Oel über, welches rotbraun gefärbt war und einen empyreumatischen Geruch besass, es reagierte neutral. Die gesondert aufgefangene Flüssigkeit betrug $30,0$. Von $210-220^{\circ}$ war das übergehende Destillat von schwarzbrauner Farbe, es fluorescierte stark und roch kräftig nach Teer, es reagierte ebenfalls neutral. Die Ausbeute betrug $40,0$. Die Temperatur wurde dann noch bis 250° und höher gesteigert, hierbei entwickelten sich grüne Dämpfe und eine dicke Schmiere floss ab, welche am unteren Retortenhals zu einer festen Masse erhärtete, sie hatte ein Gewicht von $5,0$. Als Rückstand verblieb eine schwarze glänzende Masse (Kohle). Die Destillation hatte circa zehn Tage in Anspruch genommen.

Schon bei 160—170° setzten sich am oberen Retortenhals geringe Mengen von Krystallen ab, dieselben wurden vorsichtig herausgenommen und untersucht. Da die Vermutung nahe lag, dass Bernsteinsäure vorhanden sein könnte, stellten wir mit den Krystallen die entsprechenden Reaktionen auf diese Säure an. Die Krystalle wurden in NH_3 gelöst und die Lösung vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert. *Chlorcalcium* bewirkte in der Lösung keinen Niederschlag, wohl aber trat auf Zusatz von Alkohol eine Fällung von bernsteinsaurem Kalk ein, der sich in Salmiaklösung leicht auflöste, auf weiteren Zusatz von Alkohol aber wieder auftrat. *Eisenchlorid* bewirkte in der neutralen Lösung einen bräunlich blassroten, voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, der in überschüssigem Ammoniak nicht löslich war. Mit *Bleiacetat* entstand ein weisser, amorpher Niederschlag von bernsteinsaurem Blei, welcher sich in überschüssigem Bleiacetat wieder löste. *Chlorbaryum* liess einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ausfallen, welcher sich in HCl löste.

Hiermit war demnach der Beweis erbracht, dass Bernsteinsäure bei der Destillation abgeschieden wird. Ob die Bernsteinsäure im Harz fertig gebildet vorkommt, oder sich erst bei der trockenen Destillation bildet, konnten wir der geringen Menge wegen nicht entscheiden.

Es war uns nun noch darum zu thun, die in den Destillaten etwa vorhandenen Fettsäuren, wie Essig- und Ameisensäure, nachzuweisen. Da die bei 160—170° übergegangene Flüssigkeit stark sauer reagierte, prüften wir dieselbe zuerst auf genannte Säuren. Die Ameisensäure konnten wir mittelst Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung durch ihre reduzierenden Eigenschaften nachweisen. Quecksilberchlorid rief in der neutralisierten Flüssigkeit nach kurzem Stehen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür hervor, das sich auf Zusatz von Ammoniak schwarz färbte. Mit Silbernitrat entstand ein schwarzer Niederschlag, am folgenden Tage zeigte sich dann ein sehr gut sichtbarer Silberspiegel.

Die Prüfung auf Essigsäure ergab ebenfalls ein positives Resultat. Wenige Tropfen der Flüssigkeit mit konzentrierter H_2SO_4 erwärmt, gaben auf Zusatz von Alkohol den charakteristischen Essigäthergeruch. Auf Zusatz von FeCl_3 entstand ein braunroter Niederschlag von basisch essigsäurem Eisenoxyd, während die überstehende Flüssigkeit klar und farblos blieb.

Bitterstoff.

Wir erhielten denselben durch wiederholtes Extrahieren aus dem gepulverten Copal mit heissem Wasser, Vereinigen der Auszüge und

vorsichtige Konzentration derselben. Hierbei zeigte sich eine Abscheidung einer dunkelgefärbten, in Wasser unlöslichen Substanz, von der die Flüssigkeit abfiltriert wurde. Dieselbe besass einen intensiv bitteren Geschmack. Durch Bleiacetat-, Gerbsäure- und Eisenchloridlösung liess sich der Nachweis von Bitterstoff erbringen. Doch gelang es nicht denselben in krystallinischer Form zu erhalten.

Methode der Untersuchung.

Wir wandten dieselbe Methode hier an, welche Tschirch mit Weigel, Brüning und Niederstadt bei den Koniferenharzen benutzt hatten und die schon früher von Tschirch¹⁾ mitgeteilt worden ist. Die ätherische Lösung des Manila-Copals wurde fraktioniert mit 1%iger Ammoniumkarbonat-, darauf folgend mit 1%iger Natriumkarbonat- und zuletzt mit 1%iger Kalihydratlösung ausgeschüttelt. In dem Aether blieb neben ätherischem Oel ein gegen Kali völlig indifferenten Harzkörper zurück. Das ätherische Oel wurde von dem Harzkörper durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, es resultierte hierbei ein Körper, welcher sich auch beim Verseifen mit Kalihydrat in der Hitze resistent verhielt. Er wurde als Resen identifiziert.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Rohsäure. Ein Kilo Manila-Copal wurde in Aether gelöst und bis zur völligen Erschöpfung mit 1%iger wässriger Ammoniumkarbonatlösung im Scheidetrichter, vor Licht geschützt²⁾, fraktioniert ausgeschüttelt. Die vom Aether befreiten Ausschüttelungen wurden nach dem völligen Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser unter Umrühren eingetragen. Sofort schied sich die Harzsäure als weisser voluminöser Niederschlag ab, der nach kurzer Zeit teils zu Boden fiel, teils als lockere, weisse Schicht obenauf schwamm. Bei den ersten Ausschüttelungen war die Abscheidung von Harzsäure stärker als bei den nachfolgenden, von der fünfzigsten Ausschüttelung an blieb das angesäuerte Wasser klar, das Harz war also durch Ammoniumkarbonat erschöpft. Die Niederschläge wurden jedesmal gut ausgewaschen und zwar solange bis die Waschwässer blaues Lackmuspapier nicht mehr röteten, oder keine Chlorreaktion mehr

¹⁾ Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter.

²⁾ Da es sich herausgestellt hat, dass die Harzsäuren lichtempfindlich sind, so lasse ich jetzt das Licht thunlichst abhalten. T.

zeigten. Die Niederschläge wurden sodann zwischen Filtrierpapier abgepresst und ohne Anwendung von Wärme bei Lichtabschluss im Dunkeln getrocknet. Die fünfzig Ausschüttelungen lieferten uns eine Ausbeute von $40,0 = 4\%$.

