Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Von C. Hartwich.

Ueber einen weissen Perubalsam.

Von A. Hellström.

(Eingegangen den 28. II. 1905.)

Die erste Nachricht über den schwarzen und weissen Perubalsam und die verwandten pathologischen Pflanzensekrete aus Amerika, den Tolubalsam und den Balsam von Liquidambar styraciflua, finden wir 1565 bei Monardes¹⁾. Er unterscheidet:

1. Vom Perubalsambaum, dessen indianischer Name Xilo ist, nach Einschnitten in die Rinde ausfließenden, weißlichen, kleberig-zähen Balsam, der in so geringer Menge gewonnen wird, daß er nicht nach Europa gebracht wird. Ferner gewinnt man von demselben Baum einen dunkelroten Balsam, indem man die sorgfältig zerkleinerten Aeste und Stämme auskocht, offenbar den auch jetzt allgemein gebrauchten Balsam, wobei aber zu bemerken ist, daß Monardes, der nicht selbst in Amerika gewesen ist, das vorhergehende Arschwelen des Baumes nicht erwähnt. Der Baum Xilo wuchs in Neuspanien, das ist Mexiko und Mittelamerika.

2. Ferner bringt man vom Festlande des neuen Erdteiles (Südamerika?) einen ebenfalls weißen, klaren Balsam von lieblichem Geruch, der durch Einschnitte in die Rinde von Bäumen gewonnen wird, welche den in Neuspanien wachsenden ähnlich sind. Dieser Balsam kam in großer Menge in den Handel. Diesen Balsam könnte man für Tolubalsam halten, wenn Monardes ihn nicht

3. in Kap. X unter seinem Namen ganz unverkennbar beschrieb.

4. Kap. VIII wird endlich der Balsam von Liquidambar styraciflua beschrieben und gesagt, daß man von ihm einen flüssigen Anteil als „Liquidambar-Oel“ abtröpfeln lasse oder abpresse. Eine geringere Sorte dieses Oeles wird durch Auskochen der Aeste gewonnen.

Von diesen verschiedenen Produkten werden wir den nach Einschnitten in die Rinde des Baumes Xilo ausfließenden Balsam, den vom Festland kommenden weißen Balsam, und das vom amerikanischen Styrax gewonnene Oel im Auge behalten müssen.

Diesen ersten, schon sehr ausführlichen Nachrichten lassen wir weitere folgen, die wir bei Palacio finden. Er war als Auditor (Oidor) der Audiencia von Guatemala 1576 in S. Salvador. Er kennt Balsam, den man gewinnt, indem man den Stamm des Baumes ringsum mit brennendem Holze erhitzt (wir lernen hier also zuerst das Arschwelen der Stämme kennen), ferner

¹⁾ Nach der Uebersetzung von C. Clusius, 1605.

solchen, der „freiwillig“ ohne Anwendung von Werkzeugen austritt, und endlich einen aus den Hülsen des Baumes gewonnenen, goldgelben Balsam¹⁾. Der letztere fehlt bei Monardes.

Francisco Hernandez²⁾ aus Toledo, der 1571—1577 in Mexico war, spricht lib. III, Kap. XI vom Balsambaum, „Hoitziloxitl“, quam arborem Pannucini „Chucte“ vorant und von dem er eine gute Abbildung mit der Frucht gibt. Er sagt, der Balsam von gelber bis schwarzer Farbe werde durch Einschnitte in die Rinde gewonnen, eine geringere Sorte durch Auskochen der Zweige. — Aus den Samen wird ein wohlriechendes Oel gepreßt.

Kap. XII wird der Baum „Huaconex“ beschrieben, der ebenfalls einen Balsam aus der zerkleinerten Rinde durch Auskochen mit Wasser liefert.

Kap. XIII, aus der Frucht und den Zweigen eines Strauches „Maripenda“ wird ein Balsam bereitet.

Kap. XIV wird der Tolubalsam beschrieben.

Kap. XVIII wird der Baum „Xochiocotzo, Quahuil“ und sein nach Einschnitten in die Rinde ausfließender Balsam: „Xochiocotzal“ genannt mit Abbildung des Baumes und der Frucht. Es ist Liquidambar styraciflua.

Diese drei alten Nachrichten³⁾, die hier nur ganz kurz mitgeteilt werden, kennen bereits sämtliche pathologischen Sekrete aus Mittelamerika und dem nördlichen Südamerika, die heute noch verwendet werden. Alle drei lassen, wenn auch nicht mit gleicher Deutlichkeit, neben dem dunklen Perubalsam einen hellen, aus Einschnitten in die Rinde ausfließenden, erkennen. Daneben erscheint bei Palacio ein aus den Hülsen des Balsambaumes gewonnener Balsam und bei Monardes ein ölarartiges Produkt aus dem amerikanischen Styrax.

Auf Ansuchen der amerikanischen Geistlichkeit gestattete der Papst Pius V. durch Bulle vom 2. August 1571⁴⁾ an Stelle des immer seltener gewordenen und in Amerika natürlich fehlenden Mekkabalsams von Commiphora Opobalsamum Engler zur Herstellung des in der katholischen Kirche gebräuchlichen Salböles den Perubalsam zu benutzen, das noch heute aus ihm und Olivenöl gemacht wird. Es wird wohl allgemein angenommen, daß das von vornherein der gewöhnliche dunkle Perubalsam gewesen ist. Mir ist es viel wahrscheinlicher, daß man zuerst darunter den hellen Balsam verstanden hat, welcher in der Farbe jedenfalls dem gelben Mekkabalsam viel ähnlicher gewesen ist, als der schwarze. Diese Ähnlichkeit wird ausdrücklich erwähnt, so noch im 17. Jahrhundert von den französischen Drogisten Lemery und Pomet. Noch beweisender ist es, daß der helle Balsam verschiedentlich ausdrücklich als Balsamum catholicum bezeichnet wird⁵⁾. In der Taxe von Schweinfurt aus dem Jahre 1646 findet sich Balsamum Americanum seu Aegyptiacum fluidum album 1 Loth 12 gr., wogegen Balsamum Indicum seu

1) Nach Flückiger, Pharmakognosie.

2) Ausgabe von Recchi, Rom, 1651.

3) Weitere alte Nachrichten findet man bei Hanbury, Science papers, S. 307.

4) Abgedruckt in Hanbury, Science papers, S. 293.

5) Vgl., Kommentar z. österr. Pharmakopoe, 2. Aufl.

nigrum fluidum (also der dunkle Perubalsam) 1 Loth nur 8 gr. kostete. In diesem Falle war der weiße amerikanische Balsam ausdrücklich auch als ägyptischer bezeichnet, also dem echten Mekkabalsam gleichgestellt, es ist kein Zweifel, daß wir einen der schon erwähnten Stoffe vor uns haben, in anderen Fällen muß man aber in der Beurteilung sehr vorsichtig sein, da auch der Copaivabalsam als Balsamum indicum oder americanum album bezeichnet wird. Instrukтив ist aber wieder die württembergische Taxe von 1741, wo Balsamum de Copaiba, Balsamum Indicum album, Balsamum Indicum oder Peruvianum nigrum, Balsamum Indicum siccum und Balsamum Tolutanum nebeneinander stehen. Es ließen sich diese Beispiele gewiß noch vermehren, aber schon die angeführten werden genügen, zu zeigen, daß solche hellgefärbten Balsame, die dem Perubalsam nahe stehen, nach Europa gelangten und in den Apotheken verkauft wurden. Gegenwärtig ist das nur ausnahmsweise der Fall, eine Rolle als Handelsartikel spielt keiner dieser Stoffe mehr.

