Analyse.

0,0907 g Substanz gaben 0,1308 g BaSO_4 , entsprechend 0,017964 g S = 19,81 % S.

Berechnet auf die Formel $\text{C}^{34}\text{H}^{32}\text{N}^2\text{O}^4\text{S}^4$:

19,39 % S

Gefunden:

19,81 % S.

β -Naphthalinthiosulfonsaures Tolidin, $\text{C}^{34}\text{H}^{32}\text{N}^2\text{O}^4\text{S}^4$.
Das Salz fällt sofort als schleimiger, mikrokristallinischer Niederschlag aus.

Analyse.

0,1800 g Substanz gaben 0,2550 g BaSO_4 , entsprechend 0,035021 g S = 19,46 % S.

Berechnet auf die Formel $\text{C}^{34}\text{H}^{32}\text{N}^2\text{O}^4\text{S}^4$:

19,39 % S

Gefunden:

19,46 % S.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

37. Ueber den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal von Dammara australis.

Von A. Tschirch und B. Niederstadt.

(Eingegangen den 27. I. 1901.)

Der Name „Copal“ stellt keinen einheitlichen Begriff für das Harzprodukt einer bestimmten Pflanze oder Pflanzenfamilie dar, sondern ist, wie der Name „Dammar“, ein Kollektiv- oder Sammelname für recente, recent-fossile und fossile Harze teils nicht mehr existierender, teils noch existierender Bäume, die sich hauptsächlich aus den 4 Familien der Amherstieen, Cynometreen, Dipterocarpeen und Coniferen rekrutieren. Die weichen Copalsorten werden wohl auch mit dem Namen „Anime“ belegt, eine Bezeichnung, die übrigens für alle im englischen Handel vorkommenden Copale üblich ist.

Es sind daher auch die zahlreichen früheren chemischen Untersuchungen über Copale, sofern nicht ein Harz von verbürgt sicherer Provenienz vorlag, oder der betr. Copal sonst sicher charakterisiert war, als ziemlich belanglos zu bezeichnen. Gegenstand unserer Untersuchungen war ein garantiert echter *Kauri-Copal aus Neuseeland*.

Der Kauri-Copal¹⁾ wird in Neuseeland und Neukaledonien gewonnen, von denen ersteres Land die bei weitem grössere Menge liefert.

¹⁾ Vergl. auch Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, II. Auflage 1900.

Der Neuseeländische Kauri-Copal stammt von der Conifere *Dammara australis*¹⁾. Das Harz tritt hier aus den Zweigen und Stämmen aus und fließt an den Wurzeln in grossen Klumpen zusammen²⁾. Ueberall am Boden und teilweise auch im Boden, wo früher Kauri-Wälder standen, findet sich das Harz massenhaft vor. Im frischen Zustande hat es wenig Aehnlichkeit mit dem Kauri-Copal des Handels, es ist weich, milchig und von trübem Aussehen; Handelsgegenstand ist daher nur das im Boden liegende recent-fossile Harz.

Die Stammpflanze des Neukaledonischen Kauri-Copals ist ebenfalls eine Conifere und zwar *Dammara ovata*. Er kommt meist in ansehnlichen Klumpen vor, die öfter ein Gewicht von 100 Pfd. erreichen. Seine Farbe ist sehr verschieden und an den einzelnen Stücken oft ungleich, desgl. ist auch die Durchsichtigkeit sehr verschieden. Im allgemeinen besitzt das neuseeländische Harz eine bräunliche Farbe, während das neukaledonische ein gelblichweisses Aussehen zeigt. Das Kennzeichen für alle Kauri-Copale ist, dass sie sämtlich mit einer fingerdicken Verwitterungsschicht von opakem Charakter bedeckt sind. Das spezifische Gewicht des neukaledonischen Copals ist 1,115, während das des neuseeländischen 1,109 beträgt. Die frischen Bruchstellen sind muschelig und fettglänzend, der Geruch ist intensiv balsamisch, der Geschmack gewürzhaft, beim Kauen haftet das Harz an den Zähnen. Der Kauri-Copal kommt jedoch niemals im rohen Zustande zu uns in den Handel, sondern stets präpariert, entweder geschält oder gewaschen. Ersteres geschieht mechanisch durch Abschaben der Kruste mit einem scharfen Instrumente, während letzteres auf chemischem Wege geschieht, durch Zerstören der Aussenschicht mit Soda- oder Potaschelösung.

Muir³⁾, der den Kauri-Copal von Neuseeland untersuchte, schreibt: das Harz stammt von *Dammara australis*, ist bis zu 52 % in Weingeist löslich, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, von Salpetersäure wird es stark angegriffen.