Alsdann wurde die Rohsäure zur Reinigung wieder in Aether gelöst und erneut mit der gleich starken Ammoniumkarbonatlösung fraktioniert ausgeschüttelt. Sie stellte getrocknet ein lockeres, weisses Pulver dar und war ohne Geruch und Geschmack. In den üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Aethyl- und Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol etc., war sie farblos und ohne Rückstand löslich, in Petroläther löste sie sich schwierig. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Säurezahl a) direkt:

1 g Rohsäure	brauchte	14,0 ccm $n/2$ KOH	= 392,0	} S.-Z. d.
1 " "	"	14,0 " " "	= 392,0	
1 " "	"	14,0 " " "	= 392,0	

b) indirekt:

1 g Rohsäure	brauchte	14,2 ccm $n/2$ KOH	= 397,6	} S.-Z. ind.
1 " "	"	14,1 " " "	= 394,8	
1 " "	"	14,2 " " "	= 397,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Rohsäure	brauchte	14,2 ccm $n/2$ KOH	= 397,6	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 " 1 "	"	"	14,2 " " "	= 397,6	
" 3 $\times$ 24 " 1 "	"	"	14,2 " " "	= 397,6	

b) auf heissem Wege:

nach 1 Std.	1 g Rohsäure	brauchte	14,2 ccm $n/2$ KOH	= 397,6	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	"	"	14,2 " " "	= 397,6	
" 3 " 1 " "	"	"	14,2 " " "	= 397,6	

Säure- und sog. Verseifungszahlen stimmen also miteinander überein.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen braun, blassgrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 rotbraun; Chloroform bräunlich; Tropfenbildung schwach kirschrot.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluoreszenz eosinartig.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Diese neu hinzugekommene Reaktion¹⁾ wurde folgendermassen ausgeführt: 0,002—0,003 g Substanz wurden auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von

¹⁾ Dieselbe wurde mir von Herrn Dr. Hirschsohn brieflich mitgeteilt.

neun Teilen Trichloressigsäure und einem Teil konzentrierter HCl versetzt und die dabei nach einander auftretenden Färbungen innerhalb 24 Stunden bestimmt. Normaler Verlauf der Färbungen bei Phytosterin: zuerst farblos, dann violett, amethystblau, olivgrün, bei der Rohsäure: schwach gelb.

a) Mancopalinsäure.

Versuche, die Rohsäure zur Krystallisation zu bringen, wurden mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, verdünnter Alkohol, Methylalkohol, einer Mischung von Aethyl-Methylalkohol, Benzoi etc. angestellt. Hierbei zeigte sich, dass aus einem Gemische gleicher Teile Aethyl-Methylalkohol nach langem Stehen an einem vor Licht geschützten kühlen Orte Krystallisation eintrat. Die Krystalle bestanden aus feinen Nadeln, welche von einer dunklen, zähen Schmiere umgeben waren. Um die Krystalle von der Schmiere zu befreien, wurden sie wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten nach achtmaligem Umkrystallisieren rein weisse Krystalle in Gestalt feiner spitzer Nadeln. Die Ausbeute war gering. Der Säure wurde der Name Mancopalinsäure gegeben. Die Säure löste sich in Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther etc. ohne Farbe und Rückstand. Ihre alkoholische Lösung reagierte schwach sauer. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 175° .

Optisches Verhalten: Eine 2%ige Lösung im Polarisationsapparate beobachtet ergab das Resultat, dass die Säure die Polarisations-ebene nach rechts dreht und zwar beträgt α = Drehungswinkel durch Versuch bestimmt $+2^{\circ} 24'$, also ρ = spez. Drehungsvermögen $+56^{\circ}$.

Elementaranalyse: Die Mancopalinsäure über konzentrierter H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, gab folgende Werte:

0,1176 g Substanz verbrannte zu	0,2950 CO_2	und	0,0899 H_2O
0,1293 " " " "	0,3241 " "	0,0961 "	"
0,1428 " " " "	0,3586 " "	0,1071 "	"
0,1839 " " " "	0,4621 " "	0,1376 "	"

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	68,41	68,36	68,48	68,53	68,44
H	8,31	8,31	8,40	8,49	8,37.

Wir entschieden uns für die Formel: $C_8H_{12}O_2$.

C 68,54 H 8,57.

Molekulargewicht. Dasselbe wurde nach der Beckmann'schen Methode bestimmt. Lösungsmittel: Aceton vom Siedepunkt 56° . Konstante molekulare Siedeerhöhung für 100,0 Aceton = $16,941^{\circ}$. Die Werte waren folgende:

I.	II.	III.	IV.	V.	Im Mittel:
138	140	130	140	141	137.

Berechnet für $C_8H_{13}O_2 = 140$.

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_8H_{13}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel ausgeschlossen.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte 14,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 397,6.

b) indirekt:

1 g Säure brauchte 14,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 397,6.

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 24 Std. 1 g Säure brauchte 14,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 394,8.

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std. 1 g Säure brauchte 14,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 397,6.

Säure- und sog. Verseifungszahlen stimmen also mit einander überein.

Im Mittel:

1 g Säure brauchte 14,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,2769 K
100 „ „ brauchen 27,69 „

Jodzahl:

1 g Säure brauchte 71,25 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,9048 J
100 „ „ brauchen 90,48 „

Die Monojodverbindung der Formel $C_8H_{11}JO_2$ verlangt 90,71 % „

Salze der Mancopalinsäure.

Kaliumsalz. Das Kaliumsalz erhielten wir in der Weise, dass wir die reine Säure bis zur Sättigung in heisser verdünnter Kalilauge lösten und dann reines KOH in Stücken zusetzten. Das Kaliumsalz schied sich hierbei quantitativ ab. Dasselbe wurde durch scharfes Absaugen von dem im Ueberschuss vorhandenen KOH befreit, die zurückgebliebene Masse alsdann in Alkohol gelöst und aus diesem Lösungsmittel krystallinisch erhalten. Die Krystalle bestanden aus feinen Nadeln, ähnlich denen der reinen Säure. Das bei 100° getrocknete Salz wurde alsdann der Analyse unterworfen, dieselbe ergab:

0,4234 g mancopalinsaures Kali lieferte im Platintiegel verascht und der Rückstand vorsichtig mit H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

0,210 g $K_2SO_4 = 0,09413$ K = 22,23 % K
$C_8H_{11}KO_2$ verlangt 21,91 „ „

Silbersalz. Dasselbe wurde erhalten, indem eine alkoholische Lösung der reinen Säure mit einer alkoholischen Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt und dann tropfenweise, sehr verdünnte alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugegeben wurde. Das Silbersalz fiel als weisse, voluminöse, flockige Abscheidung aus. Das Salz wurde

abfiltriert, durch Waschen mit H_2O vom überschüssigen Silbernitrat befreit und bei $75-80^\circ$ getrocknet.

