

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

98. Ueber Kautschuk- und Guttaperchaharze.

Von G. H. Hillen.

(Eingegangen den 17. XII. 1912.)

1. Ueber das Harz des Pontianak-Kautschuks.

Der Pontianak-Kautschuk kommt auch unter der Bezeichnung „Besk“ und „dead Borneo“ in den Handel, jedoch versteht man unter „dead Borneo“ mehr die Gattung im allgemeinen und rechnet dazu auch Sorten, die aus Sarawak, Sambas, Banjer und Palembang kommen. Letztere Marken repräsentieren eine bessere Sorte als Pontianak, Sarawak und Sambas eine geringere. Der Handelsname für allen „dead Borneo“ ist Jelutong.

Die Stammpflanze des Pontianak-Kautschuks ist *Dyera costulata* Hook.

Das Harz dieses Rohkautschuks, also der in Aceton lösliche Anteil des Rohproduktes, ist bereits von anderen Autoren untersucht worden, so unter anderen von Sack und Tollens¹⁾, die daraus Alstol, Alstonin, Isoalstonin und einen kautschukähnlichen Körper isolierten. Maurenbrecher²⁾, der die Arbeiten fortsetzen sollte, hat keinen krystallinen Körper erhalten und nur Ameisensäure und Essigsäure nachweisen können. N. H. Cohen³⁾ fand Lupeol, α - und β -Amyrin neben Essigsäure, konnte aber Alstonin und Isoalstonin nicht nachweisen. A. Dubosc⁴⁾ hat aus Jelutong α - und β -Harz isoliert. — Das alles veranlaßte uns, aufs neue die Untersuchung aufzunehmen und ist es uns gelungen, Klarheit über die Zusammensetzung dieses Harzes zu schaffen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, Heft 15.

²⁾ Dissertation, Göttingen 1906.

³⁾ Dissertation, Utrecht 1906.

⁴⁾ A. Dubosc, Le Caoutchouc et la Guttapercha 1911, Bd. VIII, S. 5754.

Das mir gütigst von Herrn Professor Dr. Tschirch überlassene Material war dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern von Herrn Dr. Zieser aus Hamburg zugesandt worden.

Ueber die Gewinnung und Beschaffenheit dieses Harzes schreibt Herr Dr. Zieser: „Die frische Ware (Pontianak-Kautschuk) enthält mindestens 65% Wasser und höchstens 8 bis 9% Kautschuk, das übrige ist Harz. Das Harz nun, wie es Ihnen vorliegt, ist in siedendem Alkohol von 95% vollständig löslich. Es ist seinerzeit mit Aceton (mit geringem Benzolzusatz) in Lösung gebracht, hat sich nach dem Erkalten abgeschieden und ist dann abgepreßt worden. Bei unserer Fabrikation wird das Ihnen vorliegende Harz noch geschmolzen, um die letzten Lösungsanteile zu vertreiben.“

Das Harz findet in der Technik zur Papier- und Lackfabrikation, auch für Isolierzwecke und zu Feueranzündern Verwendung.

Das mir vorliegende Material war ein krystallinisches Pulver von gelblich-weißer Farbe und zeigte unter dem Mikroskop Sphärite neben feinen und derben Nadeln. Mit diesem Material wurden nun zunächst Trennungsversuche gemacht mit etwa 58 verschiedenen Lösungsmitteln in der Kälte und in der Wärme. Dabei stellte sich heraus, daß auf diesem Wege keine exakte Trennung zu erreichen war; bei fast allen organischen Lösungsmitteln, die zur Anwendung gelangten, gingen Sphärite mit einem Teil der Nadeln in Lösung. Auch durch fraktionierte Krystallisation war es nicht möglich, mikroskopisch einheitliche Körper zu bekommen. Wir versuchten dann, durch Mischungen verschiedener Lösungsmittel zum Ziele zu gelangen und hatten damit Erfolg.

Schütteln der Substanz mit kaltem 95%igem Alkohol, Mischungen von Aether mit Weingeist oder Methylalkohol verschiedener Konzentration, Behandeln mit Alcohol absolutus führten am besten zum Ziel. Wie bei derartigen Trennungsversuchen am einfachsten verfahren wird, soll im folgenden ausgeführt werden, und sind wir sicher, daß diese Methode der Trennung sich auch für viele andere Harze eignen wird, besonders solche, die phytosterinartige Körper neben Resen enthalten.

Zur Trennung der in dem Gemisch enthaltenen Körper wurde das gelb aussehende Pulver zunächst mit kaltem Alkohol von 95% übergossen und einige Wochen beiseite gestellt; bei öfterem Umschütteln zeigte sich dann, daß ein brauner Bestandteil leicht in Lösung ging. Die braune Lösung wurde dann von dem weißlichen Rückstand abfiltriert und das Extrahieren wiederholt, bis beim Ausziehen mit weiteren Mengen Alkohol die Lösung farblos blieb. Die braunen Laugen wurden von der größten Menge Lösungsmittel durch

Abdestillieren befreit und nach Vereinigung der verschiedenen Auszüge beiseite gestellt.

Im Anfang krystallisierten noch einige Nadeln und Sphärite aus, die mit dem weißen Rückstand vereinigt wurden; aber nach einiger Zeit blieb die Lösung, die auf ein geringes Volumen gebracht war, klar, und Abscheidungen wurden nicht mehr beobachtet. Die braune Harzlösung wurde darauf in Wasser eingegossen, die kolloidale Lösung mit wenig Salzsäure angesäuert und das Harz durch Schütteln zur Abscheidung gebracht. Das Harz sollte auf diese Weise nach Möglichkeit gereinigt werden und die Färbung verlieren; aber dieser Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg. Beim Trocknen des abgeschiedenen Harzrückstandes und Lösen in Aceton ging die Masse genau wie vorher mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Aber auch aus dieser Lösung krystallisierte nichts mehr aus, und destillierte ich deshalb die größte Menge Aceton ab, goß den Rückstand nochmals in angesäuertes Wasser, trocknete das abgeschiedene Gemenge bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur und erhielt so eine gelblichbraune bröckelige Harzmasse. Dieses Harz löste ich in 10%iger alkoholischer Kalilauge, kochte einige Stunden am Rückflußkühler und goß die Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertes heißes Wasser ein. Die abgeschiedene Harzmasse = a wurde noch heiß von der Lauge = b getrennt und bei 50° getrocknet.

Die Lauge wurde, erkaltet, ausgeäthert und der Aetherrückstand auf aromatische Säuren untersucht, aber ohne Erfolg. Die ausgeätherte wässrige Lösung wurde darauf mit vorgelegtem Kühler überdestilliert und konnte im Destillat, nach dem Neutralisieren mit Eisenchlorid, Essigsäure durch die blutrote Färbung nachgewiesen werden. Um die Essigsäure durch die Analyse festzulegen, wurde das Destillat mit Silbercarbonat gekocht und das aus der eingedampften Lauge auskrystallisierende Silberacetat nach dem Umkrystallisieren getrocknet und geglüht:

0,0696 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,440 g Silber = 64,65% Ag; berechnet für Silberacetat = 64,61% Ag.

Nachdem die Säure so festgestellt war, wurde die getrocknete Abscheidung in wenig Benzol gelöst¹⁾, mit Pyridin und Benzoylchlorid eine halbe Stunde (mit Luftkühler) gekocht und das Reaktionsprodukt noch etwa drei Stunden auf dem Dampfbade in einer Porzellanschale erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Masse mit verdünnter Schwefelsäure verrieben, das Zurückbleibende mit stark

¹⁾ N. H. Cohen und J. E. Q. Bosz; dieses Archiv 250 (1912).

verdünntem Alkohol einige Male ausgezogen und schließlich der krystallinische Rückstand wiederholt umkrystallisiert. So wurde eine Verbindung erhalten, die einen Schmelzpunkt von $265\text{--}266^{\circ}$ zeigte. Die braune Substanz war bei diesem Verfahren in die ersten Alkoholauszüge übergegangen. Die bei $265\text{--}266^{\circ}$ schmelzende Verbindung (Nadeln) wurde darauf im Platinschiffchen mit reinem Sauerstoff vorsichtig verbrannt, und zeigte die Analyse folgende Daten:

0,1012 g Substanz: $\text{CO}_2 = 0,3015 \text{ g}$, $\text{H}_2\text{O} = 0,0994 \text{ g}$.	
In Prozenten demnach gefunden	83,67 C, 10,04 H.
Berechnet für Lupeolbenzoat $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5$	84,07 C, 10,03 H.
C o h e n fand	83,73 C, 10,41 H.
S a c k und T o l l e n s fanden	83,71 C, 10,10 H.
Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_2$	83,44 C, 9,79 H.

Da nun der Schmelzpunkt von 266° gut auf Lupeolbenzoat stimmt und auch der Kohlenstoffgehalt mit dem für diesen Körper von anderen Autoren gefundenen Gehalt übereinstimmt, so darf man wohl schließen, daß hier Lupeol als Benzoat vorliegt, um so mehr, da eine Verwechslung mit Amyrinbenzoat ausgeschlossen ist. Die Schmelzpunkte von α - und β -Amyrinbenzoat liegen bekanntlich sehr viel tiefer.