Ueber die Abstammung und Herkunft dieser Stoffe wissen wir wenig: Die Angabe bei Monardes und, meist wohl ihm nacherzählt, bei anderen Schriftstellern, daß man hellgefärbten Balsam durch Einschnneiden der Rinde der Toluifera Pereirae (Klotzsch) Baillon, also des echten Perubalsambaumes, gewinne, ist ganz positiv. Indessen fehlen neuere Bestätigungen. Bei denjenigen Schriftstellern, die auf Grund eigener Beobachtungen über die Gewinnung des Perubalsams berichteten, finden wir nichts Befriedigendes darüber: Doret (1863)³⁾ beschreibt ein „freiwillig“ austretendes Produkt in Form eines klebrigen Harzes von grünlicher Farbe, bitterem Geschmack, ohne Aroma. Wir werden das „freiwillig“ dahin zu interpretieren haben, daß das Produkt nicht infolge absichtlicher Verletzung durch den Menschen entsteht und ausfließt, daß seiner Entstehung aber doch irgend eine Verletzung zu Grunde liegen kann. Es ist in dieser Beziehung auf die Untersuchung von J. Moeller über die Entstehung des orientalischen Styrax zu verweisen. Bei Wyß (1878)⁴⁾ findet man nichts über ein solches Produkt, doch sagt er, daß der gewöhnliche Perubalsam, wenn er austrete, eine gelbe Farbe habe. Preuß 1899/1900⁵⁾ bestätigt die Beobachtung von Dorat und meine daran geknüpfte Vermutung, indem er anführt, daß aus Wunden kontinuierlich eine geringe Menge Balsam ausfließt, über dessen Beschaffenheit er aber nichts mitteilt. Sehr bemerkenswert ist es, daß verschiedene Produkte, die er mitbrachte, „Rindenbalsam“, der nicht freiwillig ausfließt, sondern durch Auskochen der Rinde erhalten wird und aus angeschwelter Rinde mit Aether extrahierter Balsam z. T. krystallinisch waren⁶⁾. Da über ihre Farbe nichts gesagt wird, müssen wir wohl annehmen, daß sie von der Farbe des gewöhnlichen Perubalsams waren.

Anscheinend liegt aber die Antwort nach der Beschaffenheit des aus absichtlichen Einschnitten ohne Anschwellen ausfließenden Balsams sehr nahe. Die Botaniker haben nämlich nicht völlig darüber ins Reine kommen können,

³⁾ Hanbury, Science papers, S. 297.

⁴⁾ Nach Jahresbericht 1878, S.

⁵⁾ Dr. Paul Preuß, Expedition nach Zentral- und Südamerika 1899/1900. Berlin 1901, auch in Ber. d. d. pharm. Ges. 1900, S. 306.

⁶⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 1900, S. 371.

ob der den Perubalsam liefernde Baum und der den Tolubalsam liefernde spezifisch verschieden sind. In der Mehrzahl neigen sie der Ansicht zu, daß beide nicht verschieden sind. Ist das richtig, so wäre der Tolubalsam mit dem in Rede stehenden hellen Perubalsam identisch. Dem steht nun aber wieder entgegen, daß man von jeher seit Monardes beide scharf unterscheidet. Die Sache liegt also so, entweder ist der angeblich aus Einschnitten des Perubalsambaumes ohne Schwelung gewonnene Balsam doch anderer Herkunft, oder der Perubalsambaum und der Tolubalsambaum sind trotz ihrer botanischen Verwandtschaft so verschieden, daß sie unter gleichen Bedingungen von einander abweichende Produkte liefern. Eine Entscheidung darüber sollte jetzt, wo der erstere auch außerhalb Mittelamerikas kultiviert wird, nicht mehr so schwer sein.

Ein zweiter Balsam, der aus den Hülsen der Toluifera Pereirae gewonnen wird, und den zuerst Palacio erwähnt, ist leicht kenntlich an seinem Geruch nach Kumarin, das in der Samenschale enthalten ist, vorausgesetzt, daß man die Samen mitpreßt, wie dies auch von Wazsewitz beschrieben ist. (Jahresbericht 1850.) Ein solcher Balsam müßte natürlich auch das fette Oel der Samen enthalten, welches von Germann¹⁾ untersucht und beschrieben ist. Gewinnt man einen solchen Balsam nur aus den Fruchtschalen, so wird er voraussichtlich nicht nach Kumarin riechen und kein fettes Oel enthalten. Indessen ist auch hier nicht alles völlig klar, und man scheint hier verschiedene Substanzen nicht immer genügend auseinander gehalten zu haben. Indem ich wegen weiterer Einzelheiten auf Germann¹⁾ verweise, will ich nur darauf aufmerksam machen, daß Stenhouse aus solchem Balsam, den er von Pereira erhalten hatte, Myroxocarpin $C_{48}H_{80}O_8$ dargestellt hatte, welches von anderen Forschern nicht wieder aufgefunden wurde. Daß dieser Stoff wirklich in dem Sekret der Fruchtschale vorkommt, geht daraus hervor, daß Flückiger es direkt aus den Hülsen erhielt (vergl. Germann S. 11 f.). In dieselbe Gruppe, aber anscheinend deutlich unterschieden, gehört der Balsam aus den Hülsen des südamerikanischen Myroxylon peruiferum L. f. Der von Germann (S. 32) untersuchte Balsam war dunkelbraun und roch nicht angenehm nach Lohc.

Ein dritter Balsam ist der von Monardes, als aus Südamerika kommend, bezeichnete, den man ebenfalls aus Einschnitten gewinnt. Er stammt vielleicht von Myrocarpus frondosus Allemao. (Vergl. über ihn Flückiger and Hanbury, Pharmacographia S. 184.) Flückiger (Dokumente z. Gesch. d. Pharmazie: Württemberger Taxe von 1741) ist der Ansicht, daß der als Bals. Indicum album früher im Handel gewesene vielleicht mit ihm identisch sei. Endlich kommt noch in Betracht ein ebenfalls schon von Monardes erwähntes Produkt von ölartiger Beschaffenheit aus dem amerikanischen Styrax von Liquidambar styraciflua. Ein solches Produkt aus Guatemala hat Flückiger und Hanbury²⁾ vorgelegen, es wird nach van Itallie³⁾ weiter

¹⁾ Hans Germann, Pharmakognostische Studien über die Früchte von Myroxylon Pereirae. Diss. 1897.

²⁾ Pharmacographia S. 246.

³⁾ L. van Itallie, Ueber den orientalischen und den amerikanischen Styrax. Diss. 1901.

erwähnt von J. C. Sawer in *Odorographia* S. 248. Am ausführlichsten berichtet in der mir vorliegenden Literatur Guibourt¹⁾ darüber. Man gewinnt es aus Einschnitten in die Rinde und gießt ihn von einem opaken Balsam ab, der sich im Gefäß absetzt. Er riecht wie *Styrax* aber angenehmer.

