Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Straßburg i. E.

Ueber einen Begleiter des Lapachols im Greenheartholz.

Von O. A. Oesterle.

(Eingegangen den 25. VI. 1916.)

Untersuchungen aus letzter Zeit haben ergeben, daß das Vorkommen von Lapachol, eines zuerst in einem Bignoniaceenholze aufgefundenen Amylenoxynaphtochinons, nicht auf die Vertreter der Bignoniaceen beschränkt ist. Bournot¹⁾ hat Lapachol aus dem Kernholz der, zu den Verbenaceen gehörenden *Avicenna tomentosa* dargestellt und kürzlich haben M a t t h e s und S c h r e i b e r²⁾ dieselbe Substanz im Edelteak- oder Moah-Holz, das wahrscheinlich von einer zu den Sapotaceen zu zählenden Illipe-Art stammt, nachgewiesen.

In den meisten, der bis jetzt untersuchten, lapacholhaltigen Holzarten wird das Lapachol von kristallisierbaren Substanzen begleitet. C r o s a und M a n u e l l i³⁾ fanden in dem von einer südamerikanischen Bignoniacee stammenden Taigu-Holz neben Lapachol einen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 61,5° schmelzenden Körper, das Lapachonon. M a t t h e s und S c h r e i b e r haben diese Angabe bestätigt und fanden, daß das Holz neben 1,93% Lapachol, 0,26% Lapachonon enthält. In größerer Menge ist Lapachonon, wie die genannten Autoren nachweisen konnten, im Moah-Holze vorhanden. In diesem Holze beträgt der Gehalt an Lapachol nur 0,1%, derjenige an Lapachonon dagegen 0,7%. Bei der Untersuchung des Holzes von *Avicenna tomentosa* fand B o u r n o t neben Lapachol kein Lapachonon, wohl aber einen, in roten Nadeln krystallisierenden, Körper vom Schmelzpunkt 194°. Es ist jedoch fraglich, ob diese Substanz als ursprünglich vorhandener Begleiter des Lapachols angesehen werden darf, da sie erst nach Behandlung

¹⁾ Arch. d. Pharm. 251 (1913), S. 351.

²⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 24 (1914), 385.

³⁾ Atti della R. Accad. dei Lincei [5], 4 (1895). 250.

des Harzes mit Kalilauge und Zinkstaub erhalten worden ist. Im Ipé-tabaco-Holz, über dessen Abstammung die Angaben auseinandergehen — es werden *Tecoma Ipé Mart.*, *Tecoma ochracea Cham.*, *Tecoma chrysotrycha Mart.* als Stammpflanzen genannt — fand ich¹⁾ neben Lapachol in sehr geringen Mengen gelbgefärbte, gut krystallisierende Substanzen, welche, zum Unterschied von Lapachol, in Sodalösung unlöslich sind.

Während im Taigu- und Moahholz, im Ipé-tabaco-Holz und vielleicht auch im Holze von *Avicenna tomentosa* das Lapachol von anderen krystallisierbaren Substanzen begleitet wird, konnten *Matthes* und *Schreiber* in einem von *Tecoma araliacea* stammenden Holze und im Greenheartholz von *Bignonia leucoxydon* nur Lapachol und weder Lapachonon, noch einen anderen krystallisierbaren Begleiter nachweisen.

Bei der Verarbeitung einer größeren Menge von Greenheartholz ist es mir, in Uebereinstimmung mit *Matthes* und *Schreiber* nicht gelungen, neben Lapachol das von *Crosa* und *Manuelli* beschriebene Lapachonon aufzufinden. Das Lapachol ist jedoch nicht der einzige krystallisierbare Bestandteil des Holzes; es wird auch hier von einer, allerdings in sehr geringer Menge vorhandenen, Substanz begleitet, welche in weißen Nadeln krystallisiert. Mit dem Lapachonon teilt sie die Eigenschaft sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe zu lösen. Während aber das Lapachonon bei 61,5° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist, besitzt der neue Begleiter des Lapachols einen bedeutend höheren Schmelzpunkt und läßt sich mit Wasserdämpfen nicht übertreiben.

Durch Einwirkung von Säuren hat *Manuelli*²⁾ aus Lapachonon zwei Polymerisationsprodukte erhalten, deren Schmelzpunkte bei 164° und 257° liegen. Auch mit diesen Produkten stimmt der neue Bestandteil des Greenheartholzes weder im Schmelzpunkt noch in seinem Verhalten überein.

Zur Gewinnung der Substanz dient das von Lapachol befreite Harz. Das zerkleinerte Greenheartholz wurde mit 95%igem Alkohol erschöpft und das zur Trockne eingedampfte und gepulverte Extrakt mit Benzol kalt ausgezogen. Dabei geht die Hauptmenge des Lapachols in Lösung; die letzten Anteile werden durch Auskochen des Harzes mit verdünnter Sodalösung gewonnen. Das in Sodalösung unlösliche Harz wurde nach dem Trocknen und Pulvern in möglichst wenig Eisessig gelöst und die Lösung, ohne zu filtrieren,

¹⁾ Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 1912, No. 35.

²⁾ Atti della R. Accad. dei Lincei [5], 9 (1900), 102.

mit ungefähr der doppelten Menge Alkohol versetzt. Nach mehrwöchentlichem Stehen scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit, mit einem Gemisch von Eisessig und Alkohol und dann mit Alkohol gewaschen wurden. Die Reinigung erfolgt am raschesten durch Auflösen in Chloroform und Versetzen dieser Lösung mit ziemlich viel Alkohol. Die Substanz krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, welche beim längeren Aufbewahren eine grünliche Färbung annehmen. In Lösungen von Alkalien und Alkalikarbonaten ist die Verbindung unlöslich. Sie löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aceton, Benzol, Eisessig und Phenol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen färben sich nach kurzer Zeit intensiv grün oder braun, die Färbung verschwindet beim längeren Stehen im Dunkeln nicht. Aus den gefärbten Lösungen läßt sich die Substanz nur noch zum geringen Teil unverändert ausscheiden. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, wie schon erwähnt, eine blauviolette Lösung. Die aus Eisessig krystallisierte Substanz färbt sich bei 215° dunkel und ist bei 222—223° geschmolzen.

0,14850 g Substanz gaben 0,0781 g H₂O und 0,4323 g CO₂.

0,15780 g Substanz gaben 0,0824 g H₂O und 0,4608 g CO₂.

0,14515 g Substanz gaben 0,0766 g H₂O und 0,4236 g CO₂.

Berechnet für C₂₉H₂₆O₄:

Gefunden:

C	79,45	79,40	79,64	79,59%
H	5,93	5,84	5,80	5,86%

Der von C r o s a und M a n u e l l i für das Lapachonon aufgestellten Formel C₁₆H₁₆O₂ entsprechen 80,0% C und 6,66% H.

Versuche, das Molekulargewicht auf ebullioskopischem und kryoskopischem Wege festzustellen, führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Die nach wenigen Minuten eintretende Färbung der Lösungen läßt auf eine Zersetzung der Substanz schließen.