Desgleichen konstatiert Hirschsohn⁴⁾ eine teilweise Löslichkeit eines Kauri-Copals in Alkohol, indem gleichzeitig der Rückstand aufquillt und sich zusammenballt. Versetzt man diese Lösung mit Bleiacetat, so entsteht ein starker Niederschlag, der sich beim Kochen teilweise löst, während der andere Teil schmilzt und sich an den Glaswandungen ansetzt. Eisenchlorid bewirkt in der spirituösen Lösung einen Niederschlag, der beim Erwärmen zunimmt und von Aether nicht gelöst wird. Ammoniak ruft in der spirituösen

¹⁾ Zwei *Dammara*-Arten sind in Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen abgebildet und zwar *Dammara alba* (Taf. 77 u. 78) und *Dammara robusta* (Taf. 79.)

²⁾ Der Kauri-Copal, über dessen Entstehung nichts bekannt ist, ist in Tschirch, die Harze und die Harzbehälter, vorläufig unter die physiologischen Coniferenharze eingereiht. Vielleicht spielen bei seiner Bildung aber auch spontane Verwundungen durch Tiere, Astbruch, Blitzschlag etc. eine Rolle.

³⁾ Muir, Ber. d. d. chem. Ges. 7 (1874), S. 827.

⁴⁾ Hirschsohn, Archiv d. Pharm. 1877/78.

Lösung keinen Niederschlag hervor, löst hingegen den Kauri-Copal bis auf einen weissen, pulverigen Rückstand. Chloroform lässt den Copal aufquellen, in dieser Lösung bewirkt Brom eine Fällung.

Rheindorff und Wallach¹⁾ unterwarfen einen Kauri-Copal der trockenen Destillation und isolierten aus diesem Produkt einen bei 163° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ und dem spez. Gew. 0,852, den sie dann als Pinen identifizierten.

Thomson²⁾ fand, dass ein Kauri-Copal die Zusammensetzung $C_{40}H_{62}O_6$ hatte. Durch längeres Stehenlassen einer alkoholischen Lösung erhielt er die krystallinische Dammarsäure von der Formel $C_{40}H_{62}O_7$. Er leitet dieselbe vom Rose'schen Radikal $= C_{40}H_{60} < \frac{H_2}{H_2}$ in der von Liebig³⁾ vorgeschlagenen Formel ab, d. h. durch Ersatz von 2 H durch O und Absorption von O. Er giebt ihr also die Konstitutionsformel $C_{40}H_{60} < \frac{H_2}{O} \cdot O_6$.

Dulk⁴⁾ leitet jedoch aus seinen Analysen andere Formeln ab. Er fand das Dammarharz (von einer Dammara?) zusammengesetzt aus Dammarylsäurehydrat ($C_{45}H_{86}O_8 \cdot HO$) durch schwachen Alkohol extrahiert, Dammarylsäure ($C_{45}H_{86}O_8$) durch absoluten Alkohol extrahiert, Dammaryl ($C_{45}H_{86}$) durch Aether extrahiert, Rückstand Dammarylhydrat. Das vom schwachen Alkohol nicht extrahierte Dammarharz bezeichnet Thomson als Dammaron $C_{40}H_{62}O_6$. Es hat die gleiche Zusammensetzung, wie das Rohharz. Ausserdem erhielt er noch bei der trockenen Destillation des Harzes ein bernsteingelbes Oel von der Formel $C_{40}H_{28}O_8$, sowie Dammaron, ein gleichfalls bernsteingelbes Oel, bei der Destillation des Harzes mit dem 6fachen Gewicht Aetzkalk bei gelinder Wärme.

Rohmaterial.

Vom Kauri-Copal kennt der Handel folgende Sorten: Kauri-Copal, Kauri-Copal hell, Kauri-Copal braun, Kauri-Copal dunkel, Kauri-Busch-Copal, Kauri-Copal extrafein hell, Kauri-Copal extrafein braun, Kauri-Kopal $\frac{1}{1}$ geschält, Kauri-Copal hell aus Sidney, Kauri-Copal braun, $\frac{3}{4}$ geschält, Kauri-Copal 25% abdestilliert, Kauri-Copal weiss und recent, Kauri-Copal naturell ungewaschen, Kauri-Copal naturell, fossil. Das von uns zur Untersuchung herangezogene Material war ein Kauri-Busch-Copal, den wir nach einem Muster aus der hiesigen pharmakognost. Sammlung von der Firma Wilhelm Trainé junior aus Mainz bezogen⁵⁾. In seinen Eigenschaften stimmte derselbe vollkommen mit dem Musterexemplar überein, auch garantierte das Handels-

¹⁾ Liebig's Annalen d. Chem., Bd. 271, S. 309.

²⁾ Thomson, Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm.

³⁾ Geiger's Handb. d. Chem., 5. Aufl., v. J. Liebig.

⁴⁾ Dulk, Pharm. Centralblatt 1847, S. 917.