Leicht löslich war es im Ueberschuss von NH_3 , schwerer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in H_2O . Am Licht hielt es sich unverändert.

0,3672 g Salz gaben 0,1597 Ag = 43,49 % Ag
Berechnet für $C_8H_{11}AgO_2$ = 43,73 „ „

Die Mancopalinsäure ist also eine einbasische Säure.

Weitere Salze darzustellen war wegen der geringen Ausbeute an krystallisierender Säure nicht möglich. Es wurde nur noch der Nachweis geführt, ob in dem Molekul etwa eine Methoxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden ist.

Die Methoxylgruppe suchten wir nach dem Verfahren von Zeisel zu ermitteln. Es war jedoch keine vorhanden. Ebenso waren keine Aldehyd- oder Ketongruppen vorhanden, denn eine konzentrierte alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung versetzt, gab weder in der Kälte noch bei Anwendung von Wärme eine krystallinische oder ölige Abscheidung.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, bräunlich.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 hellgelb; Chloroform farblos; Tropfenfärbung keine.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand violett, graugrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluoreszenz vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen gelblich, schwach violett, grünlich.

b) Mancopalensäure.

Der grösste Teil der Rohsäure war jedoch amorpher Natur. Um zu dieser zu gelangen, wurden die Auflösungen der Rohsäure, nachdem sie selbst nach monatelangem Stehen keine Krystalle mehr ergaben, mit Alkohol verdünnt und filtriert. Die amorphe Harzsäure konnte als flockige Abscheidung durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser erhalten werden. Es wurde dies aber unterlassen und zuerst versucht durch Bleiacetat oder festes Kali eine Trennung herbeizuführen. Weder mit Bleiacetat noch mit Kali wurde eine Trennung erreicht, die Harzsäure wurde durch beide ganz gefällt, sie war also auf diese Weise nicht zu zerlegen.

Um nun aber zur Analyse eine geeignete reine Säure zu bekommen, behandelten wir die gesamte alkoholische Rohsäurelösung nach Abscheidung der krystallinischen Säure mit alkoholischer Bleiacetatlösung.

Der hierdurch entstandene Niederschlag von harzsaurem Blei wurde zunächst mit Alkohol wiederholt gewaschen, dann zwischen Fliesspapier abgepresst und portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Das gebildete Bleisulfat fiel zu Boden, während die Harzsäure in Lösung blieb. Letztere wurde abfiltriert und in salzsäurehaltiges H_2O unter Umrühren eingegossen, wobei sich die Harzsäure in gelblich weissen Flocken ausschied. Diese gesammelt und gewaschen, wurden zur Reinigung in Aether gelöst, mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt, die Lösung mit verdünnter HCl zerlegt, abermals gewaschen und getrocknet.

Die nunmehr reine Säure stellte ein weisses, lockeres, amorphes Pulver dar; sie war geruch- und geschmacklos und ohne Rückstand in Aether, Alkohol etc. löslich. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer und war optisch inaktiv. Der Schmelzpunkt lag bei $100-105^\circ$.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, rot, braungelb.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 braungelb; Chloroform schwach gelb; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand olivgrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen schwach gelb.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säure ergab folgende Werte:

0,1642 g Substanz verbrannte zu	0,4084 CO_2	und	0,1399 H_2O
0,1304 „ „ „	0,3237 „ „	0,1132 „	
0,1862 „ „ „	0,4634 „ „	0,1560 „	
0,1736 „ „ „	0,4321 „ „	0,1488 „	

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$:
C	67,87	67,70	67,87	67,88	67,83	67,80
H	9,46	9,64	9,30	9,52	9,48	9,71.

Die Mancopalensäure unterscheidet sich also von der Mancopalin-säure durch ein Plus von 2 H.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte	14,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 392,0	} S.-Z. d.
1 „ „ „	14,0 „ „ „	= 392,0	
1 „ „ „	14,0 „ „ „	= 392,0	

b) indirekt:

1 g Säure brauchte	14,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 394,8	} S.-Z. ind.
1 „ „ „	14,2 „ „ „	= 397,6	
1 „ „ „	14,1 „ „ „	= 394,8	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1×24 Std.	1 g Säure	brauchte	14,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 392,0	} V.-Z. k.
" 2×24 "	1 " "	" "	14,1 " " "	= 394,8	
" 3×24 "	1 " "	" "	14,1 " " "	= 394,8	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	14,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 394,8	} V.-Z. h.
" 2 " "	1 " "	" "	14,0 " " "	= 392,0	
" 3 " "	1 " "	" "	14,1 " " "	= 394,8	

Auch hier ist die Säurezahl = der sog. Verseifungszahl.

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	14,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 0,2728 K
100 " "	brauchen		27,28 "
Das Monokaliumsalz der Formel $C_8H_{18}KO_2$	verlangt	27,464 %	"

Jodzahl:

1 g Säure	brauchte	71,6 ccm $\frac{n}{10}$ J
1 " "	" "	71,6 " " "
1 " "	" "	71,6 " " "

Im Mittel:

1 g Säure	verbrauchte	71,6 ccm $\frac{n}{10}$ J	= 0,9093 J
100 " "	verbrauchen		90,93 "
Die Monojodverbindung der Formel $C_8H_{18}JO_2$	verlangt	90,71 %	"

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung.

Mancopalolsäure.

Nachdem die ätherische Harzlösung durch Ammoniumkarbonatlösung erschöpft war, gingen wir zur Isolierung der den Hauptbestandteil ausmachenden Harzsäure mittelst 1%iger Sodalösung über. Die durch verdünnte Säure abgeschiedenen Niederschläge fielen anfangs in gelblichweissen Flocken aus, sie wurden deshalb nochmals in Aether gelöst und erneut mit 1%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Zur völligen Erschöpfung waren insgesamt 110 Einzelausschüttelungen nötig, die uns ca. $750,0 = 75\%$ Rohsäure lieferten. Die Rohsäure stellte ein weisses, lockeres, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, in welchem sie sich nur zum Teil löste, löslich war. Die weingeistige Lösung reagierte schwach sauer.

