

**Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut
der Universität Bern.**

Untersuchungen über die Secrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

**23. Ueber das gelbe und rote Xanthorrhoea-
(Acaroid-) Harz**

Von K. Hildebrand.

(Eingegangen am I. XII. 1896.)

Die erste chemische Untersuchung der Xanthorrhoeaharze wurde im Jahre 1799 von Lichtenstein ausgeführt, der bei der Behandlung des Harzes mit Salpetersäure Pikrinsäure erhielt, ohne dieselbe jedoch als solche erkannt zu haben; er erwähnt ihren bitteren Geschmack und die Fähigkeit, Haut und Papier schön und dauerhaft gelb zu färben. Dieser ersten Untersuchung folgten dann bald eine Reihe anderer, so untersuchte die Xanthorrhoeaharze 1825 L. Widmann, 1839 Johnston, 1846 Stenhouse, 1866 Hlasiwetz und Barth, 1878 Hirschsohn, 1882 Dragendorff und 1883 wieder Hirschsohn. Eine eingehende Untersuchung der Xanthorrhoeaharze führte endlich 1893 Bamberger aus; derselbe fand im gelben Acaroidharze Paracumarsäure 10 Proz., Zimtsäure 1 Proz., Benzoessäure, einen dem Vanillin ähnlichen Körper und Paraoxybenzaldehyd, im roten Harze Paracumarsäure, eine dem Vanillin ähnliche Substanz und Paraoxybenzaldehyd. Die Zusammensetzung des gelben und des roten Harzes war bisher unbekannt.

Die Untersuchungen der Xanthorrhoeaharze wurden meist in der Weise ausgeführt, daß man Körper aus denselben isolierte, ohne Rücksicht auf ihr Vorkommen im Harze selbst zu nehmen.

Bei einer erneuten Untersuchung der Xanthorrhoeaharze stellte ich mir in erster Linie die Aufgabe, durch möglichst schwach wirkende Agentien die im Harze praeexistirenden Körper aus demselben zu isolieren und eine Zersetzung derselben zu verhüten, um dann allmählich zu stärkeren Agentien überzugehen und so einen Einblick in die Zusammensetzung des Harzes zu gewinnen. Die Untersuchung

der Harze sollte aber auch eine vergleichende sein, um hierdurch Anhaltspunkte zur chemischen Unterscheidung des roten und gelben Akaroidharzes zu erhalten.

Gelbes Xanthorrhoeaharz.

Das mit Alkohol gereinigte gelbe Harz war in Aether, Essigäther, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Kalilauge, Eisessig, Aceton und Phenol leicht löslich, wenig löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol, Toluol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Freie Säuren.

Zur Entfernung der freien Säuren schüttelte ich die ätherische Lösung des Harzes mit einer Sodalösung 1:1000, bis von derselben nichts mehr aufgenommen wurde. Die Natriumsalze der Säuren zersetzte ich mit verd. Schwefelsäure, schüttelte dann mit Aether aus, nach dessen Verdunsten ein krystallinischer Rückstand hinterblieb, der zum Teil in Chloroform löslich war. Der in Chloroform nicht lösliche Teil, wiederholt umkrystallisiert und getrocknet, schmolz bei 206°. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

I.	II.	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65,98	C = 65,96	C = 65,85
H = 4,71	H = 4,76	H = 4,89.

Vorliegende Säure war demnach *Paracumarsäure*.

Die in Chloroform lösliche Substanz war *Zimtsäure*, die ich nach wiederholtem Umkrystallisieren durch die Reaktionen und die Elementaranalyse identifizieren konnte. Die Verbrennung im Sauerstoffstrome ergab:

		Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72,96 Proz.	C = 72,79 Proz.	C = 72,97 Proz.
H = 5,51 „	H = 5,29 „	H = 5,41 „

Aldehyde.