Ein anderer Teil des so hergestellten Benzoates wurde mit 8%igem alkoholischem Kali verseift und das durch Eingießen in heiße, verdünnte Schwefelsäure gewonnene Produkt des öfteren mit Wasser ausgekocht und aus wasserhaltigem Aceton umkrystallisiert, bis die erhaltenen Nadeln einen Schmelzpunkt von 211° zeigten. Mit dem so gewonnenen Lupeol wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode vorgenommen, mit Aceton als Lösungsmittel, und im Mittel gefunden: 372,7.

Berechnet für Lupeol der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O} = 370,42$.

Berechnet für Lupeol der Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O} = 438,10$.

Hiernach sollte man annehmen, daß die erste Formel zu Recht besteht; jedoch kann man auch hieraus noch keinen Schluß ziehen, und es werden erst weitere Arbeiten zeigen, welche Formel die richtige ist. Möglich ist auch, daß das Lupeol nur ein Isomeres vom Amyrin ist, da der Kohlenstoffgehalt nahezu gleich groß ist.

Wie bereits vorhin erwähnt, ging nach dem Benzoylieren ein brauner Körper unverändert in den verdünnten Alkohol über; dieses braune Harz wurde nun vom größten Teil des Lösungsmittels durch Eingießen in angesäuertes Wasser befreit, das Abgeschiedene, um die letzten Reste Benzoesäure zu entfernen, öfter mit Wasser aus-

gekocht und das so gereinigte Produkt bei 50° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das so erhaltene braune Resen war bei Zimmertemperatur von balsamartiger Beschaffenheit und gab bei der Analyse folgende Daten:

0,2074 g Substanz: $\text{CO}_2 = 0,5866$ g, $\text{H}_2\text{O} = 0,1602$ g.

In Prozenten: C = 77,13, H = 8,6.

Mithin war in dem kalten Alkoholauszug nur Lupeolacetat und ein Resen von brauner Farbe vorhanden; bemerkenswert ist nur, daß das Resen in alkoholischer Lösung gerade für das sonst in kaltem Alkohol nahezu unlösliche Lupeolacetat und gerade für dieses besonders, und nicht für die später gefundenen Amyrinacetate, ein so hohes Lösungsvermögen besitzt.

Inzwischen wurde das zu Anfang mit kaltem Alkohol von dem braunen Harzgemisch befreite weiße Krystallgemenge weiter untersucht. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus kochendem Aceton wurde ein Krystallgemisch erhalten, das unter dem Mikroskop derbe Nadeln, feine Nadeln und Sphärite zeigte.

Um diese Körper zu trennen, schüttelte ich das getrocknete Krystallpulver (lufttrocken) mit Aether-Weingeist einige Minuten und filtrierte die Lösung dann rasch durch ein Faltenfilter vom Ungelösten ab. Auf dem Filter blieben derbe, harte Krystalle zurück, die nach öfterem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 227° zeigten. Die ätheralkoholische Lösung der Sphärite und feinen Nadeln wurde darauf von der größten Menge des Lösungsmittels durch Abdestillieren befreit und zur Krystallisation beiseite gestellt. Die weiße Abscheidung zeigte sodann unter dem Mikroskop wiederum feine Nadelchen und zum größten Teil Sphärite.

Mit leichter Mühe konnten die Sphärite durch Schütteln mit kaltem Alcohol absolutus von den Nadeln, die darin nicht löslich waren, getrennt werden. Die Sphärite, ebenso wie die Nadeln, zeigten nach wiederholtem Umkrystallisieren ein einheitliches mikroskopisches Bild.

Um nun die letzten drei Körper nach der Trennung näher zu charakterisieren, wurden zunächst die derben, schwer löslichen prismatischen Krystalle vom Schmelzpunkt 227° mit alkoholischem Kali, wie oben beschrieben, hydrolysiert; dabei konnte in der Lauge Essigsäure nachgewiesen werden, und wurde dieselbe als Acetat bestimmt.

Die Analyse ergab:

0,0210 g Substanz: Ag = 0,0135 g, Ag = 64,3%.

In Prozenten, berechnet für Silberacetat: Ag = 64,61.

Das beim Eingießen in Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde getrocknet und, wie bei Lupeol beschrieben, benzoyliert. Das so erhaltene Benzoat hatte einen Schmelzpunkt von 228—229°, welcher dem Schmelzpunkt des Amyrinbenzoates gleichkommt.

Das Benzoat wurde dann wiederum hydrolysiert wie das Acetat — doch war hier ein längeres Kochen mit Lauge nötig. Das auf diese Weise gewonnene Reaktionsprodukt wurde getrocknet und dann wiederholt aus Aceton umkrystallisiert; ich erhielt so Nadeln vom Schmelzpunkt 195°.

Die Analyse dieses Produktes ergab:

0,0692 g Substanz:	$\text{CO}_2 = 0,2136 \text{ g}$	$\text{H}_2\text{O} = 0,0726 \text{ g}$
Demnach gefunden in Prozenten	84,05 C,	11,75 H.
Berechnet für Amyrin $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$	84,41 C,	11,84 H.
N. H. Cohen fand	84,22 C,	12,07 H.

Da der Schmelzpunkt des Benzoates und der des reinen Produktes, ebenso der Kohlenstoffgehalt dem des β -Amyrin gleichkommt, dürfte damit die Identität mit diesem Körper nachgewiesen sein; die gefundenen derben prismatischen Krystalle sind also β -Amyrinacetat.

Die feinen, in Alcohol absolutus unlöslichen Nadeln, zeigten auch nach öfterem Umkrystallisieren einen unscharfen Schmelzpunkt, die Nadelchen sinterten bei 178°, der Schmelzpunkt lag bei 185°.

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,0838 g Substanz: 0,2512 g CO_2 und 0,0824 g H_2O .
2. 0,0800 g Substanz: 0,2409 g CO_2 und 0,0822 g H_2O .

Gefunden demnach in Prozenten		Berechnet für α -Amyrinacetat
1.	2.	im Mittel $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$:
C = 81,8	82,1	81,95
H = 11,0	10,9	11,21

Die Substanz wurde darauf wie beim β -Amyrinacetat hydrolysiert und benzoyliert und zeigte das Benzoat einen Schmelzpunkt von 195°, d. h. den des α -Amyrinbenzoates. Das Benzoat wurde dann wiederum hydrolysiert und zeigte das Reaktionsprodukt nach öfterem Umkrystallisieren und Trocknen bei 80° einen Schmelzpunkt von 182—183°, und die Elementaranalyse ergab:

0,1538 g Substanz:	$\text{CO}_2 = 0,4738 \text{ g}$	$\text{H}_2\text{O} = 0,1498 \text{ g}$
Demnach gefunden	Berechnet für	Maurenbrecher
in Prozenten:	α -Amyrin $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$:	fand:
C = 84,01	84,41	83,72
H = 11,34	11,82	11,99

N. H. Cohen fand:

C = 84,26

H = 11,95

Die feinen Nadeln bestehen somit, da der Schmelzpunkt des Benzoates und der des hydrolysierten Produktes auf α -Amyrin stimmt, und der Kohlenstoffgehalt der Nadeln auf α -Amyrinacetat, ebenso der des über das Benzoat gereinigten Produktes annähernd dem des α -Amyrins gleichkommt, aus α -Amyrinacetat. Die Essigsäure wurde dabei in gleicher Weise wie beim β -Amyrinacetat durch Kochen des aus der Lauge gewonnenen Destillates mit Silberkarbonat und Analysieren des auskrystallisierenden Silberacetats bestimmt.

0,0426 g Silberacetat gaben beim Glühen 0,0275 g Ag = 64,57% Ag; berechnet für Silberacetat in Prozenten = 64,61 Ag.

Es blieb nun noch übrig, die bei der Trennung durch Lösen in Alcohol absolutus gewonnenen Sphärite zu charakterisieren. Dieser Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 203—204°, sinterte aber schon bei 195°, zeigte also einen sehr unscharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse der Substanz ergab:

1. 0,0948 g Substanz: 0,2828 g CO₂ und 0,0941 g H₂O.

2. 0,1458 g Substanz: 0,4348 g CO₂ und 0,1422 g H₂O.

Demnach in Prozenten gefunden:

Berechnet für

1.	2.	im Mittel	Amyrinacetat C ₃₂ H ₅₂ O ₂ :
C = 81,37	81,33	81,35	81,96
H = 11,10	10,91	11,005	11,21

Maurenbrecher¹⁾ fand in Getah Kenavi für Amyrinacetat:

C = 81,21

H = 11,18

N. H. Cohen fand für Amyrinacetat:

C = 81,95

H = 11,36

Hier mußte demnach ein noch stark verunreinigtes (wenn überhaupt) α -Amyrinacetat vorliegen, was auch durch den Schmelzpunkt angezeigt wurde.