Säurezahl a) direkt:

1 g Rohsäure	brauchte	11,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 324,8	} S.-Z. d.
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	

b) indirekt:

1 g Rohsäure	brauchte	11,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 327,6	} S.-Z. ind.
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach	1	×	24	Std.	1 g	Rohsäure	brauchte	11,7	ccm	$\frac{n}{2}$	KOH	=	327,6	} V.-Z. k.
"	2	×	24	"	1	"	"	11,6	"	"	"	=	324,8	
"	3	×	24	"	1	"	"	11,7	"	"	"	=	327,6	

b) auf heissem Wege:

Nach	1	Std.	1 g	Rohsäure	brauchte	11,8	ccm	$\frac{n}{2}$	KOH	=	330,4	} V.-Z. h.
"	2	"	1	"	"	11,8	"	"	"	=	330,4	
"	3	"	1	"	"	11,7	"	"	"	=	327,6	

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen schmutzig gelbbraun, schwach grün.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 rötlich, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform hellgelb, nach 24 Stunden violett; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand graugrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluorescenz eosinartig.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen gelblich, fleischrot.

 α - und β -Mancopalolsäure.

Alle Versuche, die Rohsäure zur Krystallisation zu bringen, lieferten ein negatives Resultat. Auch eine Trennung mit festem Kali herbeizuführen führte zu keinem Ziele. Dagegen war es uns möglich die Säure mittels Bleiacetat in 2 Komponenten zu zerlegen, in ein in Alkohol unlösliches und in ein in Alkohol lösliches Bleisalz. Niederschlag und Filtrat, welche beide Harzsäure enthielten, behandelten wir behufs Isolierung der letzteren getrennt von einander auf folgende Weise:

1. Der Niederschlag vom harzsauren Blei wurde mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepresst und portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Hierbei ging die freigewordene Harzsäure in den Alkohol über, während das Blei als Bleisulfat zu Boden fiel. Das $PbSO_4$ wurde abfiltriert und die alkoholische Harzsäurelösung in mit HCl angesäuertes Wasser eingetragen, wobei die Harzsäure in Flocken ausfiel. Letztere wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet, behufs Reinigung in Aether gelöst, mit 1%iger Sodalösung ausgeschüttelt und mit verdünnter HCl zerlegt, abermals gewaschen, um dann getrocknet zu werden.

2. Da in der vom Niederschlage des harzsauren Bleis abfiltrierten Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von Bleiacetat keine Abscheidung mehr bemerkt wurde, wurde dieselbe tropfenweise mit verdünnter

H_2SO_4 versetzt, wobei sich das Blei als PbSO_4 absetzte, während die Harzsäure in Lösung blieb, aus der wir sie dann genau nach der oben beschriebenen Methode gewannen.

Um zu konstatieren ob ein lösliches Bleisalz vorlag, wurde ein Teil des Filtrates, in welchem auf weiteren Zusatz von Bleiacetat kein Niederschlag mehr auftrat, in nicht angesäuertes Wasser eingetragen. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und solange mit H_2O ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Blei mehr zeigte. Ein Teil des getrockneten Niederschlages wurde in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und H_2S eingeleitet, hierbei entstand ein Niederschlag von Schwefelblei. Es war somit der Beweis erbracht, dass ein lösliches Bleisalz vorlag, und dass die Lösung der Rohsäure durch Bleiacetat in ein in Alkohol lösliches und ein darin unlösliches Bleisalz übergeführt, also zerlegt wird.

Der durch Blei abgeschiedene Teil wurde als α -Mancopalolsäure, der nicht abgeschiedene Teil als β -Mancopalolsäure bezeichnet.

Beide Säuren bildeten weisse, lockere, amorphe Pulver. Sie sind beide in den bekannten Lösungsmitteln löslich, wieder mit Ausnahme von Petroläther, in welchem sie sich nur zum Teil lösten. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer und drehten in 5% iger alkoholischer Lösung die Polarisationssebene nicht, sie waren optisch inaktiv. Die Schmelzpunkte differierten wenig von einander, sie lagen unter 100° . Die α -Mancopalolsäure fing bei 85° an zu sintern und war bei 90° geschmolzen, die β -Mancopalolsäure fing bei 83° an zu sintern und war bei 88° völlig geschmolzen.

Phytosterinreaktionen.

α -Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, braun mit Stich ins Grüne.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 gelbbraun, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform gelblich, nach 24 Stunden violett; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand schwarzbraun, blaugrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluoreszenz eosinartig.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen gelbbraun.

β -Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, braun mit Stich ins Grüne.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 gelbbraun, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform gelblich, nach 24 Stunden violett; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand schwarzbraun, blaugrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluoreszenz eosinartig vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen bräunlichgrün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren ergab:

α -Mancopalolsäure.

0,1566 g Substanz verbrannte zu	0,4044 CO_2 und	0,1486 H_2O
0,1600 " " " "	0,4124 " "	0,1559 "
0,1888 " " " "	0,4872 " "	0,1799 "
0,1242 " " " "	0,3202 " "	0,1189 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	70,42	70,37	70,29	70,34	70,35
H	10,54	10,58	10,80	10,63	10,63

β -Mancopalolsäure.

0,1632 g Substanz verbrannte zu	0,4215 CO_2 und	0,1514 H_2O
0,1500 " " " "	0,3922 " "	0,1433 "
0,1830 " " " "	0,4720 " "	0,1718 "
0,1422 " " " "	0,3676 " "	0,1345 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	70,44	70,27	70,34	70,50	70,39
H	10,31	10,60	10,43	10,50	10,46

Die geringe Differenz der Verbrennungsergebnisse lässt erkennen, dass man es hier mit 2 isomeren Säuren zu thun hat. Denn:

α -Mancopalolsäure (im Mittel):	β -Mancopalolsäure (im Mittel):	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 170$
C 70,35	70,39	70,58
H 10,63	10,46	10,58

α -Mancopalolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte	11,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH =	324,8	} S.-Z. d.
1 " " " "	11,7 " " " =	327,6	
1 " " " "	11,6 " " " =	324,8	

b) indirekt:

1 g Säure brauchte	11,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH =	324,8	} S.-Z. ind.
1 " " " "	11,6 " " " =	324,8	
1 " " " "	11,6 " " " =	324,8	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 × 24 Std.	1 g Säure	brauchte	11,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 327,6	} V.-Z. k.
" 2 × 24 "	1 " "	" "	11,6 " " "	= 324,8	
" 3 × 24 "	1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	" "	" "	11,8 " " "	= 330,4	
" 3 " 1 " "	" "	" "	11,7 " " "	= 327,6	

Eine sog. Verseifungszahl wurde auch hier nicht konstatiert.
Säure- und Verseifungszahl sind identisch mit einander.