⁵⁾ Auch Herrn Dr. K. Dieterich verdanken wir eine Kollektion von Handelscopalen, die uns zum Vergleiche gute Dienste leistete.

haus im vorliegenden Falle für einen durchaus echten recent-fossilen Kauri-Copal aus Neuseeland. In seinem weiteren Verhalten wies der Copal ebenfalls all die Eigenschaften auf, die man an einen guten Kauri-Copal stellen muss. Durchweg bestand er aus sehr unregelmässigen Stücken, die, wie das bei allen im Handel befindlichen Sorten der Fall ist, von der äusseren Verwitterungsschicht befreit waren. Die Farbe war bräunlich bis bernsteingelb, öfter an den einzelnen Stücken verschieden, desgleichen differierte auch die Durchsichtigkeit. Der Bruch ist im frischen Zustande muscheliger und fettglänzend, der Geruch namentlich beim Erwärmen intensiv balsamisch. Beim Kauen haftete das Harz an den Zähnen und schmeckte gewürzhaltig; fein verrieben zeigte das Pulver auf der Oberfläche des Wassers nur eine träge Molekularbewegung, der Schmelzpunkt der gepulverten und über H_2SO_4 im Exsiccator getrockneten Substanz lag zwischen 110° und 125° . In Alkohol, Aether und Essigäther war der Kauri-Busch-Copal vollkommen und farblos löslich, Petroläther, Chloroform, Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff lösten ihn nur zum Teil. In 80% Chloralhydratlösung war er unter Anwendung von Wärme ebenfalls löslich, 1% Natriumkarbonat-, sowie 1% Kalihydratlösung lösten in der Hitze nur Spuren auf, konzentrierte H_2SO_4 hingegen bewirkte eine vollständige Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Säure- und Verseifungszahlen.

Die Säurezahl bestimmten wir sowohl auf direktem wie auch indirektem, die Verseifungszahl auf kaltem wie heissem Wege. Als Indikator wurde Phenolphthalein, als Lösungsmittel 96% Alkohol, zur Titration alkoholische $\frac{n}{2}$ KOH und alkoholische $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 benutzt, wobei zur Aufstellung der betreffenden Säure- oder Verseifungszahl, die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ KOH mit 28 multipliziert werden mussten.

Jodzahl.

Als neu kam noch die Aufstellung der Hübl'schen Jodzahl hinzu, die bekanntlich die in Prozenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag, repräsentiert. Wir hielten uns bei diesem Verfahren genau an die Vorschriften, wie wir sie bei Beckurts, E. Schmidt und anderen vorfanden und gelangten auch auf diesem Wege zu recht günstigen Resultaten.

Säure- und Verseifungszahlen des Kauri-Busch-Copals.

Säurezahl.

a) direkt:

1 g braucht	3,7 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 103,6	} S.-Z. d.
1 "	"	3,7 "	" "	
1 "	"	3,8 "	" "	

b) indirekt:

1 g braucht 3,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 106,4	} S.-Z. ind.
1 " " 4,0 " " " = 112,0	
1 " " 4,0 " " " = 112,0	

Verseifungszahl.

a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 4,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 112,0	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 " 1 " " 4,1 " " " = 114,8	
" 3 $\times$ 24 " 1 " " 4,2 " " " = 117,6	

b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 4,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 112,0	} V.-Z. h.
" 2 " 1 " " 4,0 " " " = 112,0	
" 3 " 1 " " 4,2 " " " = 117,6	

Wie hieraus ersichtlich werden sowohl bei der kalten, wie heissen Verseifung dieselben Zahlen erhalten, auch ist die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl so geringfügig, dass dieselbe nur durch die nicht zu vermeidenden Fehler bei der Titration, oder bei der Verseifung eintretenden Zersetzung bedingt sein wird. Jedenfalls lässt sich hier eine Esterzahl nicht aufstellen.

Jodzahl.

1 g braucht 35 ccm $\frac{n}{10}$ J	}	=	36,0	=	Gef. Jodzahl: 45,72.
1 " " 36,3 " " "					
1 " " 36,9 " " "					

Trockene Destillation.

Da die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Vorhandensein der Bernsteinsäure in den Copalen oft im schroffen Gegensatz zu einander stehen, so war es im vorliegenden Falle, wo es sich um ein Harz von sicherer Provenienz handelte, von Interesse, den Kauri-Busch-Copal hierauf zu untersuchen. Es wurden daher zu diesem Behufe 100 g Copalpulver in einer geräumigen tubulierten Retorte auf dem Sandbade der trockenen Destillation unterworfen. Zuerst bräunte sich die Substanz, schmolz dann zu einer Flüssigkeit zusammen, die anfänglich aufschäumte. Das zuerst übergehende Produkt war ein farbloses, ätherisches Oel von charakteristischem Terpengeruch, dann ging ein gelbes, dickflüssiges Harzöl über, das nach Essigsäure roch und dem alsdann ein äusserst zähes dunkelbraunes, empyreumatisch riechendes Produkt folgte. Sämtliche übergehenden Anteile wurden gesondert aufgefangen. Nach ungefähr 18 Tagen konnten wir die Destillation, da nichts mehr überging, als beendet ansehen. In der