Um hier Klarheit zu schaffen, wurde der Körper, ebenso wie beim β -Amyrinacetat angegeben, hydrolysiert und benzoyliert; das Benzoat zeigte dann einen Schmelzpunkt von 194°, d. h. den des α -Amyrinbenzoates; hydrolysiert zeigte dieser Körper nach dem Umkrystallisieren aus Aceton feine Nadeln (Schmelzpunkt 183°) wie α -Amyrin.

¹⁾ Dissertation, Göttingen 1906.

Die Analyse ergab:

0,0884 g Substanz: 0,2781 g CO_2 und 0,0928 g H_2O .
In Prozenten C = 84,05, H = 11,70.
Berechnet für α -Amyrin $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C = 84,41, H = 11,81.

Aus der Lauge der hydrolysierten Sphärite ließ sich, wie oben, wieder das Silberacetat darstellen.

Die Analyse ergab:

0,0461 g Substanz gaben beim Glühen 0,0296 g Ag, in Prozenten = 64,55 Ag; berechnet für Silberacetat in Prozenten = 64,61 Ag.

Somit bestehen auch die Sphärite, dem Schmelzpunkt des Benzoates und dem Kohlenstoffgehalt des gereinigten Produktes nach, aus α -Amyrinacetat.

Bei der Analyse der Sphärite läßt der etwas zu niedrig gefundene C-Gehalt, ebenso wie der H-Gehalt und der niedere Schmelzpunkt auf Verunreinigung mit Resen schließen, und dieses fanden wir auch bei der Hydrolyse bestätigt; diese Verunreinigung ist eben nur durch Reinigen über das Benzoat zu entfernen.

Was die Krystallform dieser Phytosterine anbetrifft, so ist darüber zu sagen, daß diese stets bedingt ist durch das Lösungsmittel und die Temperatur; auch ist dieselbe von dem Wassergehalt dieser Körper abhängig. Zwar nehmen diese Körper schwer Wasser auf und enthalten nur verschwindend geringe Mengen; beobachtet wurden bis zu 0,2%; aber auch so geringe Mengen müssen wohl die Krystallform bei diesen Körpern schon wesentlich beeinflussen. So sagt Windaus¹⁾, daß das Cholesterin wasserfrei in feinen Nadeln krystallisiert, aus Alkohol in durchsichtigen Tafeln mit Wassergehalt. Auch mir war es möglich, das reine Lupeol aus Alkohol in feinen Nadelbüscheln, aus Aetheralkohol in scharfen Nadeln, aus wasserhaltigem Aceton in Sphäriten zu erhalten. Es ist deshalb erklärlich, daß sich die feinen Nadeln und Sphärite, die wir anfangs für verschiedene Körper hielten, beide als identisch mit α -Amyrinacetat zeigten; möglich, daß durch die Behandlung mit Aether-Weingeist ein Teil des Gemisches wasserfrei krystallisiert und nach dem Verdunsten des Aethers die Sphärite wasserhaltig werden; das würde auch die leichte Trennung mit Alcohol absolutus erklären. Möglicherweise sind diese Krystalle mit geringen Mengen Wasser leichter löslich und haben das Bestreben, in den wasserfreien Zustand überzugehen.

¹⁾ Dieses Archiv 246, Bd. II, Heft 1908.

Bei Angabe der Krystallform ist jedenfalls gut, stets das Lösungsmittel mit anzugeben, worauf bereits N. H. Cohen¹⁾ hingewiesen hat.

Mit den aus Pontianak isolierten Körpern wurden dann noch die folgenden Reaktionen angestellt:

Liebermann'sche Reaktion. Geringe Mengen Substanz (0,002—0,003 g) wurden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter Kühlung 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 hinzugefügt. Die Farbenübergänge wurden festgestellt. Die Endreaktion wurde nach 24 Stunden beobachtet:

Substanz	Farbenübergänge
Phytosterin	vorübergehend rosenrot, blau, blaugrün
Lupeol	rot, dunkelrot, rot, rotbraun
β -Amyrinacetat	rosa, kirschrot, rot, braun
α -Amyrinacetat	rosa, rosenrot, kirschrot, orangebraun
Resen	braunrot, dunkelbraun, grüngelb

Hesse-Salkowski'sche Reaktion. 0,002—0,003 g Substanz in 3 cem Chloroform gelöst und mit 3 cem Schwefelsäure durchgeschüttelt. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen (Tropfenfärbung).

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fluoreszenz der Schwefelsäure	blauviolett
Lupeol	braunrot, später rosa	gelb	schwach grünlich	blauviolett
β -Amyrinacetat ..	schwach rosa	gelb	schwach grünlich	blauviolett
α -Amyrinacetat ..	schwach rosa	gelb	schwach grünlich	rötlich blau
Resen	rotbraun	dunkelgelb	grünlich	rotbraun

Das Pontianakharz besteht somit aus Lupeolacetat, α - und β -Amyrinacetat und einem Resen.

¹⁾ N. H. Cohen, Dissertation, Utrecht 1906.

Wir können die Untersuchung von N. H. C o h e n (Dissertation, Utrecht 1906) der Hauptsache nach bestätigen, nur daß wir für Lupeol ein anderes Molekulargewicht gefunden, und daß wir außerdem noch ein Resen isoliert haben, welches in Alkohol leicht löslich ist und die Farbe des Pontianakharzes bedingt. Auch halten wir das Verfahren, wie es N. H. C o h e n angewendet, bei der Untersuchung von Pontianakharz nicht für ganz einwandfrei; denn im Falle man gleich das ganze Harzgemenge hydrolysiert, läßt sich nicht mehr bestimmen, welche Körper in dem Gemisch an Säuren gebunden sind und ob neben den Estern auch freie Alkohole vorkommen.

Das Verfahren C o h e n's hat hier zufällig zu richtigen Resultaten geführt, da hier nur eine esterbildende Säure vorliegt; wenn mehrere vorhanden sind, ist es aber zu verwerfen.

2. Das Harz des Lewa-Kautschuks aus Deutsch-Ost-Afrika.

Der Lewa-Kautschuk für unsere Untersuchung wurde von der Firma O. G e n t z s c h, Hamburg, bezogen und, als aus Deutsch-Ost-Afrika von der Plantage Lewa (den Lewa Rubber Estates Ltd. gehörig) kommend, fakturiert. Dieser Kautschuk stammt von der kultivierten *Manihot Glaziovii* M ü l l e r A r g., einer Euphorbiacee.

Der für unsere Untersuchungen verwendete Lewa-Kautschuk bestand aus handgroßen, etwa 2 cm dicken Stücken und zeigte auf dem Querschnitt ein grauweißes Aussehen. In der Masse waren kleine Pflanzenteilchen zu sehen, und war der dunkelgrün aussehende Kautschuk von Pflanzenfasern und Haaren zum Teil bedeckt. Die Stücke zeigten eine zähe Beschaffenheit, ohne schmierig zu sein.

An einer Probe dieses Kautschuks wurde zunächst der Harzgehalt festgestellt; dieser betrug 7%.

Dann wurde das Material in kleine Stücke zerschnitten und mit Aceton in zirka 38 Stunden erschöpft; die heißen Laugen wurden am Abend abfiltriert und der Kautschuk gleich wieder mit dem Lösungsmittel übergossen. Die ersten Auszüge waren stark grün gefärbt, die letzten hellgrün bis farblos. Aus den gesammelten Laugen setzte sich sogleich nach dem Erkalten ein schwer löslicher voluminöser Niederschlag ab, der, auch wiederholt umkrystallisiert, gefärbt blieb. Weder die Hydrolyse dieses Körpers noch Benzoylierungsversuche gaben ein Resultat; Phytosterinreaktionen nach L i e b e r m a n n und H e s s e - S a l k o w s k y waren negativ. Bei vorsichtigem Trocknen zeigte der Körper einen sehr unscharfen Schmelzpunkt, ca. bei 120°.

Die erhaltenen Auszüge wurden dann vom größten Teil des Lösungsmittels durch Abdestillieren befreit und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach einiger Zeit setzte sich aus diesen Lauge ein in Blättchen krystallisierender Körper ab, vermisch mit geringen Mengen des zuerst beschriebenen grünen Körpers. Die grün gefärbte Lauge wurde darauf von dem Ungelösten abfiltriert und die Blättchen durch wiederholtes Umkrystallisieren von den Verunreinigungen befreit. Der so erhaltene Körper zeigte sich unter dem Mikroskop als aus feinen silberglänzenden Krystallblättchen bestehend, die nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol einen Schmelzpunkt von 135—136° zeigten.

Die Verbrennung ergab:

0,0748 g Substanz: 0,0222 g CO₂ und 0,0790 g H₂O.