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	11,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 0,2261 K
100 " "	brauchen		22,61 "
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verlangt 22,94 % "			

Jodzahl:

1 g Säure	brauchte	58,7 ccm $\frac{n}{10}$ J
1 " "	" "	58,8 " " "
1 " "	" "	58,6 " " "

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	58,7 ccm $\frac{n}{10}$ J	= 0,745 J
100 " "	brauchen		74,54 "
Die Monojodverbindung der Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verlangt 74,70 % "			

 β -Mancopalolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure	brauchte	11,5 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 322,0	} S.-Z. d.
1 " "	" "	11,55 " " "	= 323,4	
1 " "	" "	11,5 " " "	= 322,0	

b) indirekt:

1 g Säure	brauchte	11,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 327,6	} S.-Z. ind.
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	
1 " "	" "	11,7 " " "	= 327,6	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 × 24 Std.	1 g Säure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} V.-Z. k.
" 2 × 24 " 1 " "	" "	" "	11,7 " " "	= 327,6	
" 3 × 24 " 1 " "	" "	" "	11,8 " " "	= 330,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	" "	" "	11,8 " " "	= 330,4	
" 3 " 1 " "	" "	" "	11,8 " " "	= 330,4	

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	11,7 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 0,2281 K
100 " "	brauchen		22,81 "
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verlangt 22,94 % "			

Jodzahl:

1 g Säure	brauchte	58,6 ccm $\frac{n}{10}$ J
1 " "	"	58,9 " " "
1 " "	"	58,7 " " "

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	58,7 ccm $\frac{n}{10}$ J =	0,7454 J
100 " "	brauchen		74,54 "

Die Monojodverbindung der Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verlangt 74,70 % "

Die beiden Säuren α - und β -Mancopalolsäure sind wahrscheinlich nicht nur isomer, sondern auch sehr nahe verwandt mit einander. Sie besitzen die gleiche elementare Zusammensetzung, die nahe aneinanderliegenden Schmelzpunkte, das gleiche Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Drehungsvermögen, Farbenreaktionen, Säure- und sog. Verseifungszahlen. Sie unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei. Sie sind der Mancopalensäure homolog und einbasische Harzsäuren.

Ausschüttelung mit Kalihydratlösung.

Nach Erschöpfung der ätherischen Harzlösung mit Natriumkarbonatlösung, gingen wir zur Ausschüttelung mit 1%iger Kalihydratlösung über. Beim Eintragen der ersten Ausschüttelung in mit verdünnter Säure angesäuertes Wasser konnten wir nicht die geringste Abscheidung von Harzsäure beobachten, es trat nicht einmal eine Trübung ein. Desgleichen verliefen auch alle späteren Versuche mit stärkeren Lösungen resultatlos. Das Harz war also durch die Ausschüttelungen erschöpft, mithin alle Harzsäuren isoliert.

Mancopaloresen.

Nachdem hiermit durch fraktioniertes Ausschütteln die ätherische Harzlösung erschöpft war, wurde dieselbe wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und der Aether auf dem Dampfbade vorsichtig abgezogen. Hierbei verblieb eine milchig weisse, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche aus ätherischem Oel und einem Harzkörper bestand. Das Oel wurde behufs Abtrennung mit Wasserdämpfen übergetrieben, es blieb im Kolben ein fast weisser, zäher Harzklumpen zurück. Derselbe gab bei gewöhnlicher Temperatur nichts an Kali ab, auch in der Hitze blieb er gegen Kali völlig indifferent, er charakterisierte sich also als Resen.

Um das Resen in fester, analysenreiner Form zu erhalten, wandten wir, nachdem die Krystallisationsversuche resultatlos verlaufen waren, das Verfahren an, das Resen in alkoholischer Lösung durch Eingiessen in angesäuertes Wasser zu fällen und erhielten so in getrocknetem

und gepulvertem Zustande ein rein weisses Resen. Dasselbe war in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Aether, 80% iger Chloralhydratlösung etc. löslich, dagegen nur wenig löslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung reagierte neutral. Der Schmelzpunkt lag zwischen 80 und 85°. Die Ausbeute betrug etwa 12%.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen rötlich, braun.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 goldgelb; Chloroform hellgelb; Tropfenfärbung undeutlich.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, olivgrün.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit farblos; Fluoreszenz nicht vorhanden.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbung kirschrot.

Die Elementaranalyse des im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Resens gab folgende Resultate:

0,1516 g Substanz verbrannte zu	0,4626 CO_2	und	0,1550 H_2O
0,1328 " " " "	0,4097 " "		0,1341 "
0,1123 " " " "	0,3447 " "		0,1129 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	83,22	83,45	83,63	83,43
H	11,36	11,21	11,17	11,24

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{32}O$

C	83,33	H	11,11.
---	-------	---	--------

Berücksichtigt wurden noch die Formeln:

	$C_{20}H_{34}O$		$C_{19}H_{30}O$
C	82,75	H	11,78
C	83,21	H	10,94.

Aetherisches Oel.

Das ätherische Oel wurde, wie schon erwähnt, durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten. Die Hauptmenge war nach einigen Stunden übergetrieben, der Rest nach etwa drei Tagen. Das ätherische Oel wurde über $CaCl_2$ getrocknet und im Fraktionskolben destilliert. Der Siedepunkt lag zwischen 165 und 170°, das spez. Gewicht betrug 0,840 bei 15°. Im frischen Zustande bildete es eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das Oel mischte sich in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform etc., sowie mit fetten Oelen. Im frischen Zustande reagierte es neutral, beim Stehen an der Luft färbte es sich gelblich, verharzte und nahm saure Reaktion an. Die Ausbeute betrug nur 6 .

Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate sind kurz folgende. Der Manila-Copal I besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph, der geringste Teil krystallinisch ist.

Beim Ausschütteln mit Ammoniumkarbonatlösung erhielten wir die krystallisierende Mancopalinsäure $C_8H_{12}O_2$ und die amorphe Mancopalensäure $C_8H_{14}O_2$. Durch Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung 2 amorphe Säuren, die α - und β -Mancopalolsäure von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Beide Säuren sind von gleicher prozentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei.

Sämtliche Säuren geben nur Säurezahlen, keine sog. Verseifungszahlen.