Diese flüchtigen Andeutungen sollten nur den Zweck haben, aus der offenbar nicht geringen Anzahl hellgefärbter, angenehm riechender, öltartiger, z. T. pathologischer Pflanzensekrete aus Mittel- und Südamerika, die man meist als „weißen Perubalsam“ bezeichnet, diejenigen herauszuheben, die einigermaßen kenntlich sind. Ihre Anzahl ist mit den oben angeführten sicher nicht erschöpft, die Literatur führt noch manches auf, was sich im vorstehenden nicht hat unterbringen lassen.

Aus neuester Zeit liegen ferner einige Untersuchungen vor, die für mich von besonderem Interesse waren. Ich habe über sie zunächst zu referieren:

Gehe & Co.²⁾ berichten über einen weißen Perubalsam, der nach ihrer Angabe aus den Früchten gepreßt war, und den sie von der Balsamküste erhalten hatten. Da sie ausdrücklich hervorheben, daß der Balsam nach *Styrax* und Meliloten, also Kumarin, roch, so schien die Abstammung wohl richtig. Die Firma Gehe & Co. hatte die Freundlichkeit, Herrn Professor Hartwich auf seine Bitte ein Muster des Balsams zu senden, welches ich mit dem von mir untersuchten vergleichen konnte und fand, daß beide identisch sind, wie auch aus den weiter hinten mitzuteilenden Konstanten hervorgeht. Ich kann nicht finden, daß der Gehe'sche Balsam nach Meliloten riecht, indessen will ich auf Angaben des Geruches, weil sie zu subjektiver Natur sind, nicht viel Gewicht legen. Die Untersuchung im Gehe'schen Handelsbericht führt eine ganze Reihe der von Germann gefundenen Körper auf, ich hoffe aber in meiner Untersuchung nachweisen zu können, daß beide Balsame (der Gehe'sche und der von Germann) von einander ganz verschieden sind.

Im selben Jahr berichtete K. Dieterich³⁾ über einen weißen Perubalsam, den er von E. H. Worlée & Co. in Hamburg erhalten hatte. Ueber den Geruch wird nichts mitgeteilt. Wo in seiner Arbeit und in der von Gehe dieselben Daten mitgeteilt werden, ist die Uebereinstimmung zwischen beiden Balsamen eine so große, wie aus der weiter hinten gegebenen Zusammenstellung hervorgehen wird, daß ich beide Balsame für identisch halte. K. Dieterich hatte einen Teil seines Balsams an Prof. Thoms in Berlin abgegeben, der gemeinsam mit A. Biltz über die Untersuchung berichtet hat⁴⁾. Beide führen aus ihrem Balsam von den von Germann in dem Auszuge der Fruchtschalen konstatierten Stoffen auf: Myroxocerin, das aber bei Germann bei 75°, bei Thoms und Biltz bei 120–130° (nach Gehe & Co. bei 120°) schmolz und Myroxol, ohne diesen Körper genauer zu charakterisieren.

1) Guibourt, *Histoire des drogues*. 7. Aufl., 1876, II, S. 306.

2) Gehe & Co., Handelsbericht, April 1902, S. 19.

3) Helfenberger *Annalen* von 1901, S. 42.

4) *Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver.* 1904, No. 37, S. 943. Diese Arbeit enthält auch die Resultate der früheren Publikation, *Chem.-Ztg.* 1902, S. 436.

Ich habe die Untersuchung eines weißen Perubalsams im Frühjahr 1904 begonnen. Es standen mir zunächst einige kleine Proben zur Verfügung, die von den Herren Blembel Gebr. und E. H. Worlée & Co. an die pharmakognostische Sammlung gesandt waren. Später gelang es den Herren Blembel Gebr. in zwei Sendungen noch etwa 500 g des Balsams zu beschaffen, wovon der größere Teil aber so spät eintraf, daß ich ihn nur teilweise noch verwerten konnte. Ich möchte nicht verfehlen, den Herren an dieser Stelle für ihre wiederholten Bemühungen im Interesse meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Von den zuletzt besorgten Mustern wurde mit Bestimmtheit angegeben, daß sie aus Honduras stammen, weiteres war über Herkunft und Gewinnung nicht zu ermitteln. Ich glaubte zu Anfang meiner Arbeit einen Balsam unter Händen zu haben, der von dem, welchen die Herren Dieterich und Thoms-Biltz untersuchten, verschieden war, bin aber jetzt am Schlusse derselben der Ueberzeugung, daß beide Balsame identisch sind. Wenn ich trotzdem über meine Arbeit berichte, so hat das seinen Grund darin, daß ich in einigen Punkten zu anderen Resultaten gelangte, als die genannten Herren, und auch über einige Körper berichten kann, die bisher nicht Berücksichtigung gefunden haben. Wie ich ebenfalls vorweg bemerken will, hatte mein Balsam keine Aehnlichkeit mit einem aus den Hülzen der Toluifera Pereirae hergestellten, wie man ihn nach der Arbeit von Germann erwarten muß, weshalb ich Beziehungen zu den von ihm gefundenen Körpern nicht aufsuchte. Daß ich dagegen beständig besonders die Arbeiten der Herren Thoms-Biltz und Dieterich zu berücksichtigen habe, versteht sich von selbst.

Der Balsam war eine trübe sirupdicke Flüssigkeit von gelber Farbe und ausgesprochenem Geruch nach Styrax. Ich lasse die ermittelten Konstanten folgen unter Zufügung der entsprechenden Zahlen von Dieterich und Gehe & Co.:

	Gehe & Co. K. Dieterich. Hellström.		
Spez. Gew.	—	—	1,089
Drehung ¹⁾	+ 8° 30'	—	+ 7° 20'
Refraktion bei 20° ¹⁾	1,59083	—	1,59246
Säurezahl	30,79	26,04—26,50	27,4
Verseifungszahl	175,5	165,7	165,5
Esterzahl	—	136,0	138,0
In Alkohol löslich	89,47%	94,71%	94,1%
Cinnameingehalt (aromatische Ester)	—	73,35%	74,5%
Säurezahl des alkoholischen Auszuges	34,1	29,4—29,8	—

¹⁾ Von mir bei der von Gehe & Co. erhaltenen Probe bestimmt.

Weitere Untersuchung.

1. 200,0 g des Balsams wurden in etwa 500,0 g Alkohol (96%ig) unter Umrühren gegossen, wobei sich eine grauweiße, klebrige Masse abschied. Nach Abgießen der klaren Lösung wurde der Bodensatz wiederholt unter Erwärmen mit Alkohol ausgewaschen. Man konnte ihn dann zu seidengländen Fäden oder Bändern ausziehen; nach dem Erkalten wurde er hart und konnte in ein feines, grauweißes Pulver verwandelt werden. Die Substanz war geruch- und geschmacklos, schmolz bei 130° (unscharf) und löste sich in Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich war sie in Alkohol und Aether. Trotz verschiedener Versuche konnte sie nicht krystallinisch erhalten werden. Durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurde sie gereinigt und bildete dann ein gelblich-weißes Pulver, das bei etwa 200° (unscharf) schmolz.

0,5 g der Substanz wurden in Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise gegeben, die ersten 5 Tropfen wurden entfärbt, die Substanz addierte also Brom. Die Bromverbindung war von gelblich-weißer Farbe und ebenfalls nicht krystallinisch.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,1718 g Substanz lieferte 0,5053 g CO_2 und 0,1030 g H_2O = 80,2% C, 6,6% H.