Retorte waren ca. 2 g Kohle zurückgeblieben. Da sich nun während der ganzen Zeit eine Sublimation von Bernsteinsäure im Retortenhals nicht wahrnehmen liess, so lag es nahe die Destillationsprodukte auf Bernsteinsäure zu untersuchen. Dieselben wurden daher zunächst in Aether gelöst, die Flüssigkeiten im Scheidetrichter vereinigt und 3 mal mit 2%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die 3 Ausschüttelungen, welche die vorhandenen Säuren als Natriumsalz gelöst enthielten, dampften wir auf dem Wasserbade auf ca. die Hälfte ein, filtrierten von dem sich dabei abscheidenden harzigen Anteil ab und säuerten das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 an, wodurch die vorhandenen Fettsäuren wieder in Freiheit gesetzt wurden. Diese wurden dann zur Trennung von der mutmaßlichen Bernsteinsäure im Destillationskolben mittelst heissen Wasserdampfes übergetrieben, wobei wir die zuerst in die Vorlage übergehenden 50 g des Destillates, das eine saure Reaktion zeigte, auf Essigsäure und Ameisensäure prüften und deren Anwesenheit konstatierten. Zur Identifizierung der Bernsteinsäure, die im Destillationskolben zurückgeblieben sein musste, verdampften wir die Flüssigkeit auf dem Wasserbade behutsam zur staubigen Trockne, extrahierten den Rückstand nochmals mit heissem absolutem Alkohol und filtrierten von dem ungelösten Na_2SO_4 ab. Den alkoholischen Auszug verdampften wir abermals zur Trockne, lösten die Hälfte des Rückstandes in einer kleinen Menge heissen Wassers auf und neutralisierten diese Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge. Es liess sich aber weder auf Zusatz von FeCl_3 , noch durch Chlorbaryum-, sowie Bleiacetatlösung der Nachweis der Bernsteinsäure erbringen. Die zweite Hälfte des Rückstandes vom alkoholischen Auszug trockneten wir zunächst über H_2SO_4 im Exsiccator und versuchten ihn alsdann zwischen Uhrgläsern zu sublimieren, allein auch hierbei war das Resultat ein negatives.

Um nun zu sehen ob der Copal vielleicht Bernsteinsäure als Ester enthalte, behandelten wir 200 g Copalpulver mit 1% Kalilauge unter Hindurchleiten von heissen Wasserdämpfen 5–6 Tage lang, gossen darauf die im Kolben befindliche alkalische Flüssigkeit ab und engten sie auf dem Wasserbade ein. Die noch warme Lösung versetzten wir sodann mit verdünnter H_2SO_4 im Ueberschuss, filtrierten von dem sich hierbei abscheidenden harzigen Anteil ab, neutralisierten das Filtrat mit KOH und dampften es auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ein. Den Rückstand befeuchteten wir nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure, extrahierten dann mit absolutem Alkohol und verfahren in der bereits oben beschriebenen Art und Weise weiter. Aber auch auf diesem Wege konnte Bernsteinsäure nicht nachgewiesen werden.

Bitterstoff.

Den Bitterstoff isolierten wir aus dem gepulverten Copal durch wiederholtes Extrahieren mit heissem Wasser, Vereinigen der Auszüge und vorsichtige Konzentration derselben. Hierbei machte sich die Abscheidung einer dunkelgefärbten, in Wasser unlöslichen Substanz bemerkbar, von der wir die Flüssigkeit abfiltrierten. Dieselbe besass einen entschieden bitteren Geschmack, auch liess sich in derselben durch Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Gerbsäurelösung der Nachweis von Bitterstoff erbringen, allein es gelang uns nicht, selbst durch sehr langes Stehenlassen der Lösung denselben krystallinisch und in analysenreiner Form zu erhalten.

Methode der Untersuchung.

Wir benutzten hierbei, da es sich ja auch hier um ein Coniferenharz handelte, dieselbe Methode, die Tschirch mit Weigel und Brüning bei den übrigen Coniferenharzen in Anwendung brachten, und die bereits von Tschirch¹⁾ früher mitgeteilt worden ist. Der Copal wurde zunächst in Aether gelöst und fraktioniert mit 1 % Ammoniumkarbonat-, darauffolgend mit 1 % Natriumkarbonat- und schliesslich mit 1 % Natronhydratlösung ausgeschüttelt. In dem Aether bleibt dann ein gegen Kali indifferenten Harzkörper und das ätherische Oel zurück. Letzteres trennten wir von dem Harzkörper durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei ein Harzkörper resultierte, der sich auch beim Verseifen mit 1 % KOH in der Hitze resistent verhielt und dadurch als Resen charakterisiert wird.

Gang der Untersuchung.

I. Harzsäuren (Resinolsäuren).

Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonatlösung.

Kaurinsäure.