Demnach gefunden	Berechnet für Isocholesterinacetat	
in Prozenten:	C ₂₆ H ₄₂ O ₂ oder C ₂₈ H ₄₄ O ₂ :	
C = 80,83	81,15	80,94
H = 10,96	11,20	11,70

Um nun festzustellen, ob diese Substanz, die dem Schmelzpunkt und Kohlenstoffgehalt nach auf Isocholesterinacetat stimmte, mit diesem Körper identisch war, wurde die Substanz mit 8% iger Natronlauge hydrolysiert und konnte dabei in der Lauge Essigsäure nachgewiesen werden. Das beim Eingießen in angesäuertes Wasser zurückgebliebene Reaktionsprodukt wurde getrocknet und aus Aether-Alkohol mehrmals umkrystallisiert; dabei erhielt ich feine Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 138°.

Die Analyse ergab:

0,0584 g Substanz: 0,1786 g CO₂ und 0,0644 g H₂O.

Demnach gefunden	A. Urich	Berechnet für Isocholesterin	
in Prozenten:	fand:	C ₂₄ H ₄₀ O oder C ₂₆ H ₄₄ O:	
C = 83,42	83,42	83,72	83,87
H = 12,10	11,86	11,72	11,92

Somit dürfte wohl dieser Körper, dem Schmelzpunkt des Acetates und der hydrolysierten Substanz nach, ebenso wie dem Kohlenstoffgehalt der beiden Substanzen nach, als Isocholesterin gebunden an Essigsäure anzusprechen sein.

Auch die nach Hesse-Salkowski angestellte Farbenreaktion gab die für Isocholesterin typischen Färbungen: Chloroform: rosa; Schwefelsäure: gelb. Die vom Isocholesterinacetat abgeessene grüne Flüssigkeit wurde, nachdem sich nichts mehr absetzte, vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht — aber beim Eingießen der Lauge in

angesäuertes Wasser wurde das sich absetzende Produkt unverändert zurückgewonnen.

Darauf wurde die ätherische Lösung des Körpers mit Chlorcalcium getrocknet, abfiltriert, der Aether abgezogen, der Rückstand nochmals getrocknet und die Substanz im Vakuum destilliert. Bei 220° gingen einige ölige Tropfen über, dann aber zersetzte sich plötzlich die Substanz in Fraktionskolben, und es blieb nur eine schwarze Masse zurück, die nicht weiter untersucht wurde.

Das Harz des Lewa-Kautschuks besteht somit aus einem schwer löslichen grünen amorphen Körper, Isocholesterinacetat und einer dunkelgrünen balsamartigen Harzmasse.

3. Das Harz des Guayule-Kautschuks.

Die ersten Kenntnisse der Guayulepflanze stammen aus dem Jahre 1852. Die allgemeine Aufmerksamkeit wurde 1876 auf den Kautschukgehalt der Pflanze gelenkt. Aber erst 1905 gelang es, den Guayulestrauch erfolgreich auf Kautschuk auszubeuten¹⁾.

Guayule²⁾, *Parthenium argentatum* Gray, Compositae, ist ein ungefähr drei Fuß hoher Strauch, der auf dem nördlichen Plateau vom Mexiko wild wächst und vornehmlich in seiner Rinde, aber auch im Holz Kautschuk enthält.

Zur Gewinnung des Kautschuks ziehen die Leute den Strauch mit der Wurzel heraus, binden die Sträucher zu Bündeln und transportieren diese zur nächsten Station, wo Maschinen aufgestellt sind, die das Strauchwerk zu Ballen zusammenpressen, die dann zur nächsten Fabrik befördert werden.

Der Kautschuk, der von uns zur Untersuchung verwendet wurde, wurde von der Firma S. M a d e r o & Co. S. E. C. auf der Hazienda San Tiburcio im Staate Zacatecas auf folgende Weise gewonnen: Die Stengel wurden geraspelt, der Kautschuk nach einem besonderen Verfahren extrahiert und gewaschen, so daß ein festes Produkt gewonnen wurde. Dieser auf sorgfältige Weise gewonnene Kautschuk enthält ungefähr 16% Harz gegen 24—30% der meisten anderen Marken. Die Analyse des Kautschuks zeigte folgende Daten:

Wassergehalt	21%
Harzgehalt	16%
Schmelzpunkt	120° C.
In Benzol von 35° C. unlösliche Bestandteile	2,9%

¹⁾ F. E. L l y o d, India Rubber Journal (1911), S. 19—21.

²⁾ R i e n s c h und H e l d, Broschüre: Guayule-Kautschuk.

Der Guayule-Kautschuk ist von anderen Forschern verschiedentlich untersucht worden, jedoch beschäftigten sich die Autoren meist mit der Feststellung des Harzgehaltes oder anderer Beisubstanzen, wie des ätherischen Oeles.

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir etwa 2 Kilogramm des von der Firma Riensch & Held gelieferten Kautschuks, große, etwa 4 cm dicke Stücke von schwarzem Aussehen und klebriger Beschaffenheit. Dieses Material wurde nach Möglichkeit in kleine Stücke zerschnitten und in großen Kolben einige Wochen mit kaltem Alkohol stehen gelassen und des öfteren umgeschüttelt; dabei löste sich der größte Teil des Harzes mit brauner Farbe. Die Laugen wurden eingedampft und zum Absetzen beiseite gestellt. Es setzte sich aber auch bei langem Stehen in der Kälte nichts ab. Darauf wurden die mit kaltem Alkohol erschöpften Massen mit siedendem Alkohol am Rückflußkühler erschöpft. Die Laugen wurden abends abfiltriert und eingedampft, bis auf ein geringes Volumen. Das Kochen mit siedendem Alkohol wurde im ganzen etwa 56 Stunden fortgesetzt. Aus den gesammelten Auszügen setzte sich nach einiger Zeit ein wenig eines amorphen Körpers ab; die kleine Menge wurde wiederholt in heißem Alkohol gelöst, konnte aber nicht kristallinisch und rein weiß erhalten werden.

Die nach Lieberman und Hesse-Salkowski angestellten Farbenreaktionen gaben keinen Ausschlag; es war also kein phytosterinartiger Körper vorhanden. Der Körper wurde sodann mit 10%iger alkoholischer Kalilauge gekocht und nach dem Abdestillieren der größten Menge Alkohol in mit H_2SO_4 angesäuertes heißes Wasser eingegossen; aber auch hierbei fand keine Veränderung statt und konnte im Filtrat keine Säure nachgewiesen werden. Darauf wurde nochmals in heißem Alkohol gelöst und die Abscheidung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Der Körper zeigte dann einen Schmelzpunkt von 75° , und die Analyse ergab:

0,0412 g Substanz gaben $\text{CO}_2 = 0,1160$ g, $\text{H}_2\text{O} = 0,0508$ g; in Prozenten C = 76,78, H = 12,54.

Die zurückbleibende grünlichbraune Harzmasse wurde in Aether gelöst und mit 1%iger NaOH-Lauge geschüttelt; dabei blieb ein grün aussehender Teil in dem Aether gelöst = I, und ein dunkelbrauner Teil ging in Natronlauge über = II.

I. Die ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel durch Abdestillieren und Abdampfen befreit und der Körper in Alkohol gelöst. Als sich nach einiger Zeit nichts absetzte, wurde die Sub-

stanz mit 6%iger alkoholischer Kalilauge gekocht und in mit Schwefelsäure angesäuertes heißes Wasser eingegossen. Dabei setzte sich das hellgrün aussehende Harz ab, und in dem wässrigen Filtrat konnte nach dem Ausäthern eine Säure vom Schmelzpunkt 120° isoliert werden. Diese Säure wurde bereits von Alexander¹⁾ als ein der Zimmtsäurereihe angehörender Körper erkannt. Die abgeschiedene Harzmasse wurde dann weiter getrocknet und in Alkohol gelöst beiseite gestellt. Aber auch nach wochenlangem Stehen setzten sich keine Krystalle ab. Darauf wurde die Substanz durch Abdestillieren, Abdampfen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das vom Aether befreite Harz im Vakuum destilliert:

Bei 70° und 10 mm Druck begann die Flüssigkeit zu sieden, und bei 110° gingen einige Tropfen eines hellgelben Oeles über, aus dem sich feine Kryställchen in geringer Menge absetzten. Eine zweite Fraktion bei 185° , die aus einem blauen Oel bestand, setzte dieselben feinen Nadelchen ab, zuletzt ging dann bei 235° und 13 mm Druck ein dickes gelbes Oel über, das nichts mehr absetzte; im Kolben verblieb ein schwarzer Rückstand. Der aus der ersten und zweiten Fraktion durch Befreien vom Oel gewonnene krystallinische Körper, der aus feinen Nadeln bestand, war leider nur in sehr geringen Mengen vorhanden und konnte nach dem Umkrystallisieren und Trocknen nur der Schmelzpunkt = 166° festgestellt werden. Mit der übrigbleibenden Substanz wurden noch die Phytosterinreaktionen nach Hesse-Salkowski und Lieberman angestellt, mit negativem Erfolge.