Die Aldehyde isolierte ich nach dem bekannten Verfahren durch Ausschüttelung mit konzentrierter Natriumsulfitlösung und Zersetzen der hierbei entstandenen Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, Um Verlusten durch Erwärmen vorzubeugen, verdrängte ich das hierbei entstandene SO_2 mit Kohlensäureanhydrid. Die gereinigten Aldehyde bestanden aus dem schon von Bam-

berger¹⁾ wohlcharakterisierten Paraoxybenzaldehyd und einem in Petroläther löslichen Aldehyd, der wohl die Reaktionen des Vanillins gab, dessen Schmelzpunkt aber bei 89° lag. Die Ausbeute war gering: nur wenige Krystalle. Die Anwesenheit des Vanillins im gelben Xanthorrhoeaharze bedarf also noch der Bestätigung durch die Elementaranalyse.

Ester.

Die ätherische Lösung des von den freien Säuren und den Aldehyden befreiten Harzes schüttelte ich so lange mit 1 Proz. Kalilauge in der Kälte rasch aus, bis alles Harz in dieselbe übergegangen war, dann trennte ich die Lösung des Harzes vom überstehenden Aether, den ich noch um nachträgliche Verseifung zu verhindern so lange mit Wasser schüttelte, bis er nicht mehr alkalisch reagierte. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine wohlriechende, dunkelbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine weiße Masse abgesetzt hatte, von welcher ich den flüssigen Teil abfiltrierte. Ich wiederholte dies so oft, bis sich kein Bodensatz mehr bildete. Den abgeschiedenen Teil versuchte ich aus verschiedenen Lösungsmitteln zu krystallisieren, was mir jedoch nicht gelang. Unter dem Mikroskope konnte ich zwar Krystallbildung beobachten, aber immer waren die Krystalle noch von kleinen Tropfen begleitet. Mit dem flüssigen Teile führte ich einige Elementaranalysen aus, die aber so verschiedene Resultate ergaben, daß ich einsah, hier keinen einheitlichen Körper vor mir zu haben. Darauf versuchte ich zu fraktionieren, aber schon bei mäßig hoher Temperatur zersetzte sich die Flüssigkeit unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe. Es blieb mir somit nichts anderes übrig, als mir noch einmal diese Ester herzustellen. Einen Teil derselben verseifte ich mit Kalilauge, wobei ich Zimtsäure erhielt, die ich durch Schmelzpunkt und Verbrennung identifizierte. Den Alkohol konnte ich nicht fassen. Einen anderen Teil stellte ich ca. 1 Monat in den Krystallisierschrank. Nach einiger Zeit hatten sich wieder die Krystalle abgeschieden, die ich sammelte und durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem Alkohol endlich rein erhielt. Dieselben zeigten getrocknet den Schmelzpunkt von 44°. Die Verbrennung ergab:

¹⁾ Bamberger, Monatshefte für Chemie, 1893, p. 333.

	Berechnet für
C = 82,00 Proz.	$C_{18}H_{16}O_2$
H = 6,25 „	C = 81,82 Proz.
	H = 6,06 „

Vorliegender Körper war also Styracin, was auch noch dadurch bestätigt wurde, daß ich bei der Verseifung desselben einerseits Zimtsäure, andererseits Zimtalkohol erhielt. Den wohlriechenden flüssigen Anteil halte ich für Zimtsäurephenylpropylester, der nach Beilstein nicht unzersetzt fraktionierbar ist. Die Ausbeute war aber so gering, daß ich diesen Ester nicht weiter identifizieren konnte.

Harzester (Resine).

1. Die gebundenen Säuren.

Durch die alkalische Lösung des Harzes, wie sie bei der Darstellung der Ester resultierte, leitete ich 24 Stunden lang Wasserdämpfe, schied dann das Harz mit verdünnter Schwefelsäure ab und schüttelte das erkaltete Filtrat mit Aether aus, bei dessen Verdunsten sich Krystalle abschieden. Diesen Versuch wiederholte ich mit immer stärkerer Kalilauge so lange, bis beim Verdunsten des Aethers keine Krystallabscheidung mehr stattfand und ich den Harzester für vollständig verseift ansehen konnte.