II. Einem Resen, dem Mancopaloresen $C_{20}H_{32}O$, welches sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält.

III. Aetherischem Oel.

IV. Wasser, Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), sowie unreinigender Substanzen.

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

Soda- löslicher Teil 79 %.	{	An Ammonkarbonat gehend:		
		Mancopalinsäure $C_8 H_{12} O_2$)	4 %	
		Mancopalensäure $C_8 H_{14} O_2$)		
Soda- unlöslicher Teil 20 %.	{	An Natriumkarbonat gehend:		
		α -Mancopalolsäure)	75 „	
		β -Mancopalolsäure) $C_{10} H_{18} O_2$		
Soda- unlöslicher Teil 20 %.	{	Resen $C_{20} H_{32} O$	12 „	
		ätherisches Oel	6 „	
		Wasser	2 „	
Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und ver- unreinigende Substanzen				1 „

Der Manila-Copal verhält sich demnach ganz wie ein Koniferenharz und machte es auch die Analyse wahrscheinlich, dass er in der That von einer *Dammara* abstammt.

II. Manila-Copal hart (glänzend).

Rohmaterial.

Der zweite von uns zur Untersuchung herangezogene Copal wurde ebenfalls nach einem Mustere Exemplar der hiesigen pharmakognostischen Sammlung bestellt und stammte auch aus der Copalwäscherei der Firma W. Traine jun. in Mainz. Die Firma garantierte uns auch hier einen echten Manila-Copal und machte uns noch besonders darauf aufmerksam, dass derselbe von Gorontalo auf der Insel Celebes stamme.

Dem Aussehen nach war dieser Copal von hellgelber Farbe, schwach durchscheinend, von härterer Beschaffenheit als der oben beschriebene. Die Stücke waren ebenfalls unregelmässig, klumpig und grösser als die des ersteren. Der Bruch, Geruch und Geschmack waren dem ersteren ganz analog. Der Schmelzpunkt lag hier höher, bei 120°. Löslich war das Harz in wenig Aether, teilweise in Alkohol, 80% iger Chloralhydratlösung, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Toluol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Auch in Mischungen von Alkohol mit Aether und Aceton mit Benzol war dieser Copal löslich. Im übrigen schloss sich das Harz dem oben beschriebenen an.

Säure- und sog. Verseifungszahlen.

Dieselben führten wir auf gleiche Weise wie beim ersten Copal (s. d.) aus.

Säurezahl a) direkt titriert:

1 g Harz	brauchte	4,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 117,8	} S.-Z. d.
1 " "	"	4,2 " " "	= 117,8	
1 " "	"	4,2 " " "	= 117,8	

b) indirekt:

1 g Harz	brauchte	5,6 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 156,8	} S.-Z. ind.
1 " "	"	5,6 " " "	= 156,8	
1 " "	"	5,6 " " "	= 156,8	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Harz	brauchte	5,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 165,2	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	"	5,8 " " "	= 162,4	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	"	5,8 " " "	= 162,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Harz	brauchte	6,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 168,0	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	"	"	6,0 " " "	= 168,0	
" 3 " 1 " "	"	"	5,9 " " "	= 165,2	

Die Säurezahl liegt hier also zwischen 117,8 und 156,8, die Verseifungszahl zwischen 165,2 und 168,0. Ziehen wir die Säure- und Verseifungszahlen des ersteren Copals zur Vergleichung heran,

so finden wir, dass diesmal andere Werte gefunden wurden, denn dort lag die Säurezahl zwischen 134,4 und 173,6, die Verseifungszahl zwischen 187,6 und 190,4.

Jodzahl:						
1 g Harz	brauchte	43,3	ccm $\frac{n}{10}$ J	}	Im Mittel: Gef. Jodzahl: = 43,3 = 54,99.	
1 " " "		43,3	" " "			
1 " " "		43,3	" " "			

Die Jodzahl ist auch hier geringer. Die beiden Copale können also nicht identisch sein.

Trockene Destillation.

100 g Harz wurden in einer Retorte bei allmählich gesteigerter Temperatur in gleicher Weise wie beim ersten Copal (s. d.) einer fraktionierten, trockenen Destillation unterworfen. Bis zu 180° ging neben Wasser ein grünlich gelbbraunes, leicht bewegliches Oel über, welches anfangs einen stechenden Geruch besass, derselbe verschwand jedoch später, dafür nahm die Flüssigkeit einen eigentümlich aromatischen Geruch an, sie reagierte stark sauer. Das gesondert aufgefangene Destillat betrug 40,0. Von 180—200° destillierte eine gelbbraune Flüssigkeit in einer Menge von 25,0 über, dieselbe reagierte ebenfalls noch sauer, zeigte schwache Fluorescenz und besass einen empyreumatischen Geruch. Das bei 200—220° übergehende Destillat war braungelb gefärbt, fluorescierte bedeutend stärker und zeigte neutrale Reaktion. Der Geruch war dem des Teeres ähnlich. Die Ausbeute betrug 15,0. Beim Erhöhen der Temperatur auf 250° und höher wurde das Destillat dickflüssig und erstarrte am unteren Retortenhals zu einer zähen Masse, es roch ebenfalls intensiv nach Teer, die Ausbeute betrug gegen 8,0. Als Rest verblieben 5,0 Kohle.

In den Destillaten konnten wir wiederum Essig- und Ameisensäure nachweisen; die Essigsäure das eine Mal mit FeCl_3 , das andere Mal mit H_2SO_4 und Alkohol; ein Vorhandensein von Ameisensäure stellten wir sowohl mit Quecksilberchlorid-, als auch mit Silbernitratlösung fest.

Zum Nachweis von Bernsteinsäure dienten uns auch dieses Mal Krystalle, welche sich im oberen Retortenhals abgesetzt hatten. Mit Chlorbaryum, Eisenchlorid, Bleiacetat und Chlorcalcium konnten wir mit Sicherheit Bernsteinsäure nachweisen.

Bitterstoff.

Wir erhielten denselben durch mehrmalige Extraktion des Harzes mit heissem Wasser, konnten ihn jedoch nicht krystallinisch erhalten. Wir beschränkten uns auf die charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung.

Methoden der Untersuchung.