II. Der an Natronlauge übergegangene Teil des Guayule-Harzes wurde in mit Schwefelsäure angesäuertes heißes Wasser eingegossen und die abgeschiedene Harzmasse durch Abfiltrieren und Auswaschen von der Lauge getrennt. Das Filtrat wurde zunächst ausgeäthert, um etwa aromatische Säuren nachzuweisen; aber diese waren nicht vorhanden, und wurde deshalb die vom Aether befreite saure Flüssigkeit destilliert. Im Destillat ließ sich dann, nach dem Neutralisieren einer Probe, Essigsäure mit Eisenchlorid nachweisen und wurde die wässrige Flüssigkeit deshalb mit Silbercarbonat gekocht, filtriert, eingedampft und das zurückbleibende Silberacetat aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Die Analyse ergab:

0,0354 g Substanz gaben beim Glühen 0,0238 g Ag = 64,4%;
berechnet für Silberacetat = 64,61%.

¹⁾ Alexander, Ber. 44 (1911), 2320.

Die nach dem Eingießen in angesäuertes Wasser auf dem Filter zurückbleibende Harzmasse wurde getrocknet und in Aether gelöst; dabei setzte sich ein schwer löslicher Körper ab, der nur in Pyridin löslich war und daraus umkrystallisiert feine büschelige Nadeln zeigte. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes bräunte sich der Körper bei $290,3^{\circ}$; die Analyse konnte nur mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden und ergab:

0,0304 g Substanz: 0,0796 g CO_2 und 0,0322 g H_2O ; in Prozenten $\text{C} = 71,4$, $\text{H} = 11,82$.

Die nach Hesse-Salkowski und Liebermann angestellten Phytosterinreaktionen waren negativ. Von der ätherischen Lösung des Harzes wurde der Aether abdestilliert; der Rückstand, in Alkohol gelöst, zeigte auch nach längerem Stehen keine Krystallabscheidung. Darauf wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand getrocknet und in einem großen Kolben mit 8%iger wässriger Natronlauge gekocht unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf. Die Flüssigkeit schäumte dabei stark, und es ging ein wenig ätherisches Oel mit dem Wasser über.

Dieses bläulich aussehende Oel wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und das Oel fraktioniert; dabei gingen einige Tropfen eines blauen Oeles über. Mit der geringen Menge stellten wir eine spektroskopische Untersuchung an; wir glaubten, daß es sich hier wie bei anderen Kompositen-Oelen um Azulen handeln könne, jedoch waren im Spektralapparat keine Azulenbänder sichtbar.

Die mit Wasserdampf behandelte Lösung des Harzes in Natronlauge wurde dann von dem Lösungsmittel durch Eindampfen befreit, der Rückstand, der ein bräunliches Aussehen hatte, in Alkohol gelöst und die Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser eingegossen, gewaschen und getrocknet. Der Trockenrückstand wurde wiederum in Alkohol gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt. Aber auch nach dieser Behandlung setzten sich keine Krystalle ab. Die Lösung wurde deshalb wie bei I. vom Lösungsmittel befreit, in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Die Harzmasse begann bei 100° und 10 mm Druck zu siedend, und einige Tropfen eines gelblichen Oeles gingen über; die Hauptmenge aber destillierte bei 235° über, und im Kolben blieb ein schwarzer Rückstand. Aus beiden Fraktionen setzte sich bei längerem Stehen ein krystallinischer Körper ab. Um nun die geringen Mengen dieser Krystalle vom Oel zu befreien, wurde das dicke Oel auf dickes, glattes Filtrierpapier, wie man es zur Kapillaranalyse verwendet,

gestrichen und die zurückbleibenden Krystalle vorsichtig abgekratzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, fettig anzufühlenden, schollenartigen Krystallmassen wurden bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die etwas gelblichen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 48—50°, und die Analyse ergab:

0,0980 g Substanz gaben 0,2707 g CO₂ und 0,1074 g H₂O; in Prozenten C = 75,33, H = 12,25.

Die nach Liebermann und Hesse-Salkowski angestellten Phytosterinreaktionen waren negativ.

Das Guayule-Kautschukharz, das von weicher Beschaffenheit war, zeigt somit ein ganz anderes Verhalten wie andere Kautschukharze. Es enthält keine phytosterinartigen Körper, wie die meisten Harze anderer Kautschukarten. Möglicherweise besteht es der Hauptsache nach aus den in der Pflanze vorkommenden verharzten Anteilen des ätherischen Oeles, das von A l e x a n d e r¹⁾ näher untersucht wurde. Bei unserer Untersuchung standen uns zu kleine Mengen zur Verfügung, um die erhaltenen Körper weiter zu charakterisieren; die Mengen Substanz für die Analysen waren sehr gering, und darf die Untersuchung deshalb nur als eine vorläufig orientierende angesehen werden.

4. Bestimmung des Harzgehaltes der Kautschuksorten des Handels und Untersuchung der Harze auf phytosterinartige Körper.

Die verschiedenen Kautschuksorten wurden am Rückflußkühler mit siedendem Aceton extrahiert, die erhaltenen Auszüge heiß filtriert, das Aceton abdestilliert, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Nachdem so der Harzgehalt bestimmt, wurde das Harz mit Aether-Alkohol in Lösung gebracht und nach dem Verdunsten des Aethers die auskrystallisierten Produkte nach dem Umkrystallisieren mikroskopisch untersucht und die Farbenreaktionen angestellt. Die umstehende Tabelle zeigt das Ergebnis.

5. Das Harz der Malabuwai-Guttapercha.

Mit Malabuwai oder besser Meaboewai²⁾ wird im Malaiischen der Baum *Alstonia grandifolia* Miq. bezeichnet, der einen zu einer guttaartigen, harzigen Masse eintrocknenden Milchsaft besitzt.

Die Malabuwai-Guttapercha für meine Untersuchungen wurde von Herrn Dr. K i ß l i n g im Jahre 1902 auf Pangalang (zu den

¹⁾ Ber. 44 (1911), 2320.

²⁾ Nach Angaben von Prof. Dr. V o i g t - Hamburg.

1. Handelsorte 2. Herkommen	Stamm- pflanze Familie	Aussehen 1. der Kautschuksorte 2. des Harzes	Zug- kraft Hb %	Mikro- skopischer Befund	1. Liebermann'sche Reaktion. Farbenübergänge nacheinander, Endreaktion nach 24 Stunden	II. Salkowski-Hesse'sche Reaktion			
						Chloro- form	Schwefel- säure	Fluor- essenz	Tropfen- färbung
1. Fine Para 2. Südamerika Amezonas	Hevea brasiliensis Euphorbiaceae	1. gr. braune Stücke 2. hellbraun	2,1	derbe Drusen schwer löslich	—	—	—	—	—
1. Mangabeira 2. Bahia Per- nambuco	Hancornia speciosa Apocynaceae	1. rechtwink- lige Lappen 2. braun	7,04	verzweigte Nadeln	rot, kirschrot, braunrot, gelb, rötlich, grün, rotbraun	farblos	braungelb	schwach grünlich	rötlich violett
1. Landolphia 2. Deutsch- Kamerun	Landolphia con- ruii var. florida Apocynaceae	1. schwarz- braune Bälle 2. dunkelbraun	14,28	kleine Drusen	gelb, rötlich, grün, rotbraun	farblos	gelb	grünlich	violett
1. Lianen 2. Malaischer Archipel	Willoughbeia firma Apocynaceae	1. braunrote Lappen 2. dunkelbraun	6,4	verzweigte Nadeln und derbe rüdl. Kristalle	gelb, grün, rotbraun	farblos	gelb	schwach grünlich	rötlich violett
1. Good Java 2. Java	Artocarpus Ficus? Artocarpaceae	1. gr. halbkugelförmige braune Klumpen 2. hellbraun	33,64	—	gelblich, braunrot, gelblich, rot, schmutzig braun	rötlich	braunrot	grün	rötlich
1. West Indian Scrap 2. Zentral-Amerika	Castilloa elastica Artocarpaceae	1. schwarze Platten 2. rotbraun	7,9	—	gelblich, rot, schmutzig braun	rötlich	braunrot	grün	rötlich
1. Kickxia 2. Deutsch- Ostafrika	Kickxia elastica Apocynaceae	1. am Nilschiff auf- gelag. kegelförmige baumhartes Stück 2. hellgelb	8,8	körnige Kryställchen	gelb, violett, grün, rotbraun	farblos	braungelb	grünlich	violett
1. Wurzel- Kautschuk 2. Kongo-Ge- biet	am Wurzelnde alter Stamm von Carpodius-Artan	1. netzige hellbraune Lappen 2. hellbraun	5	Drusen Rosetten- form	rötlich, violett, grün, rotbraun	blau	braun	grün	blau
1. Potatoes-Rubber Almedina Portug.- Westafrika	Euphorbia riparioides? Euphorbiaceae	1. gelbe Stücke 2. hellgelb	79,8	ölige kleine Tropfen	rötlich, rot, rotbraun	farblos	braungelb	schwach grün	braunrot
Zum Vergleich herangezogenes Phytosterin					vorübergehend rosenrot, blau, blaugrün	kirsch- rot violett	gelb	Grüne Fluoresz. d. H ₂ SO ₄	blau- violett

Metavi-Inseln gehörig) gesammelt und mir von Herrn Professor Dr. Tschirsch in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Das Material bestand aus dünnen, leicht zerbrechlichen, grauweiß aussehenden Stücken und wurde für unsere Untersuchungen in feine Stückchen zerbröckelt und mit siedendem Alkohol am Rückflußkühler erschöpft. Die ganze Masse (100 g) ging dabei bis auf einen geringen Rückstand von 10 g in Lösung. Der erste Auszug war ein wenig gelb gefärbt, die übrigen Auszüge waren wasserhell und setzten nach dem Erkalten einen weißen Körper ab. Die Laugen wurden, nach dem Abfiltrieren von der weißen Substanz, von der größten Menge Spiritus durch Abdestillieren befreit und das ausgeschiedene Gemenge mit der ersten Abscheidung vereinigt. Die äußerst geringe Menge des nach dem Einengen der ersten Extraktion verbleibenden gelben Resens konnte bei dieser Guttaperchasorte nicht näher untersucht werden.