Die Krystalle behandelte ich wie oben bei den freien Säuren angegeben und erhielt einerseits Zimtsäure, durch die Reaktionen, den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse identifiziert. Dieselbe ergab:

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_8O_2$
C = 72,86 Proz.	C = 72,97 Proz.
H = 5,29 „	H = 5,41 „

Andererseits erhielt ich Paracumarsäure, Schmelzpunkt 206°. Bei 100° getrocknet und verbrannt, erhielt ich:

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_8O_2$
C = 65,59 Proz.	C = 65,85 Proz.
H = 4,96 „	H = 4,98 „

2. Der Harzalkohol des gelben Acaroidharzes, das Xanthoresinotannol.

Das bei der Verseifung mit Kalilauge erhaltene Tannol reinigte ich durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Der asche-

treie Harzalkohol war unlöslich in Aether, während das ursprüngliche Harz sich leicht in der doppelten Menge Aether löste, ebenso war das Tannol in Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, aber leicht löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol.

Die Verbrennung des Tannols ergab folgende Zahlen:

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{43}H_{46}O_{10}$
C = 71,73	C = 71,76	C = 71,88	C = 71,77 Proz.
H = 6,19	H = 6,26	H = 6,14	H = 6,19 „

Mit Benzoylchlorid liefs sich das Tannol leicht in alkalischer Lösung benzoylieren. Das gereinigte Benzoylderivat zeigte einen auffallenden Gegensatz in Bezug auf seine Lösungsverhältnisse zum Tannole. Es war meist in den Lösungsmitteln, in denen sich das Tannol löste, unlöslich und umgekehrt. Der Benzoylester war unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, verdünnter Kalilauge (durch starke wurde er verseift), Aether und Petroläther, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Essigäther. Bei der Verbrennung erhielt ich:

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{43}H_{45}O_{10} \cdot C_6H_5CO$
C = 72,46 Proz.	C = 72,45 Proz.	C = 72,40 Proz.	C = 72,63
H = 5,92 „	H = 5,94 „	H = 5,81 „	H = 6,06

Es ist also im Tannole eine Hydroxylgruppe vorhanden, was ich auch durch die Acetylierung bestätigt fand, die ich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohre ausführte, das ich im Schiefsofen 24 Stunden lang auf 180° erhitze. Der Acetylester zeigte dieselben Lösungsverhältnisse wie der Benzoylester, war aber in Eisessig löslich, während jener sich nicht darin löste. Die Verbrennung ergab:

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{43}H_{45}O_{10} \cdot CH_3CO$
C = 66,04 Proz.	C = 66,10 Proz.	C = 66,24 Proz.
H = 7,07 „	H = 7,14 „	H = 7,25 „

Dem Xanthoresinotannol kommt also die Formel zu: $C_{43}H_{45}O_9OH$. Es ist homolog dem Erythroresinotannol (siehe unten).

Der Nachweis von Methoxygruppen, nach der Methode von Zeisel, war negativ.

Zinkstaubreduktion des Xanthoresinotannols.

Die Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom ausgeführt ergab eine stark fluoreszierende, nach Phenol riechende Flüssigkeit, die ich zur Bindung der Phenole mit Natronlauge schüttelte, die Phenole erhielt ich durch Abscheidung mit verdünnter Schwefelsäure aus ihren Natriumsalzen und Uebertreiben mit Wasserdämpfen rein. Dieselben bestanden vorwiegend aus Carbonsäure.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe wiederholt fraktioniert ergaben:

Fraktion I	81°	}	stark lichtbrechend.
II	111°		

III. Der Rest ging bei über 200° über. Derselbe bestand aus Naphthalin oder einem seiner Derivate, was ich durch Ueberführen in Fluoreszin und dessen spektralanalytische Untersuchung feststellen konnte.

Fraktion I war Benzol, das in Nitrobenzol und dieses in Anilin übergeführt wurde, letzteres ergab die Isonitrilreaktion.

Fraktion II bestand aus Toluol, es gab oxydiert Benzoesäure. —

Nitrifikations- und Oxydationsversuche
des Xanthoresinotannols.

Durch Einwirkung von Salpetersäure geht der Harzalkohol direkt in Pikrinsäure über, zu deren Darstellung das Akaroid-Harz schon von Stenhouse¹⁾ empfohlen wurde.