2. 0,21225 g Substanz lieferte 0,6260 g CO_2 und 0,12625 g H_2O = 80,4% C, 6,56% H.

Die einfachste Formel ist danach $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

Nun wurde eine Probe mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, um zu ermitteln, ob ein Harzester vorhanden war. Es zeigte sich, daß die Substanz verseifbar war. Die Operation wurde dann mit der ganzen Menge wiederholt. Nach ihrer Beendigung, was mehrere Stunden dauerte, wurde die Lösung abfiltriert und die ungelöste körnige Substanz mehrere Male mit Alkohol ausgewaschen. Die alkalisch-alkoholische Lösung und der zum Waschen benutzte Alkohol wurde durch Destillation vom größten Teile des Alkohols befreit, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Da keine Fällung entstand, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein gelbbrauner Rückstand, in dem kleine Ansammlungen von Krystallen nachgewiesen werden konnten. Durch Behandeln mit Petroläther unter Erwärmen konnten die Krystalle, wenn auch noch sehr unrein, isoliert erhalten werden. Ihre geringe Menge machte weitere Versuche zur Reinigung unmöglich. Da die deutlich saure Reaktion der Substanz darauf hin-

deutete, daß eine Säure vorlag, versuchte ich zu konstatieren, ob Benzoësäure oder Zimmtsäure vorlag. Die, wie gesagt, recht unreine Substanz schmolz bei 127° , was mehr auf Zimmtsäure als auf Benzoësäure deutete. Es wurde dann ein Versuch gemacht, den Aethylester herzustellen, um event. an dem sehr charakteristischen Geruch den Benzoësäureäthylester zu erkennen. Einige Krystalle wurden in Alkohol gelöst, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und wenig erwärmt, es entstand ein angenehm aromatischer Geruch, aber nicht ein solcher nach Benzoësäureäthylester. Einige Krystalle wurden nun auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat übergossen. Die Mischung roch deutlich nach Benzaldehyd. Die Säure ist also Zimmtsäure.

Die in alkoholischer Kalilauge unlösliche, schwach gelbliche Substanz wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um noch vorhandenes Alkali zu entfernen. Dann wurde mit Wasser so lange abgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagierte. Auf Ton ausgebreitet und getrocknet, bildete der Körper ein fast weißes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Er schmolz bei $310\text{--}315^{\circ}$ unscharf.

Er addierte nicht mehr Brom, ein neuer Beweis, daß es Zimmtsäure war, an welche der Körper gebunden war. Auf Platinblech verbrannt, hinterließ er keinen Rückstand. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich beim Erwärmen mit gelbgrünbrauner Farbe. Er zeigte sich sehr resistent gegen die verschiedensten Reagentien, doch wurde er in der Kalischmelze gespalten in 1. ein braunes, in Aether lösliches Harz, das die Liebermann'sche Phenolreaktion mit schwach violetter Farbe gab, aber mit Millon's Reagens und Ferrichlorid nicht reagierte, und 2. Benzoësäure identifiziert durch den Schmp. $121,4^{\circ}$ und durch den dargestellten Benzoësäureäthylester.

Es wurde ein Acetylierungsversuch gemacht: 0,5 g der Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid und geglühtem Natriumacetat am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten schied sich eine klebrige Masse aus, ähnlich der ursprünglich beim Lösen in Alkohol aus dem Balsam erhaltenen Substanz. Abfiltriert und gewaschen ließ sich die Masse in ein feines Pulver verwandeln, welches sehr stark nach Essigsäure roch. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 200° . Zur Reinigung wurde der Körper dann in Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Auf Ton getrocknet roch er nicht mehr nach Essigsäure, der Schmelzpunkt war auf 310° gestiegen, also den des ursprünglich verwendeten Körpers. Als Acetylverbindung mußte er sehr zersetzlich gewesen sein, es ist wahrscheinlicher, daß dem Körper Spuren von Essigsäure anhafteten, die beim Lösen in Chloroform sich wieder

trennten. Wegen seiner großen Indifferenz und seines übrigen Verhaltens wegen halte ich diesen Körper für ein Resen (Honduresen)¹⁾. Er enthielt keinen Stickstoff. Es wurden einige Elementaranalysen gemacht, sowohl mit dem verseiften und gereinigten Körper, wie mit dem anscheinenden Acetylierungsprodukt. Die erhaltenen Zahlen waren dieselben:

Gefunden	Berechnet
(Mittel aus 4 Analysen):	für die Formel $C_{64}H_{64}O_{10}$ (oder $\frac{1}{2}$ derselben):
C = 76,6	76,4 %
H = 6,4	6,4 „

Germann erhielt beim Extrahieren der Fruchtschalen von *Toluifera Pereirae* mit heißem Alkohol einen beim Erkalten sich auscheidenden Körper von wachsartiger Beschaffenheit, den er *Myroxocerin* nannte. Er schmilzt bei 75° und hat nach der von Germann ermittelten Formel $C_{12}H_{20}O$ die prozentische Zusammensetzung C 79,94% und H 11,25%.

Thoms und Biltz haben beim Behandeln ihres Balsams mit Alkohol einen Körper erhalten, den sie für das Germann'sche *Myroxocerin* halten, obwohl der von ihnen gefundene Schmelzpunkt von $120-130^{\circ}$ von dem des Germann'schen Körpers weit abweicht. Ich denke, daß der von Thoms und Biltz gefundene Körper mit dem soeben beschriebenen und nicht mit Germanns *Myroxocerin* identisch ist. Ich habe schon oben gesagt, daß mein Körper unrein bei 130° schmolz. Gehe & Co. geben für denselben Körper 120° an.

2. Auflösen in Aether und Ausschütteln mit 5%iger Sodalösung.

Von der klaren, gelbbraunen, alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestilliert, der klare Balsam in der dreifachen Menge Aether gelöst und mit 5%iger Sodalösung gut durchgeschüttelt. Bei längerem Schütteln schied sich, hauptsächlich in der wässerigen Schicht, ein Körper in leichten Flocken aus. Auf dem Filter gesammelt, bildete er eine gelbgrüne, klebrige Masse, die sich in Alkohol leicht löste und daraus in Nadeln krystallisierte. Die alkoholische Lösung reagierte alkalisch, auf Platinblech hinterließ der Körper eine weiße alkalische Asche. Der Körper wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er verbrannte nun auf dem Platinblech ohne Rückstand und reagierte

¹⁾ Es ist ja zweifellos vorzuziehen, diese Körper nach dem Namen der Droge oder Stammpflanze zu bezeichnen. Da hier aber beide unbekannt sind, muß ich mich an das einzig bekannte, das Ursprungsland, halten.