Das erhaltene Krystallgemenge wurde nun wiederholt aus Aceton umkrystallisiert und die Abscheidung dann, wie stets bei unseren Arbeiten, mikroskopisch untersucht. Darnach bestand die weiße Abscheidung aus Sphäriten und derben Nadeln. Die Abscheidung wurde deshalb, wie bei Pontianak, in Aether-Weingeist gelöst und schnell vom Bodensatz abgegossen. Dieses Verfahren wurde nach dem Vertreiben der größten Menge Lösungsmittel dann noch einmal mit der Abscheidung wiederholt, und wir erzielten so eine nahezu quantitative Trennung der Sphärite von den Nadeln. Jedoch ist es zweckmäßig, stets durch einen Vorversuch auszuprobieren, unter welchen Bedingungen die Trennung solcher Körper vor sich geht; oft braucht man nur ein wenig Aether dem Alkohol zuzusetzen, um zum Ziele zu gelangen, weiter muß man stets die Lauge gleich vom Abgeschiedenen abgießen und nur einige Minuten schütteln, damit nicht geringe Mengen des schwerlöslichen Körpers in Lösung gehen können.

An dieser Stelle mag auch gleich noch etwas über das Umkrystallisieren dieser Körper gesagt sein: Nach der Rohtrennung der Körper und dem öfteren Umkrystallisieren aus Aceton erzielten wir stets die größte Reinheit und wohl ausgebildete Krystalle dadurch, daß wir die Substanz in Aether lösten und dann Alkohol, bei leichtlöslichen Körpern Methylalkohol oder auch wasserhaltiges Aceton, hinzufügten. Das mit Filtrierpapier bedeckte Becherglas wurde dann einige Tage mit der Lösung beiseite gestellt und die nach dem Verdunsten des Aethers sich absetzenden Krystalle von den Randkrystallen durch vorsichtiges Abheben und von der alkoholischen Lauge durch Abgießen befreit.

In gleicher Weise wurden die anfangs aus der Lösung der Sphärite in Aether-Alkohol zurückgebliebenen derben prismatischen Krystalle behandelt, nur daß hier der schwerlösliche Körper zunächst in warmem Aether gelöst werden mußte und dann der Alkohol zugefügt wurde. So erhielten wir derbe Nadeln, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 227° zeigten; jedoch war auch dieser Schmelzpunkt noch nicht ganz scharf.

Die Substanz sinterte schon bei 224° .

Die Analyse ergab:

1. 0,0694 g Substanz gaben 0,2095 g CO_2 und 0,0682 g H_2O .
2. 0,0690 g Substanz gaben 0,2077 g CO_2 und 0,0680 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	im Mittel:	β -Amyrinacetat $\text{C}_{82}\text{H}_{52}\text{O}_2$:
C = 82,3	82,09	82,195	81,96
H = 11,0	10,9	10,95	11,21

Der Schmelzpunkt und auch der Kohlenstoffgehalt stimmten demnach noch nicht genau auf β -Amyrinacetat F. 235° , dennoch wurde unsere Annahme durch die weitere Untersuchung bestätigt. Die Substanz wurde in 10%igem alkoholischen Kali gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt in kochendes, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser eingegossen, die Abscheidung dann heiß abfiltriert und getrocknet. Die abfiltrierte Lauge wurde, wie bei Pontianak, auf aromatische Säuren durch Ausschütteln mit Aether untersucht und, nachdem dieses ein negatives Resultat gab, das saure Filtrat destilliert. Im Filtrat konnte nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat mit Eisenchlorid Essigsäure durch die blutrote Färbung nachgewiesen werden. Um nun diese Säure durch die Analyse festzulegen, kochte ich das Destillat mit Silberkarbonat und krystallisierte das nach dem Eindampfen der Lauge auskrystallisierende Acetat öfter aus heißem Wasser um. Beim Glühen von

0,0410 g Substanz erhielt ich dann 0,0264 g Ag = 64,39%; berechnet für Silberacetat Ag = 64,61%.

Das nach dem Abfiltrieren der Lauge zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde getrocknet und in folgender Weise benzoyliert:

Etwa ein Gramm wurde mit 0,5 Benzoylchlorid am Rückflußkühler eine Stunde im Glyzerinbade auf 130° C. erhitzt; es trat dabei sofort Lösung ein, und erhitze ich so lange, bis die Salzsäuredämpfe nur noch in Spuren auftraten. Das Reaktionsprodukt zeigte dann eine braungelbe Farbe und war von zähflüssiger Beschaffenheit. Diese Masse, die nach dem vollständigen Erkalten einen Krystall-

brei darstellte, kochte ich wiederholt mit verdünntem Alkohol aus, krystallisierte das Zurückbleibende aus Aether-Alkohol um und erhielt zuletzt aus Aceton schöne rechtwinkelige Blättchen vom Schmelzpunkt 229—230°. Die Analyse der Substanz ergab:

0,1026 g Substanz gaben 0,3128 g CO₂ und 0,0944 g H₂O.

Gefunden in Prozenten: Berechnet für Amyrinbenzoat:

C = 83,24 83,64

H = 10,3 10,28

Somit besteht also der schwer in kaltem Aether-Alkohol lösliche Körper dem Schmelzpunkt und der Analyse nach aus β -Amyrinacetat.

Die Sphärite, die einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (bei ca. 203° C.) zeigten, sinterten schon bei 198°.

Bei der Analyse fand ich folgende Daten:

1. 0,0963 g Substanz gaben 0,2947 g CO₂ und 0,0988 g H₂O.

2. 0,0850 g Substanz gaben 0,2395 g CO₂ und 0,0870 g H₂O.

3. 0,0627 g Substanz gaben 0,1920 g CO₂ und 0,0610 g H₂O.

Gefunden in Prozenten:

1.	2.	3.	im Mittel:
C = 83,46	83,33	83,5	83,43
H = 11,46	11,45	10,9	11,27

Berechnet für Amyrinacetat C₃₂H₅₂O₂:

C = 81,96

H = 11,21

Auch hier wurde wie beim β -Amyrinacetat ein viel zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden, was aber in folgendem seine Erklärung findet:

Der Körper wurde, wie bei β -Amyrinacetat angegeben, mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert, nach dem Eingießen in schwefelsäurehaltiges Wasser durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether auf aromatische Säuren untersucht, mit negativem Erfolge; im Destillat konnte dann Essigsäure nachgewiesen werden, und gab die Analyse des durch Kochen mit Silberkarbonat hergestellten Silberacetates:

Substanz = 0,0720 g, Ag = 0,0464, Ag = 64,41%; berechnet für Silberacetat = 64,61%.

Das beim Eingießen der alkoholischen Lauge in Wasser sich absetzende Produkt wurde wie das β -Amyrin benzoiliert und zeigte das Benzoat einen Schmelzpunkt von 194—195°, und die Analyse ergab:

0,1449 g Substanz gaben 0,4423 g CO_2 und 0,1326 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für
in Prozenten:	α -Amyrinbenzoat $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_2$:
C = 83,25	83,65
H = 10,23	10,28

Ein Teil des Benzoates wurde dann nochmals hydrolysiert mit 10%iger alkoholischer Kalilauge behandelt, wie oben beim Acetat.