Um die Wirkung anderer Oxydationsmittel zu prüfen, verwendete ich ein Tannol, das längere Zeit am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, sich nicht mehr veränderte. Durch die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf dieses Tannol erhielt ich einige Krystalle, die den Schmelzpunkt der Paracumarsäure zeigten, jedoch war die Ausbeute, auch bei einer Wiederholung dieses Versuches mit demselben Tannol, so gering, daß ich sie nicht weiter identifizieren konnte. Andere Oxydationsmittel wirkten auf den Harzalkohol ebensowenig ein, als Reduktionsmittel.

¹⁾ John Stenhouse, Annalen der Chemie und Pharmacie. 1846. Bd. 57, p. 84.

Das gelbe Akaroidharz hat demnach folgende Zusammensetzung:

- a) Freie Säuren
1. Paracumarsäure 4 Proz.,
 2. Zimtsäure 0,5 Proz.
- b) An Tannol gebundene Säuren
1. Paracumarsäure 7 Proz.,
 2. Zimtsäure 0,6 Proz.

ausserdem:

Styracin und (wahrscheinlich) Zimtsäurephenylpropylrester 1 Proz.

Paraoxybenzaldehyd und (wahrscheinlich) Vanillin 0,6 Proz.,

endlich:

Xanthoresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäurerester) 80 Proz., das mit der Paracumarsäure als Xanthoresinotannolparacumarsäureester die Hauptmenge des Harzes bildet. Der Rest sind Verunreinigungen.

Das rote Xanthorrhoeaharz.

Das von mir untersuchte rote Harz bezog ich von der Firma Caesar & Loretz. Es waren kleine rotbraune, stark bestaubte Stücke von glänzendem Bruche mit ca. 10 Proz. Verunreinigungen. Das mit Alkohol gereinigte Harz war löslich in Aether-, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol, wenig löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Freie Säuren.

Bei der Darstellung der freien Säuren, analog wie beim gelben Harze, erhielt ich nur Paracumarsäure, die umkrystallisiert bei 206° schmolz und bei 100° getrocknet und verbrannt, folgendes Resultat lieferte:

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8O_3$
I	II	
C = 65,69 Proz	C = 65,72 Proz.	C = 65,85 Proz
H = 4,99 „	H = 5,03 „	H = 4,89 „

Zimtsäure, welche im gelben Harze als freie Säure, sowie im Styracin und Zimtsäuretannolester vorkommt, konnte ich hier nicht nachweisen, so dass das Fehlen oder Vorhandensein dieser Säure ein gutes Unterscheidungsmittel für die beiden Harze ist.

Von Aldehyden enthält das rote Harz ebenfalls den **Paraoxybenzaldehyd**, während Vanillin oder eine ihm ähnliche Substanz von mir nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Untersuchung auf Ester erhielt ich geringe Mengen einer nach Zimtaldehyd riechenden Substanz, dagegen weder Styrcin noch Zimtsäurephenylpropylester.

Harzester (Resine).

1) Die gebundenen Säuren.

Bei der Verseifung einer größeren Menge des von den freien Säuren und den Aldehyden befreiten Harzes mit Wasserdampf erhielt ich aus dem Destillate wenige Krystalle, welche den Schmelzpunkt der **Benzoessäure** (121°) hatten.

Bei der Verseifung mit Kalilauge, wie beim gelbem Harze durchgeführt, erhielt ich wieder **Paracumarsäure**, Schmelzpunkt 206° und zwar nur diese.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure ergab:

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8O_3$
I.	II.	
C = 65,68 Proz.	C = 65,98 Proz.	C = 65,85 Proz.
H = 4,82 „	H = 4,99 „	H = 4,89 „

2) Der Harzalkohol des roten Acaroidharzes, das Erythroresinotannol.