Die Methode, welche bei der Verarbeitung des ersten Copals zufriedenstellende Resultate geliefert hatte und schon ausführlich geschildert wurde, wandten wir auch hier an. Das Harz wurde in ätherischer Lösung successive fraktioniert mit 1%iger Ammoniumkarbonat-, Natriumkarbonat- und Kalihydratlösung ausgeschüttelt. Die einzelnen Ausschüttelungen wurden mit verdünnter HCl zerlegt, gesammelt und getrocknet. Nach Erschöpfung der ätherischen Harzlösung, wurde der Aether abgezogen, es blieb hierbei ebenfalls neben ätherischem Oel ein gegen Alkali indifferentes Körper zurück. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde das ätherische Oel vollständig abgetrieben. Der übrig gebliebene Harzkörper, der sich auch beim Verseifen in der Hitze gegen Alkali resistent verhielt, kennzeichnete sich dadurch als Resin.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Hatte die Ausschüttelung des ersten Copals mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung beim Eingiessen in überschüssige verdünnte HCl eine Abscheidung von Harzsäure (4%) zur Folge gehabt, so war dies hier nicht der Fall. Auch stärkere Lösungen (2%-, 5%- und 10%ige) lieferten kein besseres Resultat, das Harz verhielt sich vollkommen indifferent gegen Ammoniumkarbonat, zeigte also andere Eigenschaften als der matte Manila-Copal (s. d.). Wir gingen deshalb gleich zur fraktionierten

Ausschüttelung mit Natriumkarbonatlösung über.

Mancopalolsäure.

Schon die ersten Ausschüttelungen zeigten, dass hierbei sehr viel Harzsäure in Lösung ging. Wie sich später herausstellte, ging sogar sämtliche Harzsäure quantitativ an Natriumkarbonat, denn auch die nachträglichen Ausschüttelungen mit verschiedenen starken Kalihydratlösungen lieferten keine Harzabscheidung mehr. Zur Ausschüttelung von 1 kg Copal waren 120 einzelne Ausschüttelungen nötig, die uns 800,0 = 80 % Rohsäure lieferten. Die Rohsäure stellte getrocknet ein weisses, amorphes, lockeres Pulver dar, sie war ohne Geruch und Geschmack. In Aether etc. löste sie sich klar und ohne Rückstand, in Petroläther nur zum Teil. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer.

Titration.

Säurezahl a) direkt:

1 g Rohsäure	brauchte	11,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 319,2	} S.-Z. d.
1 " "	"	11,5 " "	= 322,0	
1 " "	"	11,5 " "	= 322,0	

b) indirekt:

1 g Rohsäure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} S.-Z. ind.
1 " "	"	11,8 " "	= 330,4	
1 " "	"	11,8 " "	= 330,4	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Rohsäure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	"	11,8 " "	= 330,4	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	"	11,8 " "	= 330,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Rohsäure	brauchte	11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 330,4	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	"	"	11,8 " "	= 330,4	
" 3 " 1 " "	"	"	11,8 " "	= 330,4	

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, blaugrün.
2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 gelbbraun, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform gelblich, nach 24 Stunden violett; Tropfenfärbung farblos.
3. Mach'sche Reaktion: Rückstand grün, schwarzbraun.
4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rot; Fluoreszenz eosinartig.
5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen zuerst farblos, dann schwach gelb, fleischrot.

Auch hier konnten wir mit der Rohsäure, selbst mit den verschiedensten Lösungsmitteln, keine Krystallisation erzielen. Dagegen war es uns wieder möglich, mittels Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine Trennung, analog der Trennung des zuerst untersuchten Copals, in α - und β -Mancopalolsäure zu bewerkstelligen. Beide Säuren bildeten in trockenem Zustande weisse, lockere, amorphe, geruch- und geschmacklose Pulver. Beide Säuren waren wiederum ausser in Petroläther in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Ihre alkoholischen Lösungen reagierten schwach sauer und waren beide optisch inaktiv. Betreffs der Schmelzpunkte differierten sie ebenfalls wenig von einander. Die α -Mancopalolsäure fing bei 88° an zu schmelzen und war gänzlich bei 92° geschmolzen, die β -Mancopalolsäure begann bei 86° an zu sintern und war bei 90° völlig geschmolzen.

Phytosterinreaktionen.

 α -Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, hellbraun, grünlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 rotbraun, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform schwach gelb, nach 24 Stunden violett; Tropfenfärbung farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand grünlich schwarz.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluorescenz eosinartig.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen gelbbraun.

 β -Mancopalolsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbungen violett, rot, bräunlich.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 rotbraun, nach 24 Stunden kirschrot; Chloroform hellgelb, nach 24 Stunden violett.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand grünschwarz.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich; Fluorescenz eosinartig.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbungen bräunlich, grün.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator getrockneten Säure ergab:

 α -Mancopalolsäure.

0,1599 g Substanz verbrannte	zu 0,4153 CO_2 und 0,1500 H_2O
0,1211 " " "	" 0,3149 " " 0,1154 "
0,1813 " " "	" 0,4712 " " 0,1642 "
0,1489 " " "	" 0,3869 " " 0,1389 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	70,83	70,91	70,87	70,86	70,86
H	10,42	10,58	10,64	10,35	10,49

 β -Mancopalolsäure.

0,1369 g Substanz verbrannte	zu 0,3547 CO_2 und 0,1271 H_2O
0,1728 " " "	" 0,4489 " " 0,1644 "
0,1189 " " "	" 0,3087 " " 0,1127 "
0,1424 " " "	" 0,3688 " " 0,1352 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	70,66	70,84	70,73	70,63	70,71
H	10,33	10,57	10,53	10,54	10,49

α -Mancopalolsäure (im Mittel):	Mithin: β -Mancopalolsäure (im Mittel):	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2 = 170$:
C 70,86	70,71	70,58
H 10,49	10,49	10,58.

Auch hier lässt sich aus den Resultaten schliessen, dass man es mit Säuren gleicher prozentischer Zusammensetzung zu thun hat. Die Säuren sind isomer.

α -Mancopalolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte	11,8 ccm $n/2$ KOH =	330,4	} S.-Z. d.
1 " " "	11,6 " " "	= 324,8	
1 " " "	11,8 " " "	= 330,4	

b) indirekt:

1 g Säure brauchte	11,8 ccm $n/2$ KOH =	330,4	} S.-Z. ind.
1 " " "	11,8 " " "	= 330,4	
1 " " "	11,8 " " "	= 330,4	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Säure brauchte	11,7 ccm $n/2$ KOH =	327,6	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " " "	11,6 " " "	= 324,8	
" 3 $\times$ 24 "	1 " " "	11,8 " " "	= 330,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure brauchte	11,8 ccm $n/2$ KOH =	330,4	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " "	" " " "	11,8 " " "	= 330,4	
" 3 " 1 " "	" " " "	11,8 " " "	= 330,4	

Im Mittel:

1 g Säure brauchte	11,8 ccm $n/2$ KOH =	0,2301 K
100 " " brauchen		23,01 "

Das Monokaliumsalz der Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verlangt 22,94 % "

Jodzahl:

1 g Säure brauchte	58,9 ccm $n/10$ J
1 " " "	59,1 " " "
1 " " "	58,8 " " "