Zur völligen Erschöpfung von 2 kg Kauri-Busch-Copal waren 72 Ausschüttelungen erforderlich, die uns 28 g Rohsäure lieferten, von denen jedoch schliesslich durch das viele Umkrystallisieren nur 12,8 g reine Säure erhalten wurden. Die Ausschüttelungen wurden zunächst von dem anhaftenden Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter stetigem Umrühren befreit, warm filtriert und nach dem völligen Erkalten in dünnem Strahle in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ebenfalls unter Umrühren mit einem Glasstabe eingetragen. Die Harzsäure schied sich hierbei gleich von Anfang an in weissen

¹⁾ Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter.

voluminösen Flocken ab. Sie wurde auf einem Filter gesammelt, von der Mutterlauge befreit und durch Waschen mit destilliertem Wasser von noch anhaftender Salzsäure und Ammoniumchlorid befreit, sodann bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht geschützt getrocknet und aufbewahrt. Aus einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol erhielten wir die Säure krystallinisch, jedoch lag dieselbe erst nach zwölfmaligem Umkrystallisieren in absoluter Reinheit vor uns. Drei weitere Umkrystallisationen ergaben denselben Schmelzpunkt von 192° , auch verbrannte die Substanz auf dem Platinblech ohne Hinterlassung irgend welcher Asche. Es wurde der Säure der Name Kaurinsäure beigelegt. Dieselbe schmilzt glatt bei 192° und lassen die Krystalle unter dem Mikroskop die bekannte Wetzsteinform mit grosser Deutlichkeit erkennen. Die Kaurinsäure ist in allen üblichen Lösungsmitteln als: Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Toluol, Benzol- und Petroläther ohne Färbung und Rückstand löslich, allerdings in Petroläther ausserordentlich schwierig, sie unterscheidet sich auch betreffs ihrer Löslichkeit von den amorphen Säuren des Kauri-Copals. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach saure Reaktion.

Optisches Verhalten. Eine 2% Lösung im Polarisationsapparate beobachtet ergab das Resultat, dass die Säure die Polarisationsebene nach rechts dreht und zwar beträgt $\alpha = \text{Drehungswinkel}$ durch Versuch bestimmt $+ 2^{\circ} 4'$, also $\rho = \text{spez. Drehungsvermögen} + 51,66$.

Elementaranalyse. Die Kaurinsäure über konz. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, lieferte folgende Werte:

1. 0,1504 Substanz verbrannte zu 0,3968 CO_2 und 0,1266 H_2O
2. 0,1347 " " " 0,3562 " " 0,1120 "
3. 0,1284 " " " 0,3388 " " 0,1080 "
4. 0,1132 " " " 0,2988 " " 0,0951 "

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	72,02	71,91	71,96	71,94	71,95
H:	9,31	9,20	9,26	9,23	9,25

Berechnet für die Formeln:

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2$		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	
C:	72,28	H: 8,43	C: 71,85	H: 9,08	C: 71,43 H: 9,52

Wir entschieden uns für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Molekulargewicht. Dasselbe wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode mit Aceton (konst. Erhöhung $16,9^{\circ}$) als Lösungsmittel ausgeführt und lieferte folgende Werte:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Im Mittel:
164	177	165	168	174	175	170

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 = 168$.

Es stimmt also das Molekulargewicht mit der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ überein und ist eine Verdoppelung der Formel hiermit ausgeschlossen.

Titration.

Säurezahl direkt:

1 g braucht 11,8 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 330,4 S.-Z. d.

Säurezahl indirekt:

1 g braucht 11,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 333,2 S.-Z. ind.

Verseifungszahl kalt:

Nach 24 Std: 1 g braucht 11,85 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 331,80 V.-Z. k.

Verseifungszahl heiss:

Nach 1 Std: 1 g braucht 11,95 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 334,60 V.-Z. h.

Säure- und Verseifungszahlen gaben hierbei ein übereinstimmendes Resultat, auch stimmen die bei der Säurezahlbestimmung erhaltenen Werte recht gut auf ein Monokaliumsalz.

Im Mittel erfordert:

1 g Säure braucht 11,85 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,23107 K

100 " " erfordern 23,107 % "

Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 23,3 " "

Desgleichen lieferte auch die Jodzahl ein befriedigendes Ergebnis.

1 g Säure erfordert 59,65 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,7576 J

100 " " erfordern 75,76 % "

Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 76,00 , "

Salze der Kaurinsäure.

Die Salzbildung der Kaurinsäure weicht von den übrigen Coniferenharzsäuren etwas ab, denn das Kaliumsalz derselben konnte weder durch Kochen der Säure mit Kaliumkarbonat noch durch Auskrystallisierenlassen aus heisser, verdünnter, mit Säure gesättigter Kalilauge erhalten werden, ja bei ersterem Versuch wurde sogar eine direkte Zersetzung der Säure bewirkt.

Das Kaliumsalz der vorliegenden Säure wurde in der Weise erhalten, dass wir dieselbe zunächst in heisser verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung lösten und nun Stückchen von reinem KOH hinzufügten. Hierbei schied sich das Kaliumsalz quantitativ in amorpher Form ab, das auf ein Filter gebracht und, durch scharfes Absaugen von KOH befreit, durch Auflösen in Aethylalkohol krystallinisch erhalten wurde. Das Kaliumsalz besteht aus nadelförmigen Krystallen, die fein verrieben und bei 100° getrocknet folgende Analysenwerte gaben.