Das bei der Verseifung erhaltene und gereinigte Tannol war ein sehr voluminöses, chokoladebraunes Pulver, das in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol löslich war, sich aber nicht löste in Aether, Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff:

Die Verbrennung ergab:

Gefunden:			Berechnet für $C_{40}H_{40}O_{10}$
I.	II.	III.	
C = 70,94 Proz.	C = 70,82 Proz.	C = 70,79 Proz.	C = 70,85 Proz.
H = 5,81 „	H = 5,83 „	H = 5,88 „	H = 5,84 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung war bei diesem Tannole ebensowenig ausführbar, als bei demjenigen des gelben Harzes, da sich diese Harzalkohole mit so dunkler Farbe im Phenole lösten, daß der Erstarrungspunkt nicht mit Sicherheit beobachtet werden kann. Eine Bestimmung mit dem **Beckmann'schen** Apparate unter-

liefs ich deswegen, weil bei Körpern mit so hohem Molekulargewicht die Differenzen zu geringe sind, um sichere Resultate zu ergeben.

Das Erythroresinotannol liefs sich ebenso leicht Benzoylieren und Acetylieren wie das Xanthoresinotannol. Es trat auch hier ein Benzoyl- resp. Acetylrest ein. Auch hier beobachtete ich dieselben Unterschiede in Bezug auf Löslichkeit wie bei den betreffenden Harz-Estern des gelben Harzalkohols. Die Verbrennung des

Benzoylestern des Erythroresinotannols ergab.

Gefunden:

I.	II.	III.
C = 72,07 Proz.	C = 71,80 Proz.	C = 72,11 Proz.
H = 5,52 „	H = 5,68 „	H = 5,54 „

Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10}C_6H_5CO$

C = 71,93 Proz.

H = 5,62 „

Bei der Verbrennung des Acetylestern erhielt ich:

Gefunden:

Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10}CH_3CO$

I.	II.	
C = 69,57 Proz.	C = 69,59 Proz.	C = 69,79 Proz.
H = 5,71 „	H = 5,95 „	H = 5,83 „

Auch im Erythroresinotannol ist also wie bei allen Resinotannolen nur eine OH-Gruppe vorhanden. Ihm kommt die Formel zu:



Mit Salpetersäure ging dieses Tannol ebenfalls in Pikrinsäure über, während andere Oxydationsmittel auf dasselbe nicht einwirkten. Bei der Zinkstaubdestillation erhielt ich nur Benzol und Phenol.

Das rote Xanthorrhoeaharz hat demnach folgende Zusammensetzung:

a) Freie Säuren

Paracumarsäure 1 Proz.

b) an Tannol gebundene Säuren

Paracumarsäure 2 Proz.

Benzoësäure (geringe Mengen).

c) Aldehyde

Paraoxybenzaldehyd 0,6 Proz.

d) Tannole

Erythroresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäureester) 85 Proz.

Der Rest bestand aus Verunreinigungen.

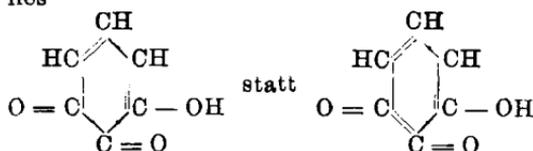
Die Hauptmasse des roten Harzes bildet der Erythroresinotannolparacumarsäureester.

Eine ausführliche, auch die Litteratur eingehend berücksichtigende Arbeit über den Gegenstand erscheint gesondert im Druck.

Berichtigungen.**Farbenreaktion der Gallussäure und des Tannins.**

Von Erich Harnack.

S. 542 lies

**Zur Prüfung des Chininsulfats.**

Von Melchior Kubli.

S. 575 Zeile 6 von unten muß nach „ein größerer Gehalt des Nebenalkaloides“ eingeschaltet werden

„die Menge der Abscheidung vermindert und verzögert, oder letztere bleibt auch ganz aus, wenn der Gehalt des Nebenalkaloides“

S. 577 Zeile 14 von oben muß nach „Spuren von Chinidinsulfat“ eingeschaltet werden

„dem Chininsulfat“

S. 578 Zeile 8 von oben muß statt „0,7“ „0,71“ gesetzt werden.

S. 581 Zeile 11 von unten muß es statt „16—30“ heißen „15—30“.

S. 582 Zeile 9 von oben muß nach „entweder gekörnt“ eingeschaltet werden

„oder nicht gekörnt“.

S. 585 Zeile 9 von unten fehlt hinter „hält oder nicht hält“ das obere Ausführungszeichen.“.