So erhielt ich nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schöne Nadelbüschel mit einem Schmelzpunkt von $183\text{--}184^\circ$; analysiert ergab die Substanz:

0,1015 g Substanz gaben 0,3142 g CO_2 und 0,1079 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:	Berechnet für Amyrin:
C = 84,42	84,41
H = 11,79	11,84

Die gefundenen Analysenzahlen, ebenso die Schmelzpunkte des Benzoates und des reinen Körpers, stimmen mit α -Amyrinbenzoat, bzw. Amyrin; somit sollte man annehmen, daß die Sphärite aus reinem Amyrinacetat bestehen müßten, da sich kein zweiter Körper vorfand. Es war uns deshalb der hohe Kohlenstoffgehalt des Acetates unerklärlich. Als wir aber später die Neu-Guinea-Guttapercha von Palaquium Gutta untersuchten, fanden wir einen paraffinartigen Körper, der aus Aether-Alkohol eine Art Sphärit-Abscheidung gab und einen Schmelzpunkt von 85° zeigte. Dieser Körper wurde auch bereits im Chiclegummi von Tschirsch und Schereschewski¹⁾ und von N.H.Cohen²⁾ in derselben Substanz gefunden; die Analyse dieses Körpers zeigt einen Kohlenstoffgehalt von 83,46%. Dieser Körper zeigt ein nahezu gleiches Lösungsvermögen wie α -Amyrinacetat und ist bei mikroskopischer Betrachtung kaum zu sehen; befeuchtet man aber das Präparat mit Petroläther, so sieht man kleine, stark lichtbrechende Tröpfchen, und man kann so leicht den zweiten Körper erkennen. Da mir nun noch etwas von den Sphäriten zur Verfügung stand, machte ich mir davon mit Petroläther ein Präparat und fand, daß die Sphärite (oder besser das α -Amyrinacetat) mit großen Mengen dieses ölartigen Körpers verunreinigt war. Da nun dieser Körper, wie bereits erwähnt, 1% mehr Kohlenstoffgehalt hat als das reine α -Amyrinacetat, so ist damit der anfangs zu hoch gefundene Kohlen-

¹⁾ Dissertation, Bern 1906.

²⁾ Dieses Archiv 250, I. Heft (1912).

stoffgehalt aufgeklärt. — Das Harz der Malabuwai-Guttapercha besteht somit aus α - und β -Amyrinacetat, einem ölartigen Körper und Spuren eines gelben Resens.

Liebermann'sche Reaktion¹⁾.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander Endreaktion nach 24 Stunden
Phytosterin	vorübergehend rosenrot, blau, blaugrün
β -Amyrinacetat . . .	rosa, rot, braunrot
α -Amyrinacetat . . .	rosa, rot, braunrot

Hesse-Salkowski'sche Reaktion¹⁾.

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fluoreszenz der Schwefelsäure	blau-violett
β -Amyrinacetat .	sehr schwach gelblich	gelb	schwach grünlich	rötl.-violett
α -Amyrinacetat .	gelblich	gelb	grünlich	rötl.-violett

6. Das Harz der Guttapercha aus Deutsch-Neu-Guinea.

Das von uns für die Untersuchung des Harzes verwendete Material wurde von der Firma O. Gentsch, Hamburg, bezogen und uns fakturiert als Guttapercha von *Paladium Gutta* aus Deutsch-Neu-Guinea, möglicherweise von kleinen Pflanzungen herstammend.

Schon vor einigen Jahren untersuchten Tschirch und Müller²⁾ eine Guttapercha aus Neu-Guinea; diese Sorte stammte aber von einer anderen Art, von *Paladium Supfianum*. Zudem war es uns auch darum zu tun, nachdem wir bereits im Malabuwai α - und β -Amyrin gefunden, nunmehr auch eine andere Art unter diesem Gesichtspunkte zu untersuchen. Das von uns verwendete Material war ein Block, etwa 900 g schwer, außen schmutzig gelbweiß, innen grauweiß. Die Guttapercha war blättrig brüchig; wurde sie aber mit einem Messer zerschnitten, so fühlten sich die Schnitzel

¹⁾ Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt, wie bei Pontianak angegeben.

²⁾ Dissertation, Bern 1905.

etwas fettig an. Die so zerkleinerte Masse wurde in einem großen Kolben mit etwas Aceton und Spiritus das erste Mal extrahiert; später wurde nur mit reinem Aether am Rückflußkühler etwa zehn Stunden pro Tag gekocht und die Lauge am Abend stets heiß abfiltriert. Die ersten Auszüge waren etwas gelb gefärbt und wurden, als sich nichts mehr absetzte, vereinigt und einige Wochen beiseite gestellt. Als sich auch nach dieser Zeit nichts mehr absetzte, wurde die Hauptmenge des Acetons abgedampft und das Produkt durch Eingießen in Wasser gefällt. Ich erhielt so nach dem Trocknen etwa 20 g eines braunen harzigen Körpers.

Die braune Substanz wurde in kalter alkoholischer 10%iger Natronlauge gelöst; dabei blieb in der Kälte schon ein großer Teil des ölartigen Körpers, der später beschrieben wird, zurück, ebenso andere Unreinheiten. Die klar filtrierte Lösung wurde dann am Rückflußkühler einige Stunden gekocht, die Lauge in angesäuertes Wasser eingegossen und die wässrige Lösung von der abgeschiedenen Harzmasse durch Abfiltrieren getrennt. Die Lauge wurde darauf auf Säuren in der üblichen Weise untersucht, aber mit negativem Erfolg. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wurde in Alkohol gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt; als sich aber auch bei längerem Stehen nichts absetzte, wurde der Körper vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und, wie bei Malabuwai beschrieben, benzoilyliert; aber auch hierbei wurde der Körper unverändert zurückgewonnen. Deshalb wurde die Substanz durch Auskochen mit Wasser von Benzoylchlorid gereinigt, getrocknet und analysiert. Die Elementaranalyse dieses balsamartigen braunen Körpers ergab:

0,0769 g Substanz gaben 0,2237 g CO_2 und 0,0717 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:

C = 79,3

H = 10,4

Nachdem der resenartige Körper aus den ersten Auszügen entfernt war, wurden die Abscheidungen der anderen Laugen vereinigt und die abfiltrierten Laugen auf ein geringes Volumen gebracht. Hieraus setzte sich dann nochmals eine größere Menge eines weißen Gemisches ab. Die Abscheidungen wurden gesammelt und getrocknet.

Wie stets bei unseren Arbeiten, untersuchte ich auch hier das Gemisch mikroskopisch; aber es war in diesem Fall nicht möglich verschiedene Krystallformen herauszufinden; vereinzelt zeigten sich derbe plattenartige weiße Konglomerate. Darnach war die Substanz also noch sehr unrein, und ich hoffte durch öfteres Um-

krystallisieren zum Ziele zu kommen, aber leider ohne den gewünschten Erfolg; die große Masse blieb stets gleich. Nur machte ich nach dem Lösen der Substanz und Einengen der Laugen die Beobachtung, daß sich stets zuerst ein öartiger Körper absetzte. Ich stellte deshalb den Kolben stets noch einige Zeit auf ein angeheiztes Dampfbad bis die Lösung klar geworden und das Oel sich zum größten Teil abgesetzt hatte, dann wurde schnell vom Bodensatz abgegossen. Das abgeschiedene klebrige Oel wurde mit Aether aufgelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gesammelt. Beim Abgießen der heißen Lauge vom Oel wurde in den Bechergläsern wiederum zunächst eine Oelschicht abgesetzt und konnte auch diese durch nochmaliges Abgießen der noch heißen Lauge leicht abgetrennt werden.

Die aus den Laugen sich absetzenden Krystallmengen wurden dann nochmals getrocknet und mikroskopisch untersucht; aber auch diese Untersuchung ergab nicht viel; nur zeigte sich beim Befeuchten des Präparates mit Petroläther viel von dem Oel noch als vorhanden, das ganze Präparat war wie mit kleinen lichtbrechenden Tropfen übersät.

Um nun nach Möglichkeit dieses Oel herauszubringen, versuchte ich nach vielen Krystallisationsversuchen eine Trennung, wie O. Müller¹⁾ bei Guttapercha angegeben. Die Abscheidung wurde zu dem Zweck bei 40° mit 95%igem Alkohol extrahiert; dabei ging ein großer Teil des Oeles und scheinbar auch ein Teil Sphärite in Lösung, aber der größte Teil blieb im Kolben zurück, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, ein Gemenge, wie zuerst beschrieben; auch bei 60 und 80° war keine Trennung zu erreichen. Die Lösung sättigte sich stets zum großen Teil mit dem Oel resp. dem paraffinartigen Körper, und an eine regelrechte Trennung war nicht zu denken. Ich versuchte deshalb durch Schütteln mit Alcohol absolutus, wie beim Pontianak, zum Ziele zu gelangen; aber auch dieser Versuch mißlang. Darauf löste ich das Gemenge in Aether-Weingeist, und dabei blieb ein Teil zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol schöne Krystallblättchen zeigte.

Diese Blättchen wurden dann wiederholt aus Aether-Alkohol umkrystallisiert und zeigten nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 243,5°, und die Analyse ergab:

1. 0,0926 g Substanz gaben 0,2968 g CO₂ und 0,0892 g H₂O
2. 0,0920 g Substanz gaben 0,0848 g H₂O.

¹⁾ Dissertation, Bern 1905.