Im Mittel:

1 g Säure braucht	58,9 ccm $n/10$ J =	0,7480 J
100 " " brauchen		74,80 "

Die Monojodverbindung der Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verlangt 74,70 % "

β -Mancopalolsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g Säure brauchte	11,9 ccm $n/2$ KOH =	333,2	} S.-Z. d.
1 " " "	11,8 " " "	= 330,4	
1 " " "	11,9 " " "	= 333,2	

b) indirekt:

1 g Säure	brauchte	11,85 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 331,8	} S.-Z. ind.
1 " "	"	11,9 " " "	= 333,2	
1 " "	"	11,9 " " "	= 333,2	

Sog. Verseifungszahl a) auf kaltem Wege:

Nach 1 $\times$ 24 Std.	1 g Säure	brauchte	12,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 336,0	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	"	11,9 " " "	= 333,2	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	"	11,8 " " "	= 330,4	

b) auf heissem Wege:

Nach 1 Std.	1 g Säure	brauchte	11,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 333,2	} V.-Z. h.
" 2 "	1 " "	" "	11,9 " " "	= 333,2	
" 3 "	1 " "	" "	11,9 " " "	= 333,2	

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	11,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 0,2320 K
100 " "	brauchen		23,20 "
Das Monokaliumsalz der Formel $C_{10}H_{17}KO_2$ verlangt 22,94 % "			

Jodzahl:

1 g Säure	verbrauchte	59,0 ccm $\frac{n}{10}$ J
1 " "	"	59,1 " " "
1 " "	"	58,9 " " "

Im Mittel:

1 g Säure	brauchte	59,0 ccm $\frac{n}{10}$ J	= 0,7493 J
100 " "	brauchen		74,93 "
Die Monojodverbindung der Formel $C_{10}H_{17}JO_2$ verlangt 74,70 % "			

Die beiden Säuren besitzen also die gleiche elementare Zusammensetzung, nahe beieinanderliegende Schmelzpunkte, das gleiche Verhalten in Bezug auf Löslichkeit, Drehungsvermögen, Farbenreaktion, Säure- und sog. Verseifungszahlen. Nur ihr Verhalten gegen Blei ist verschieden.

Ausschüttelung mit Kaliumhydratlösung.

Die Ausschüttelungsversuche mit 1%iger Kalihydratlösung verliefen ebenso resultatlos, wie beim oben beschriebenen Copal. Auch mit stärkeren Lösungen wurde nichts ausgezogen, das Harz war also mit Alkalien völlig erschöpft.

II. Mancopalo-resen.

Auch dieser Copal enthielt ein Resen, welches nach dem Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Natriumkarbonatlösung, Abziehen des Aethers und Ueberdestillieren des ätherischen Oeles zurückblieb. Gereinigt und in analysenreiner Form wurde es durch die früher

schon angewendete Methode erhalten. Es stellte ein weisses, amorphes Pulver dar. Löslich war das Resen in allen schon oft genannten Lösungsmitteln, die alkoholische Lösung reagierte neutral. Der Schmelzpunkt lag zwischen 80° und 85° . Die Ausbeute betrug ungefähr 12%.

Phytosterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung rötlich, braun, rotbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: H_2SO_4 goldgelb; Chloroform hellgelb; Tropfenfärbung undeutlich.

3. Mach'sche Reaktion: Rückstand olivgrün.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit farblos; Fluoreszenz nicht vorhanden.

5. Hirschsohn'sche Reaktion: Färbung kirschrot.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1823 g Substanz verbrannte zu	0,5552 CO_2	und	0,1852 H_2O
0,1520 " " " "	0,4638 " "	" "	0,1510 "
0,1417 " " " "	0,4329 " "	" "	0,1422 "

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	Im Mittel:	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$:
C	83,05	83,21	83,31	83,19	88,33
H	11,25	11,03	11,15	11,14	11,11.

III. Aetherisches Oel.

Das durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel unterschied sich in nichts von dem vorigen, es hatte das spez. Gew. von 0,840, der Siedepunkt lag zwischen 165° und 170° . Die Ausbeute betrug etwa 5% ¹⁾.

¹⁾ Im Anschluss hieran sei noch erwähnt und ergänzend nachgetragen, dass sich im Laufe der Zeit aus dem ätherischen Oel des Kauri-Busch-Copals (Niederstadt, Ueber den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal, Dissertation Bern 1901) bei der Aufbewahrung an einem kühlen Orte an der Innenwand des Gefässes eine Abscheidung von Krystallen in Gestalt langer feiner Nadeln bemerkbar machte. Dieselben wurden sorgfältig herausgenommen und zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 168° .

Die Elementaranalyse ergab:

0,1438 g Substanz verbrannte zu 0,3660 CO_2 und 0,1328 H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$:

C	69,41	69,23	
H	10,26	10,25.	T.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Resultate sind kurz folgende:

Der Manila-Copal II besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, die amorpher Natur sind. Sämtliche Harzsäure geht bei der Ausschüttelung an Natriumkarbonat.

Die Rohsäure lässt sich mittelst alkoholischer Bleiacetatlösung in die α - und β -Mancopalolsäure trennen, welchen die gemeinsame Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt.

Beide Säuren haben die gleiche prozentische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei. Beide Säuren geben nur Säurezahlen.

II. Einem Resen der Formel $C_{20}H_{32}O$.

III. Aetherisches Oel.

IV. Wasser, Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und unreinigende Substanzen.

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

Soda-	{	An Natriumkarbonat gehend:	
löslicher		α -Mancopalolsäure	} $C_{10}H_{18}O_2$ 80 %
Teil 80%.		β -Mancopalolsäure	
Soda-	{	Aether. Oel	5 „
unlöslicher		Resen $C_{20}H_{32}O_2$	12 „
Teil 20%.		Wasser	2 „
		Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure) und ver-	
		unreinigende Substanzen	1 „

Die beiden untersuchten Manila-Copale sind zwar nicht ganz identisch, wohl aber so nahe mit einander verwandt, dass ihre Herkunft von ein und derselben Pflanze wahrscheinlich ist. Die Mancopalolsäuren beider Copale stimmen in ihrer prozentischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit einander überein, ebenso die Mancopaloresene. Auch das Verhältniss der Säuren zu dem Resen und Oel ist dasselbe. Der einzige Unterschied besteht darin, dass aus dem einen Copale eine kleine Menge einer krystallisierten Säure isoliert werden konnte, aus dem anderen nicht, und dass der letztere überhaupt nichts an Ammonkarbonat abgab.