nicht mehr alkalisch. Trotz verschiedener angewendeter Lösungsmittel konnte der Körper nicht wieder krystallinisch erhalten werden, er schmolz bei 286° und löste sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, und schwer in Petroläther. Aus der ätherischen und alkoholischen Lösung fällt er in mikroskopisch kleinen Krystallnadeln beim Zufügen von Kali- oder Natronlauge oder Sodalösung. Diese Nadeln reagieren alkalisch. In 1%iger Kalilauge löst sich der Körper kaum auf, in solcher von stärkerer und schwächerer Konzentration ist die Löslichkeit nicht größer. Das Wenige, was sich in 1%iger Lauge gelöst hat, fällt bei Zufügung konzentrierter Lauge wieder aus. Wegen der geringen erhaltenen Menge konnte ich Versuche, den Körper zu acetylieren oder zu benzoyleieren, nicht machen, sondern beschränkte mich darauf, mit ihm einige Cholesterinreaktionen zu machen in der Meinung, der Körper möchte ein Resinol sein, die bekanntlich derartige Reaktionen geben. Für die Salkowski-Hesse'sche Reaktion wurden einige Milligramme Substanz in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, das Chloroform färbte sich schwach himbeerrot, die Schwefelsäure wurde braunrot. Die Liebermann'sche Reaktion wurde noch deutlicher erhalten, es wurden dazu einige Milligramme Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung unter Abkühlung 1–2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Es entstand sofort eine lebhafte Färbung von Purpurrot zu Lila, Violett, Dunkelblau, und schließlich tief Grün. Ein zweiter Versuch wurde so angestellt, daß die Lösung mit der Schwefelsäure geschichtet wurde, es entstand zwischen beiden Flüssigkeiten eine Schicht, deren Färbung die soeben genannten Phasen durchlief. Die Essigsäureschicht wurde schließlich grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe, die Lösung liefert ein nicht scharfes Absorptionsband λ 507–555 und anschließend Endabsorption.

Nach allen diesen Eigenschaften spreche ich den Körper als ein Resinol (Honduresinol) an, welches frei im Balsam vorkommt, da ich nicht annehmen kann, daß schon eine Verseifung mit Natriumkarbonat eingetreten ist.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,127 g Substanz lieferten 0,3608 g CO_2 und 0,1191 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 77,4% und H = 10,4%.
2. 0,1335 g Substanz lieferten 0,3752 g CO_2 und 0,125 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 76,64% und H = 10,5%.
3. 0,2105 g Substanz lieferten 0,5916 g CO_2 und 0,2062 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 76,65% und H = 10,87%.

Vergleicht man diese, aus den Analysen erhaltenen Zahlen mit denen von Tschirch für die von ihm charakterisierten Resinole, so

zeigt sich eine volle Uebereinstimmung zwischen dem Benzoresinol, Storesinol und Styresinol einerseits ($C = 76,8\%$, $H = 10,4\%$) und meinem Körper. Die Formel ist dieselbe, nämlich $C_{16}H_{26}O_2$. Auch sonst verhalten sich die Körper ganz ähnlich; die drei Resinole geben ebenfalls die Cholesterinreaktion und speziell das Styresinol zeigt in dieser Beziehung fast völlige Identität. Ein Unterschied zeigt sich hauptsächlich im Löslichkeitsverhältnis in 1%iger Lauge, in der mein Resinol fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt 286° nähert sich dem des Benzoresinols, nämlich 274° .

In der Germann'schen Arbeit findet sich kein Körper, der sich mit dem von mir dargestellten identifizieren läßt, dagegen haben Thoms und Biltz wahrscheinlich das Natriumsalz desselben beim Ausschütteln mit Sodalösung erhalten, welches, wie ich schon oben bemerkte, in feinen Nadeln krystallisiert. Den Schmelzpunkt geben sie zu 274° an. Bei der Elementaranalyse (wahrscheinlich des Natriumsalzes) erhielten sie $C = 63,9\%$ und $H = 10,0\%$.

Die Sodalösung, die von dem ungelöst gebliebenen Resinol abfiltriert war und die die freie Säure aufgenommen haben mußte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein flockiger, weißer Niederschlag ausfiel. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag, bis auf wenig obenaufschwimmendes braunes Harz, sich wieder löste. Dieses Harz blieb seiner geringen Menge wegen außer Betracht. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, im Filtrat schieden sich beim Erkalten massenhaft weiße Kryställchen aus, welche auf einem Filter gesammelt und durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Sie schmolzen bei 133° . Beim Mischen mit Zimmtsäure hält sich die Temperatur konstant. Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat entwickelte sich Geruch nach Benzaldehyd. Da durch die genannten Merkmale nachgewiesen war, daß Zimmtsäure vorlag, wurde von einer Elementaranalyse Abstand genommen.

3. Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 1%iger Kalilauge.

Die ätherische Lösung des Balsams, die von der Sodalösung getrennt war, wurde nun im Scheidetrichter mit 1%iger Kalilauge wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dabei erheblich entfärbt, die Lauge nahm eine dunkelbraune Farbe an und wurde etwas trübe. Nach Trennung beider wurde die ätherische Lösung beiseite gestellt und die wässrige, alkalische Lösung weiter untersucht. Es wurde ihr eine konzentrierte Natronlauge (1 + 2) in kleinen Portionen zugegeben. Es schied sich ein gelbweißer Niederschlag ab, der durch Filtration abgesondert und auf dem Filter mit konzentrierter

Lauge gewaschen wurde. Durch Lösen in 1%iger Lauge, Ausfällen mit konzentrierter Lauge, sowie darauf folgend Lösen in Alkohol und ebenfalls Fällen mit konzentrierter Lauge wurde der Körper gereinigt und endlich aus Alkohol in feinen nadelförmigen Krystallen erhalten, die alkalisch reagierten und offenbar das Kalisalz eines Resinols waren. Dieses wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, auf dem Filter gesammelt, gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Körper bildete so ein rein weißes amorphes Pulver, das ohne Hinterlassung einer Asche verbrannte und bei $156-161^{\circ}$ schmolz. Es löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol, nicht dagegen in Petroläther. Alle Versuche, den Körper selbst krystallinisch zu erhalten, mißlangen. Dagegen konnte das Kaliumsalz beim Fällen der ätherischen Lösung mit Kalilauge wieder krystallinisch erhalten werden.

Versuche, den Körper zu acetylieren oder zu benzoyleieren, hatten kein Resultat. Die Cholesterinreaktionen gaben ein positives Resultat. Bei der Liebermann'schen Reaktion färbte sich das Chloroform schwach rötlich, die Schwefelsäure braunrot, bei der von Salkowski-Hesse ging der Farbenwechsel von tief Rot durch Lila in Dunkelgrün über. Die letztgenannte Reaktion mit Unterschichtung der Schwefelsäure ausgeführt gab die Farben noch deutlicher. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe. Die Lösung liefert ein Absorptionsband bei λ 537—557.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

1. 0,2018 g Substanz lieferten 0,5715 g CO_2 und 0,1895 g H_2O .

Daraus berechnen sich C = 77,2% und H = 10,4%.

2. 0,1818 g Substanz lieferten 0,5096 g CO_2 und 0,1685 g H_2O .

Daraus berechnen sich C = 76,5% und H = 10,3%.

Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ verlangt C = 76,8% und H = 10,4%.

Dieses zweite Resinol scheint mit dem Styresinol völlig identisch zu sein. Einen ihm entsprechenden Körper haben weder Germann noch Thoms-Biltz isoliert.