Gefunden in Prozenten:

1.	2.
C = 84,14	—
H = 10,30	9,76
Berechnet für $C_{35}H_{48}O_2$:	Berechnet für $C_{40}H_{56}O_2$:
C = 83,91	84,44
H = 9,86	9,95

Darnach sollte man annehmen, es müßte *Lupeolcinnamat* vorliegen. Um das nun zu beweisen, wurde die Substanz mit 8%iger alkoholischer Kalilauge verseift und konnte dabei nach dem Eingießen der Lauge in angesäuertes Wasser, im Filtrat durch Ausäthern leicht *Zimmtsäure* nachgewiesen werden, was durch die Analyse der nach dem Trocknen sublimierten Säure und durch den Schmelzpunkt 132° bestätigt wurde. Die feinen Krystallblättchen gaben mit Kaliumpermanganat Benzaldehyd-Geruch, und die Analyse zeigte folgende Daten:

0,1199 g Substanz gaben 0,3206 g CO_2 und 0,0628 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:	Berechnet für $C_9H_8O_1$:
C = 72,94	72,97
H = 5,70	5,41

Die bei der Hydrolyse auf dem Filter zurückbleibende Substanz wurde getrocknet, umkrystallisiert und nach der schon beschriebenen Methode benzoyliert. Dabei erhielt ich, wie zu erwarten war, ein Benzoat vom Schmelzpunkt 265° , was dem *Lupeolbenzoat* entspricht. Der in Aether-Alkohol schwer lösliche Körper war also *Lupeolcinnamat*.

Der im Aether-Alkohol leicht lösliche Körper wurde darauf vom Lösungsmittel befreit, getrocknet und in der gleichen Weise wie *Lupeolcinnamat* hydrolysiert; dabei konnte in der Lauge, wie oben, *Zimmtsäure* nachgewiesen werden. Der beim Abfiltrieren der Lauge zurückbleibende Körper wurde benzoyliert, und erhielt ich nach öfterem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol ebenfalls ein Benzoat, das einen Schmelzpunkt von 265° zeigte, und bei der Elementaranalyse erhielt ich folgendes Resultat:

0,0889 g Substanz gaben 0,2730 g CO_2 und 0,0810 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:	N. H. Cohen fand für Lupeol:	Berechnet für Lupeol $C_{26}H_{41}O_2C_7H_5$ oder $C_{31}H_{44}O_2C_5H_7$:
C = 83,65	83,75	83,44 84,07
H = 10,19	10,41	9,79 10,03

Somit dürfte dem Schmelzpunkt und der Analyse nach auch hier nur *Lupeolcinnamat* vorhanden gewesen sein, das noch stark mit dem öartigen Körper verunreinigt war, wodurch

das abweichende Lösungsvermögen bedingt war. Der ölartige Körper ließ sich auch beim Benzoylieren in größerer Menge nachweisen und ging erst nach öfterem Umkrystallisieren des schwer löslichen Benzoates in die Laugen über.

Der schon bei der Extraktion gewonnene ölartige Körper wurde darauf in folgender Weise untersucht. Der Körper wurde zunächst von dem noch in geringer Menge darin enthaltenen Lupeolcinnamat dadurch getrennt, daß die Substanz wiederholt mit einer kalten Mischung von Methylalkohol und etwas Aether geschüttelt wurde; dabei ging nur der ölartige Körper in Lösung, und das Cinnamat blieb zurück. Nachdem ich so die Substanz gereinigt, stellte ich Krystallisationsversuche an und fand, daß sich der Körper am besten aus einer Mischung von Aethylalkohol mit viel Aether in feinen lichtbrechenden Tröpfchen absetzte. Nach dem Abgießen der Laugen und wiederholtem Behandeln der Substanz in gleicher Weise mit Methylalkohol-Aethergemisch erhielt ich bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur ein feines weißes Pulver, das einen Schmelzpunkt von 86° zeigte. Unter dem Mikroskop zeigte sich dieses Pulver als aus regelmäßigen kleinen runden Scheiben bestehend.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab:

1. 0,1284 g Substanz gaben 0,3931 g CO₂ und 0,1124 g H₂O.
2. 0,1164 g Substanz gaben 0,3558 g CO₂ und 0,1036 g H₂O.

Gefunden in Prozenten:

1.	2.
C = 83,36	83,36
H = 9,80	9,96

Schereschewski¹⁾ fand

in Chicle:

C = 80,61

H = 12,21

N. H. Cohen²⁾ fand

in Chicle:

84,2

13,87

Berechnet für

C₈₈H₁₁₆O:

C = 83,96

H = 14,12

Berechnet für

C₈₇H₁₁₄O:

83,74

14,10

Berechnet für

C₈₆H₁₁₂O:

83,92

14,08

Nach N. H. Cohen, der diese Substanz im Chielegummi gefunden, liegt hier möglicherweise ein der Paraffinreihe angehörender, zum Teil oxydierter Körper vor, da Versuche, den Körper zu hydrolysieren oder benzoylieren, vergeblich waren und der Körper auch mit anderen der aromatischen Reihe angehörenden Verbin-

¹⁾ Dissertation, Bern 1906.

²⁾ Arch. d. Pharm. 250, I. Heft, 1912.

dungen keine Aehnlichkeit zeigte. Auch ein Vergleich mit C e r o - t i n o n - Hesse zeigte abweichende Daten. Unsere Untersuchungen bestätigen diese Annahme insoweit, da der Körper auch die Phytosterin-Reaktionen wie die anderen in der Guttapercha vorhandenen Substanzen nicht gab. Ein Teil dieses Körpers wurde dann noch der fraktionierten Destillation unterworfen; dabei siedete die Substanz bei 135° , und bei 220° mit 10 mm Druck ging ein hellgelbes Oel über, das schon im Kühlrohr zu feinen Krystallen erstarrte. Diese Krystalle wurden entfernt, des öfteren umkrystallisiert und zeigten nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 135° , und die Elementaranalyse ergab:

0,0554 g Substanz gaben 0,1474 g CO_2 und 0,0387 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:

C = 75,55

H = 7,82

Weiter ging bei 300° und 12 mm Druck ein dickes dunkelgelbes Oel über, und im Kolben blieb eine teerartige gelbe Masse zurück.

Das dunkelgelbe Oel zeigte bei der Analyse folgende Daten:

0,1087 g Substanz gaben 0,3002 g CO_2 und 0,0914 g H_2O .

Gefunden in Prozenten:

C = 72,32

H = 10,13

Somit besteht das Harz der Guttapercha aus Neu-Guinea der Hauptsache nach aus Lupeolcinamat und einem ölarartigen Körper, neben geringen Mengen eines Resens, zeigt also eine ganz andere Zusammensetzung wie die meisten Harze anderer Guttaperchasorten.

Liebermann'sche Reaktion¹⁾.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander Endreaktion nach 24 Stunden
Phytosterin	vorübergehend rosenrot, blau, blaugrün
Lupeolcinamat	rosenrot, rot, rotviolett
Oelartiger Körper ..	gelb, gelbrot, rot
Fraktion I desselben	keine charakteristische Reaktion
Fraktion II desselben	keine charakteristische Reaktion
Resen	gelb, gelbrot, grünbraun

¹⁾ Die Konzentration für diese Farbenreaktionen ist dieselbe wie bei Pontianak.

Hesse-Salkowski'sche Reaktion¹⁾.

Substanz	Chloroform	Schwefel- säure	Fluoreszenz	Tropfen- färbung
Phytosterin...	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fluor- eszenz der Schwefelsäure	blauviolett
Lupeol- cinnamat ...	farblos	hellgelb	grün	blauviolett
Oelartiger Körper.....	gelb	orange gelb	nicht vorhanden	keine charakter. Reaktion
Fraktion I desselben ...	—	—	—	—
Fraktion II desselben ...	gelbrot	rot	nicht vorhanden	—
Resen.....	dunkelgelb	braunrot	nicht vorhanden	—

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Ueber einen neuen Rhabarber vom Altai.

Von A. Tschirch und M. Ruszkowski.

(Eingegangen den 20. XII. 1912.)

Vor einiger Zeit erhielt der eine von uns (T.) von Herrn Woldemar Ferrein in Moskau einen Rhabarber zugesandt, der als vom Altai stammend bezeichnet wurde. Er war also an der Grenze von West-Sibirien und der Mongolei gesammelt und gab ein recht gutes Extrakt. Die Art wird sich bestimmen lassen, denn mittlerweile von Herrn Ferrein eingetroffene getrocknete Pflanzen der Art enthalten Früchte. Diese werden im nächsten Frühjahr im Berner botanischen Garten, der ja schon alle übrigen pharmakognostisch wichtigen Rheumarten enthält, ausgesät werden. Dann soll die Art bestimmt werden. Doch sei schon jetzt bemerkt, daß nach der chemischen Untersuchung die Art zur Rhaponticum-Gruppe gehört: die Rhizome und Wurzeln enthalten Rhaponticin.

¹⁾ Die Konzentration für diese Farbenreaktionen ist dieselbe wie bei Pontianak.