0,4526 g kaurinsaures Kali lieferte 0,191 K_2SO_4 = 0,0856 K = 18,90 % K
Berechnet für $C_{10}H_{15}KO_2$ = 19,02 " "

Das Bleisalz erhielten wir durch Füllen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung. Dasselbe bestand aus einem körnig-krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich war. Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,2685 g kaurinsaures Blei lieferte 0,1500 $\text{PbSO}_4 = 0,1023 \text{ Pb} = 38,10\% \text{ Pb}$

Ein Salz der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Pb}$ verlangt 38,32 „ „

Die Kaurinsäure verhält sich demnach, wie aus der Salzbildung ersichtlich, wie eine einbasische Säure.

Aldehyd- oder Ketongruppen waren in der Kaurinsäure nicht nachweisbar, da eine konzentrierte alkoholische Lösung der Säure mit einer spirituösen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, weder unter Anwendung von Wärme noch durch längeres Stehenlassen in der Kälte eine krystallinische oder ölige Abscheidung lieferte.

Gegen die Cholesterinreagentien zeigte die Kaurinsäure folgendes Verhalten:

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure schwach hellgelb (nach 24 Stunden rotbraun), Tropfendfärbung keine.

2. Mach'sche Reaktion: Rückstand violett, olivgrün.

3. Liebermann'sche Reaktion: Tritt nicht ein.

4. Tschugaeff'sche¹⁾ Reaktion: Flüssigkeit zuerst schwach gelblich gefärbt, nach 24 Stunden bräunlichrot, Fluorescenz nicht vorhanden.

Zum Vergleich mit der Kaurinsäure wurde die von A. C. Oudemans²⁾ aus dem Harze von *Podocarpus cupressina* var. *imbricata* isolierte **Podocarpinsäure** herangezogen, mit der sie nicht nur äusserlich, sondern auch chemisch in einigen Beziehungen zu stehen scheint. Oudemans stellte von seiner Säure auf Grund zahlreicher und eingehender Untersuchungen die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3$ auf.

Dieselbe ist rechtsdrehend (+ 136) und schmilzt zwischen 187 bis 188°. Sie ist eine Oxysäure und giebt normale, sowie saure Salze, im ganzen 3 Reihen nach den Typen: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{MO}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{M}_2\text{O}_3$ und $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{MO}_3 + \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3$.

¹⁾ In den früheren Publikationen über die Coniferenharze ist der Name fälschlich Tschugraeff geschrieben, was hiermit berichtigt werden mag.

²⁾ Onderzoekingen over het Podocarpinezuur (Naturkund. Verhandl. der Koninklyke Akademie van Wetenschappen Amsterdam 14, 1873).

Titration der Podocarpinsäure.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 7,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 201,6 S.-Z. d.

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 207,2 S.-Z. ind.

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.: 1 g braucht 7,4 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 207,2 V.-Z. k.

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.: 1 g braucht 7,3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 204,4 V.-Z. h.

Säure- und Verseifungszahlen stimmen hierbei ebenfalls mit einander überein und zwar finden wir im Mittel:

1 g Säure braucht 7,3 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,14235 K

100 " " erfordern 14,23 % "

Die Formel verlangt für das Monokaliumsalz 14,23 " "

Jodzahl.

1 g Säure braucht 36,3 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,4608 J

100 " " erfordern 46,08 % "

Die Formel verlangt für die Monojodverbindung 46,3 " "

Cholesterinreaktionen.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos, Schwefelsäure erst farblos, dann gelb, nach 16 Stunden blutrot.

2. Mach'sche Reaktion. Rückstand violett, olivgrün.

3. Liebermann'sche Reaktion. Erst rot, dann rasche Entfärbung.

4. Tschugaeff'sche Reaktion. Flüssigkeit erst farblos, nach 24 Stunden rotbraun. Fluoreszenz nicht vorhanden.

Ausschüttelung mit 1% Sodalösung.

Rohsäure.

Nachdem die ätherischen Lösungen mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft waren, schritten wir zur Ausschüttelung mit 1% Sodalösung. Der aus dieser Gruppe erhaltene Anteil bildete die Hauptmenge der Droge, nämlich 48—50%. Im ganzen waren hierzu 146 einzelne Ausschüttelungen erforderlich. Die Säure wurde in gleicher Weise wie bei der vorigen Gruppe behandelt und stellte ein lockeres, weisses, amorphes Pulver dar. In Petroläther ist sie im Gegensatz zur Kaurinsäure nur teilweise löslich, die weingeistige Lösung reagiert schwach sauer. Es gelang nicht, die Säure aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten. Durch Bleiacetat wird sie in zwei verschiedene Bleisalze bzw. zwei verschiedene Säuren zerlegt, sie ist

mithin als ein Gemenge zweier, wie wir später sehen werden, prozentisch gleich zusammengesetzter Säuren aufzufassen.