In der dunkelbraunen äther-alkalischen Flüssigkeit, die durch Filtration von dem zweiten Resinol abgetrennt war, hatte sich nach einigen Tagen ein weißer Bodensatz gebildet. Dieser wurde von der Flüssigkeit getrennt, er bestand aus Resten des zweiten Resinols. Nun wurde die klare Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand. Beim Erwärmen löste sich ein Teil, während an der Oberfläche ein braunes, weiches Harz schwamm. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert und aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten reichlich weiße Krystalle ab, welche durch den Schmelzpunkt (133°) und die Bildung von Benzaldehyd bei Einwirkung

von Kaliumpermanganat als Zimmtsäure charakterisiert wurden. Das auf dem Filter zurückgebliebene braune Harz wurde mit 15%iger Natronlauge behandelt. Es löste sich zum größten Teile, nur wenig Harz von hellerer Farbe blieb zurück, welches sich in 1%ige Lauge löste und mit dem zweiten Resinol identisch war. Die andere alkalische Harzlösung wurde zwei Tage gekocht, um das Harz zu verseifen und wurde, nachdem es beim Ausfällen einer Probe mit Schwefelsäure und von der dabei ausgeschiedenen Zimmtsäure sorgfältig gereinigt, keinen Benzaldehydgeruch mit Kaliumpermanganat mehr gab, mit dem genannten Reagens ausgefällt, heiß filtriert und der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit heißem Wasser gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Bei dieser Operation wurde wieder viel Zimmtsäure erhalten. In Aether löste sich nur sehr wenig des getrockneten Körpers. Um diesen ätherlöslichen Anteil zu beseitigen, wurde die ganze Menge mit Aether im Soxhlet erschöpft. Der in Aether lösliche Anteil bestand noch aus dem zweiten Resinol, der in Aether unlösliche Harzalkohol wurde in Lange gelöst, wieder ausgefällt und getrocknet. Er bildete ein braunes, geruchloses Pulver. Auf Platinblech verbrannt, hinterließ es keinen Rückstand. Er löste sich in Aceton, Essigäther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, nicht dagegen in Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol. Bei 300° sinterte der Körper zusammen, bei etwa 315° dehnte er sich aus, ohne zu schmelzen. Die Lösung in Alkohol gab mit Eisenchlorid einen grünbraunen, mit Bleiacetat einen schmutzig gelben, mit Kaliumbichromat einen schwach rotgelben Niederschlag. Von einer Leimlösung wurde der Körper gefällt. In Substanz mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, schwärzte er sich. Aus einer alkoholischen Lösung wird er durch Kalilauge mit brauner Farbe gefällt. Mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, liefert er Pikrinsäure. Er läßt sich acetylieren, das Acetylderivat ist ein hellgelbes Pulver, das bei 215° schmilzt, aber ebensowenig wie der Harzalkohol selbst krystallinisch erhalten werden konnte. Seinen Eigenschaften nach charakterisiert er sich als Resinotannol (Honduresinotannol).

Einige Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

1. 0,254 g Substanz lieferten 0,64825 g CO₂ und 0,15125 g H₂O.
Daraus berechnen sich C = 69,69%, H = 6,6%.
2. 0,21375 g Substanz lieferten 0,5494 g CO₂ und 0,1288 g H₂O.
Daraus berechnen sich C = 70,1%, H = 6,7%.
3. 0,14745 g Substanz lieferten 0,3775 g CO₂ und 0,0895 g H₂O.
Daraus berechnen sich C = 70,0%, H = 6,74%.
4. 0,16105 g Substanz lieferten 0,41525 g CO₂ und 0,09725 g H₂O.
Daraus berechnen sich C = 70,32% und H = 6,7%.

Nach dem Mittelwert dieser Analysen berechnet sich die Formel: $C_{40}H_{45}O_{10}$. Danach ist der Körper nicht völlig identisch mit einem der bisher von Tschirch und seinen Schülern beschriebenen Resinotannole. Am nächsten kommt ihm Siaresinotannol ($C = 70,01\%$, $H = 6,91\%$) und Dracoresinotannol ($C = 70,28\%$, $H = 6,73\%$). Dagegen scheint es nach der prozentischen Zusammensetzung völlig identisch zu sein mit dem Pinoresinotannol ($C = 70,20\%$, $H = 6,64\%$). Vom Siaresinotannol, zu dem man, da auch dieses in einem pathologischen Pflanzensekret vorkommt, am ersten eine Verwandtschaft vermuten sollte, unterscheidet es sich durch die Farbe des Niederschlages der alkoholischen Lösung mit Kalilauge, welche bei Siaresinotannol hell, bei meinem Resinotannol dagegen braun ist.

An dieser Stelle der Analyse, Behandeln der Lösung mit 1% iger Kalilauge, hat Germann zwei Körper: Myroxofluorin $C_{42}H_{44}O_{10}$ und Myroxol $C_{48}H_{68}O_{10}$ erhalten. Beide Körper sind mit dem im vorstehenden beschriebenen zweiten Resinol und dem Resinotannol nicht identisch.

Thoms und Biltz halten den von ihnen aus der alkalischen Lösung durch Fällen mit Lauge erhaltenen harzigen Körper für identisch mit Germann's Myroxol. Sie führen nur an, daß der Körper bei etwa 100° erweicht und braun gefärbt ist. Wahrscheinlich sind hierbei das Resinol und das Resinotannol zusammen erhalten worden und noch als Ester gebunden. Daß die Körper in dieser Form ein in kochendem Wasser weich werdendes braunes Harz bilden, habe ich schon oben angeführt.

4. Ausschütteln der ätherischen-Lösung mit Natriumbisulfit zur Ermittlung von Aldehyden und Ketonen.

Die klare, hellgelbe, ätherische Lösung, aus der jetzt die Harzbestandteile entfernt waren, wurde mit Natriumbisulfit gut durchgeschüttelt. Krystalle konnten hierbei nicht beobachtet werden. Die Sulfitlösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Der getrocknete Aether hinterließ keinen Rückstand, speziell konnte mit Phloroglucin und Salzsäure keine Vanillinreaktion erhalten werden, auf das ich besonders fahndete. Auch Thoms-Biltz haben Vanillin nicht gefunden¹⁾.

¹⁾ Wenn auch im obigen Gange der Untersuchung kein Aldehyd oder Keton gefunden wurde, so gibt doch der ganze unveränderte Balsam deutliche Reaktionen mit Phloroglucin + Salzsäure und fuchsinschwefliger Säure.

5. Destillation unter Einleiten von Wasserdampf, um flüchtige Kohlenwasserstoffe und andere leicht flüchtige Körper zu isolieren.

Von der ätherischen Lösung, die mit Natriumbisulfit behandelt war, wurde der Aether abdestilliert. Der ölige, stark aromatische Rückstand wurde unter Einleiten von Wasserdampf drei Tage lang destilliert. Hierbei ging zuerst ein wohlriechendes farbloses Oel über und später ein zweiter Körper, der sich in weißen Flocken in der Vorlage sammelte. Beide Körper wurden getrennt aufgefangen. Das erste Destillat wurde ausgeäthert, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Zurück blieb ein schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel, welches der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Hierbei war keine konstante Siedetemperatur zu erhalten und daher anzunehmen, daß das Oel ein Gemisch war. Inzwischen hatte ich die im Kolben bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Flüssigkeit verseift und weiter untersucht und dabei die Anwesenheit zweier aromatischer Alkohole konstatiert. Ich nehme also an, daß das Oel, wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, gemischt war mit einem der Alkohole. Um diesen zu beseitigen, suchte ich ein höher siedendes Derivat des Alkohols darzustellen, nämlich den Benzoësäureester, die gesamte Menge Oel wurde nach dem Verfahren von Schotten-Baumann benzoyliert, das Produkt mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Das erhaltene Oel wurde im Vakuum destilliert. Das Resultat war folgendes:

1. Fraktion bei 116–120° und 10 mm Druck.
2. " " 121–124° " 10 " "
3. " " 124–134° " 10 " "
4. " " 204° " 10 " "

Fraktion 1–3 waren im Siedepunkt so verschieden, daß anzunehmen war, daß sie auch jetzt noch keinen einheitlichen Körper darstellten, was die Analyse bestätigte:

Fraktion 2	gab C = 82,00%	und H = 10,10%
" 3 "	C = 85,80, " "	H = 11,40, "
	C = 85,86, " "	H = 11,38, "

Fraktion 4 wurde nicht analysiert, weil sie im Siedepunkt fast ganz identisch war mit dem später erhaltenen Benzoësäureester des Phenylpropylalkohols.