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht	9,8 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 274,4	} S.-Z. d.
1 " "	10,0 " "	" "	= 280,0	
1 " "	9,8 " "	" "	= 274,4	

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht	9,75 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 273,0	} S.-Z. ind.
1 " "	9,9 " "	" "	= 277,2	
1 " "	10,0 " "	" "	= 280,0	

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.	1 g braucht	9,9 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 277,2	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	10,1 " "	" "	= 282,8	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	10,1 " "	" "	= 282,8	

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.	1 g braucht	9,8 ccm	$\frac{n}{2}$ KOH	= 274,4	} V.-Z. h.
" 2 " "	1 " "	10,2 " "	" "	= 285,6	
" 3 " "	1 " "	10,0 " "	" "	= 280,0	

Wie ersichtlich, stimmen Säure- und Verseifungszahlen auch hierbei überein.

Cholesterinreaktionen.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion. Chloroform farblos, Schwefelsäure dunkel bernsteingelb, Tropfenbildung farblos.

2. Mach'sche Reaktion. Rückstand rötlich olivengrün.

3. Liebermann'sche Reaktion. Rubinrot, violett, violett bräunlich.

4. Tschugaeff'sche Reaktion. Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluoreszenz vorhanden.

α - und β -Kaurolsäure.

Da die eben beschriebene Rohsäure aus keinem der bekannten Lösungsmittel, selbst nach monatelangem Stehen krystallinisch erhalten werden konnte, so schritten wir zu der vorhin bereits erwähnten Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wodurch dieselbe in zwei Bestandteile in ein in Alkohol unlösliches und ein in Alkohol lösliches Bleisalz übergeführt wurde. Niederschlag und Filtrat, welche beide Harzsäure enthielten, behandelten wir nun behufs Isolierung der letzteren getrennt von einander auf nachstehende Weise.

1. Den Niederschlag von harzsaurem Blei wuschen wir verschiedene Male mit Alkohol aus, pressten ihn dann zwischen Filtrierpapier und trugen ihn portionsweise in mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Alkohol ein. Hierbei ging die freigewordene Harzsäure

in den Alkohol über, während das Blei als Bleisulfat zu Boden fiel. Wir filtrierten ab und gossen die Lösung in mit HCl angesäuertes Wasser, wobei sich die Harzsäure in weissen Flocken abschied, letztere wurde gesammelt, gewaschen und getrocknet, behufs Reinigung in Aether gelöst, mit 1% Sodalösung ausgeschüttelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

2. Da in der vom Bleiniederschlage abfiltrierten Flüssigkeit durch einen erneuten Zusatz von Bleiacetat keine Abscheidung mehr bemerkt wurde, versetzten wir dieselbe tropfenweise mit verdünnter H_2SO_4 , wobei sich wiederum das Blei als Bleisulfat absetzte, während die freigewordene Harzsäure in Lösung ging, aus der wir sie dann genau nach der eben beschriebenen Methode gewannen.

Beide Säuren bildeten lockere, weisse, amorphe Pulver und zwar nannten wir die durch Blei fällbare Säure α -Kaurolsäure, die durch Blei nicht fällbare Säure β -Kaurolsäure. Beide Säuren waren in den bekannten Lösungsmitteln völlig, in Petroläther nur teilweise löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt unter 100° .

α -Kaurolsäure fängt bei 75° an zu sintern und schmilzt bei 81 bis 83° .

β -Kaurolsäure fängt bei 78° an zu sintern und schmilzt zwischen 85 — 87° .

Die alkoholischen Lösungen der beiden Säuren reagieren schwach sauer und sind optisch inaktiv.

Cholesterinreaktionen.

α -Kaurolsäure.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform schwach hellgelb, Schwefelsäure braungelb, Tropfenbildung undeutlich.

2. Mach'sche Reaktion: Rückstand violettrot, olivengrün.

3. Liebermann'sche Reaktion: kirschrot, violett, stumpfrot, hellbraun.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

β -Kaurolsäure.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure hellbernsteingelb, Tropfenfärbung keine.

2. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, schmutzig grün.

3. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, bräunlich.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

Die Elementaranalyse der über H_2SO_4 im Exsiccator gut getrockneten Säuren gab folgende Werte:

α -Kaurolsäure:

0,1140	Substanz	0,3068	CO ₂ und	0,1036	H ₂ O
0,1204	"	0,3070	" "	0,1051	"
0,1104	"	0,3069	" "	0,1039	"
0,1704	"	0,4586	" "	0,1553	"

 β -Kaurolsäure:

0,1445	Substanz	0,3863	CO ₂ und	0,1318	H ₂ O
0,1656	"	0,4820	" "	0,1333	"
0,1598	"	0,3885	" "	0,1297	"
0,1865	"	0,5083	" "	0,1701	"

 α -Kaurolsäure.

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	73,39	73,44	73,42	73,41	73,41
H:	10,09	10,24	10,12	10,12	10,14

 β -Kaurolsäure.

In Prozenten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C:	73,11	73,40	73,23	73,36	73,27
H:	10,13	10,25	9,97	10,12	10,11

Mithin:

α -Kaurolsäure (im Mittel):	β -Kaurolsäure (im Mittel):	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₂ :
C: 73,41	73,27	73,46
H: 10,14	10,11	10,20

Titration.