Fraktion 3 wurde nun unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es ging bei 253–254° fast alles konstant über. Eine Analyse ergab C = 85,6% und H = 11,75%. Da hiernach noch immer kleine Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers dem Kohlenwasserstoff beigemischt

waren, destillierte ich den Körper über metallisches Natrium. Es ging alles konstant bei 261—262° über als farbloses, aromatisch riechendes Oel. Im Kolben hinterblieb ein mißfarbiger Rückstand. Das Oel wurde analysiert:

1. 0,152 g Substanz lieferten 0,49025 g CO₂ und 0,162 g H₂O.

Daraus berechnen sich C = 87,96 % und H = 12,2 %.

2. 0,16575 g Substanz lieferten 0,53475 g CO₂ und 0,18525 g H₂O.

Daraus berechnen sich C = 87,93 % und H = 12,4 %.

Berechnet für die Formel C₁₀H₁₆: C = 88,23 %, H = 11,8 %.

Um die Anzahl der Doppelbindungen zu bestimmen, wurden 0,5 g des Oeles in Essigsäure gelöst und $\frac{1}{10}$ N.-Bromlösung in Eisessig aus der Bürette tropfenweise zufließen gelassen. Sehr charakteristisch war die schöne Farbenreaktion, welche hierbei stattfand. Nach den ersten 10—20 Tropfen färbte sich die Flüssigkeit schwach violett, welche Farbe allmählich dunkler wurde, und bei weiterem Zufießen der Bromlösung in Blau und Dunkelblau überging, dann allmählich abnahm und dunkelgrün, hellgrün, gelbgrün wurde, endlich gelbrot, womit die Reaktion beendet war. Dieser Endpunkt war schwer scharf zu bestimmen. Die in Arbeit genommene Menge Oel verbrauchte ungefähr 79,5 ccm Bromlösung = 0,636 g Brom. Nach der Gleichung:

$$0,5 : 0,636 = 136 : x$$

ergibt sich 173 als molekulare Addition von Brom, also zwei Atome. Das Terpen hat infolgedessen nur eine Doppelbindung im Kern. Das Bromderivat ist ein trübes, halbflüssiges Oel von stark aromatischem Geruch. Aus Mangel an Material konnte ich den Kohlenwasserstoff nicht weiter charakterisieren. Wahrscheinlich ist es ein echtes Terpen, worauf die ermittelte einzige Doppelbindung schließen läßt, obschon der sehr hohe Siedepunkt dagegen spricht.

Die bei der Wasserdampfdestillation in die zweite Vorlage in Flocken übergegangene Substanz wurde ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand, ein dunkelbraunes, dickflüssiges Oel, wurde verseift und dabei in Zimmtsäure und Phenylpropylalkohol gespalten. Der Ester war also in geringer Menge mit den Wasserdämpfen übergegangen. Ich habe mich mit ihm im nächsten Abschnitt zu beschäftigen.

5. Verseifung des Rückstandes unter Durchleitung von Wasserdampf.

Als bei der Destillation mit Wasserdampf kein flüchtiges Oel mehr überging, wurde der flüssige Kolbeninhalt mit konzentrierter Natronlauge versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf verseift. Bei Eingießen der Lauge war ein Niederschlag entstanden, der sich durch den Wasserdampf wieder löste. Es ging zwei Tage lang massenhaft ein wohlriechendes Oel über. Das Destillat wurde ausgeäthert

der Aether getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches im Vakuum destilliert wurde. Bei 140—146° unter 18 mm Druck ging fast alles über, getrennt in drei Fraktionen. Beim Stehen über Nacht war die letzte Fraktion und der im Kolben verbliebene Rest krystallinisch geworden. Da die Krystalle einen so niedrigen Schmelzpunkt hatten, daß sie schon bei Berührung mit den Händen flüssig wurden, wurden sie in der Kälte auf Ton getrocknet. Weil bei den weiteren fraktionierten Destillationen die letztere Fraktion stets krystallinisch wurde, wurde die Flüssigkeit wieder destilliert und diese Operation so lange (12 mal) wiederholt, bis keine Krystalle mehr erhalten wurden. Die auf Ton getrockneten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert, der Ton ausgeäthert und das so gewonnene Oel mit der letzten Fraktion des ersten Oeles gemischt und wieder destilliert.

Die so gewonnene weiße, aromatisch riechende, krystallinische Substanz schmilzt bei 33°. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Benzaldehyd erhalten.

Elementaranalyse:

0,18575 g Substanz lieferten 0,547 g CO₂ und 0,128 g H₂O.

Daraus berechnen sich C = 80,32%, H = 7,6%.

Berechnet für die Formel C₉H₁₀O: C = 80,6%, H = 7,46%.

Die Substanz war damit als Zimmtalkohol nachgewiesen. Die Bromverbindung wurde dargestellt durch Eingießen von mit Chloroform verdünntem Brom in eine Chloroformlösung des Alkohols. Das aus Aether umkrystallisierte Bromderivat zeigte den Schmelzpunkt 74°.

Das Oel, von dem kein Zimmtalkohol mehr zu erhalten war, hatte einen wenig konstanten Siedepunkt, es enthielt offenbar noch Zimmtalkohol in Lösung. Um diesen zu beseitigen, wurde versucht, ein höher siedendes Derivat des Alkohols darzustellen und zu diesem Zwecke nach Schotten-Baumann benzoyliert. Der erhaltene Benzoesäureester des Alkohols wurde im Dampfstrom destilliert, ausgeäthert und nach Trocknen des Aethers, Abdestillieren desselben im Vakuum destilliert. Es ging bei 114—115° und 9 mm Druck ein kleiner Teil über, dann sank das Thermometer, und die Destillation mußte im Sandbade fortgeführt werden. Es ging nun bei 201,5—202,5° und 10 mm Druck fast alles über.

Die zwei Fraktionen wurden analysiert.

A. Die bei 114—115° siedende Fraktion gab folgende Zahlen:

1. 0,180 g Substanz lieferten 0,5207 g CO₂ und 0,1342 g H₂O.

Daraus berechnen sich C = 78,9% und H = 8,3%.

2. 0,2285 g Substanz lieferten 0,6622 g CO₂ und 0,182 g H₂O.

Daraus berechnen sich C = 79,0% und H = 8,7%.

Berechnet für die Formel C₉H₁₂O: C = 79,4%, H = 8,8%.

B. Die bei 201,5—202,5° siedende Fraktion gab folgende Zahlen:

1. 0,131 g Substanz lieferten 0,3820 g CO_2 und 0,0821 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 79,5%, H = 6,90%.
 2. 0,179 g Substanz lieferten 0,522 g CO_2 und 0,109 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 79,4%, H = 6,76%.
 3. 0,17355 g Substanz lieferten 0,50925 g CO_2 und 0,10525 g H_2O .
Daraus berechnen sich C = 80,0% und H = 6,74%.
- Berechnet für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C = 80,0%, H = 6,67%.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß beim Benzoylieren nicht alles Oel in Benzoësäureester übergeführt war, sondern daß ein Teil nicht in Reaktion getreten war und weiter, daß der mit Zimmtalkohol gemischte Alkohol Phenylpropylalkohol war. Der Kolbenrückstand war wahrscheinlich hauptsächlich der höher siedende Benzoësäureester des Zimmtalkohols.

Dieses durch die Analysen erhaltene Resultat wurde weiter in folgender Weise bestätigt: das bei 201,5—202,5° siedende Oel wurde verseift; die abgespaltene Säure als Benzoësäure charakterisiert, das Oel wieder nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert und analysiert:

0,1896 g Substanz lieferten 0,5491 g CO_2 und 0,1495 g H_2O .

Daraus berechnen sich C = 79,1% und H = 8,78%.

Berechnet für Phenylpropylalkohol $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$: C = 79,4%, H = 8,8%.

1,0 g des durch Verseifung erhaltenen Oeles wurde mit Cr_2O_3 in Essigsäurelösung oxydiert und lieferte ein krystallinisches Produkt, das aus Wasser umkrystallisiert feine nadelförmige farblose Krystalle vom Schmp. 47° lieferte, Hydrozimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, womit die aus dem Ergebnis der Analyse begründete Annahme des Phenylpropylalkohols bestätigt war.

Thoms und Biltz haben den von Harzbestandteilen befreiten, flüssigen und öligen Rückstand sofort verseift und dadurch die leicht flüchtigen Körper gemischt erhalten. Sie haben in ihrem Balsam ebenfalls Zimmtalkohol gefunden und den Phenylpropylalkohol indirekt ermittelt, ferner haben sie noch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs vermutet, den ich oben besprochen habe. Aus dem nach beendiger Verseifung und Destillation mit Wasserdampf im Kolben verbleibenden Inhalt wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure reichlich Zimmtsäure erhalten und daneben noch eine kleine Menge Resinol II, welches wahrscheinlich als Zimmtsäureester vorhanden gewesen war.

Ich habe in dem von mir untersuchten Balsam die folgenden Körper nachgewiesen:

Honduresen $C_{64}H_{64}O_{10}$,
 Honduresinol $C_{16}H_{26}O_2$,
 Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$,
 Honduresinotannol $C_{40}H_{45}O_{10}$.
 Kohlenwasserstoff (Terpen) $C_{10}H_{16}$,
 Zimmtalkohol $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$,
 Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$,
 Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$.

Die von den Herren Thoms und Biltz in dem von ihnen untersuchten Balsam gefundenen Bestandteile habe ich oben überall angeführt.

Es entsteht nun die Frage, ob sich Vermutungen aussprechen lassen über die Abstammung des Balsams. Ich kann darüber folgendes sagen:

1. Der Balsam stammt nicht von den Früchten der *Toluifera Pereirae*, es läßt mit dem von Germann untersuchten Auszug dieser Früchte keine nähere Verwandtschaft erkennen.

2. Er ist nicht identisch mit dem von Stenhouse untersuchten Balsam, da er kein *Myroxocarpin* enthält.

3. Er kann auch nicht aus Einschnitten in den Stamm der *Toluifera Pereirae* gewonnen werden aus folgender Erwägung: Ich habe schon im Eingang meiner Arbeit darauf hingewiesen, daß *Toluifera Pereirae*, die den Perubalsam liefert und *Toluifera Balsamum*, die den Tolubalsam liefert, botanisch mindestens sehr nahe verwandt sind. Das kommt auch in den Bestandteilen der Balsame zum Ausdruck:

Perubalsam:	Tolubalsam:
Vanillin	Vanillin
Benzylalkohol	Benzylalkohol
Peruviol	—
Peruresinotannol $C_{18}H_{20}O_5$	Toluresinotannol $C_{17}H_{18}O_5$
Zimmtsäure	Zimmtsäure
Benzoësäure	Benzoësäure.

(Vielleicht weist eine neue Untersuchung das Peruviol auch noch im Tolubalsam nach.)

Wenn nun mein Balsam derselben Abstammung wäre wie der Perubalsam, so müßte er diesem in der Zusammensetzung mindestens so nahe verwandt sein, wie der Tolubalsam. Von Stoffen, die in den beiden genannten fehlen, nenne ich nur das Resen, die Resinole und den Kohlenwasserstoff, sie sind Repräsentanten ganzer Körperklassen.

4. Ist zu erwägen, ob der Balsam in einem Zusammenhang mit dem amerikanischen *Styrax* steht, wobei ich auch auf die im Anfang gegebenen Andeutungen verweise. Ich will gestehen, daß der ganz an *Styrax* erinnernde Geruch mich anfangs zu einer solchen Annahme verleitete, und daß ich auch längere Zeit im Verlaufe meiner Arbeit daran festgehalten habe. Jetzt, wo sie beendet ist, sehe ich, daß sie irrig war. Wir kennen nach der Untersuchung von van Itallie aus dem amerikanischen *Styrax* folgende Stoffe:

Vanillin,
Zimmtsäure,
Phenylpropylalkohol,
Storesinol,
Styrol.

Von diesen fehlen in meinem Balsam Vanillin und Styrol, dafür enthält er von Stoffen, die dem *Styrax* fehlen: Honduresen, Honduresinol, Honduresinotannol, Zimmtalkohol und den Kohlenwasserstoff. Diese Unterschiede sind so groß, daß man an eine nähere Verwandtschaft nicht denken kann, auch nicht daran, daß der Balsam ein flüssiger Anteil des *Styrax* ist. Bezüglich des Kohlenwasserstoffes möchte ich freilich auf einen Punkt hinweisen. Tschirch (Harze und Harzbehälter S. 203) macht darauf aufmerksam, daß van Itallie den Zimmtsäurephenylpropylester als sehr angenehm riechende Flüssigkeit erhalten habe, während er nach Müllers Angaben fast geruchlos sei. Der aus meinem Balsam erhaltene Ester war ebenfalls geruchlos. Es scheint mir möglich, daß der von van Itallie dargestellte noch einen Kohlenwasserstoff enthalten hat.

Daß dieser weiße Perubalsam, wenn es gelingen sollte, ihn regelmäßig und in größeren Mengen zu erhalten, sich für eine pharmazeutische Verwendung nach Art anderer, ähnlicher Stoffe wohl eignen würde, ist zweifellos. Seiner hellen Farbe wegen kann er sogar von dem dunklen Perubalsam einen gewissen Vorrang beanspruchen, steht ihm aber freilich in der Lieblichkeit des Geruches nach. Wegen seiner Verwertbarkeit verweise ich auf den hohen Gehalt an Zimmtsäure, der über 25% beträgt, und wovon das meiste als Ester, also in besonders günstiger Form zugegen ist.