 α -Kaurolsäure:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht	9,95 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 278,6	} S.-Z. d.
1 " "	10,0 " " "	= 280,0	
1 " "	10,0 " " "	= 280,0	

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht	10,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 282,8	} S.-Z. ind.
1 " "	9,95 " " "	= 278,6	
1 " "	9,9 " " "	= 277,2	

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.	1 g braucht	10,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 280,0	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " "	9,95 " " "	= 278,6	
" 3 $\times$ 24 "	1 " "	9,95 " " "	= 278,6	

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.	1 g braucht	10,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 280,0	} V.-Z. h.
" 2 "	1 " "	10,1 " "	= 282,8	
" 3 "	1 " "	10,1 " "	= 282,8	

Eine Verseifungszahl wurde auch hierbei nicht konstatiert.

Im Mittel:

1 g braucht 10,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,195 K
 100 „ erfordern 19,5 % „
 Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 19,8 „ „

Jodzahl:

1 g braucht 50,5 ccm $\frac{n}{10}$ J
 1 „ „ 50,2 „ „ „
 1 „ „ 50,8 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 50,0 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,6443 J
 100 „ erfordern 64,43 % „
 Die Formel erfordert für die Monojodverbindung 64,7 „ „

 β -Kaurolsäure:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 10,0 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 280
 1 „ „ 9,9 „ „ „ = 277,2
 1 „ „ 9,9 „ „ „ = 277,2 } S.-Z. d.

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 9,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 277,2
 1 „ „ 10,1 „ „ „ = 282,8
 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0 } S.-Z. ind.

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std. 1 g braucht 10,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 282,8
 „ 2 $\times$ 24 „ 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0
 „ 3 $\times$ 24 „ 1 „ „ 10,2 „ „ „ = 285,6 } V.-Z. k.

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std. 1 g braucht 10,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 285,6
 „ 2 „ 1 „ „ 10,0 „ „ „ = 280,0
 „ 3 „ 1 „ „ 10,2 „ „ „ = 285,6 } V.-Z. h.

Auch bei den Kaurolsäuren ist also die Säurezahl gleich der Verseifungszahl.

Im Mittel:

1 g Säure braucht 10,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH = 0,1969 K
 100 „ „ erfordern 19,69 % „
 Die Formel erfordert für das Monokaliumsalz 19,8 „ „
 Die Kaurolsäuren sind also auch einbasische Säuren.

Jodzahl:

1 g braucht 50,4 ccm $\frac{n}{10}$ J
 1 „ „ 50,6 „ „ „
 1 „ „ 50,5 „ „ „

Im Mittel:

1 g braucht 50,5 ccm $\frac{n}{10}$ J = 0,6443 J
 100 „ erfordern 64,43 % „
 Die Formel verlangt für die Monojodverbindung 64,7 „ „

Ausschüttelung mit 1% Kalihydratlösung.

Rohsäure.

Nachdem die ätherischen Lösungen mit Natronkarbonat völlig erschöpft waren, gingen wir zur Ausschüttelung mit 1% Kalihydratlösung über. Es bedurfte hierbei noch 116 einzelner Ausschüttelungen, wobei wiederum 20—22% einer, von den anderen Säuren verschiedenen. Harzsäure erhalten wurde. Der Gang ihrer Gewinnung ist genau derselbe wie bei den vorhin beschriebenen. Sie stellt ebenso wie die anderen ein weisses, lockeres, amorphes Pulver dar, das in allen bekannten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, von dem es zum grössten Teil gelöst wurde, löslich ist; jedoch aus keinem derselben unter Anwendung zahlreicher Varianten krystallinisch erhalten werden konnte. Die weingeistige Lösung reagierte neutral. Auch bei dieser Säure stimmen Säure- und Verseifungszahlen mit einander überein.

Titration:

Säurezahl a) direkt:

1 g braucht 8,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 226,8	} S.-Z. d.
1 " " 8,2 " " "	= 229,6	
1 " " 8,1 " " "	= 226,8	

Säurezahl b) indirekt:

1 g braucht 8,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 226,8	} S.-Z. ind.
1 " " 8,25 " " "	= 231,0	
1 " " 8,2 " " "	= 229,6	

Verseifungszahl a) kalt:

Nach 24 Std.	1 g braucht 8,1 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 226,8	} V.-Z. k.
" 2 $\times$ 24 "	1 " " 8,3 " " "	= 232,4	
" 3 $\times$ 24 "	1 " " 8,5 " " "	= 238,0	

Verseifungszahl b) heiss:

Nach 1 Std.	1 g braucht	8,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH	= 229,6	} V.-Z. h.
" 2 "	1 " "	8,4 " "	= 235,2	
" 3 "	1 " "	8,35 " "	= 233,8	

Cholesterinreaktionen.

1. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure goldgelb, Tropfenfärbung nicht vorhanden.

2. Mach'sche Reaktion: Rückstand rötlich, schmutzig grün.

3. Liebermann'sche Reaktion: Rot, violett, blau, blaugrau, bräunlich.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Flüssigkeit rötlich, eosinartige Fluorescenz vorhanden.

(Fortsetzung folgt.)