

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

**Untersuchungen über die Sekrete.**

**68. Ueber die Albane und das Fluavil der Sumatra-  
guttapercha.**

Von A. Tschirch und O. Müller.

**Vorbemerkung.**

Vor einiger Zeit (1903) habe ich in diesem Archiv über Untersuchungen berichtet, die ich über das Alban der Guttapercha angestellt hatte und mitgeteilt, daß es mir gelungen sei, das Alban in drei Körper zu zerlegen. Die nachfolgenden Untersuchungen sind eine Fortsetzung dieser Studie, die besonders durch die Romburgh'sche Mitteilung über die Abspaltung von Zimmtsäure bei der Verseifung einiger aus Guttapercha von holländisch Guinea und von Palaquium calophyllum kristallinisch erhaltener Körper hervorgerufen wurde.

Es zeigte sich, daß sämtliche Albane und auch eines der Fluavile bei der Hydrolyse Zimmtsäure und charakteristische Resinole liefern.

Ueber die benutzte Terminologie habe ich in dem Aufsätze über die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea berichtet (No. 67).

Tschirch.

**$\alpha$ -Sumalban (Krystallalban).**

Das  $\alpha$ -Sumalban, Schmp. 228° C., aus dem Rohalban alter pulverig zerfallener Guttapercha gewonnen, lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) zwei Spaltlinge, eine Säure und einen Harzalkohol, das  $\alpha$ -Sumalbaresinol.

Die Säure wurde als Zimmtsäure erkannt, wie dies zuvor schon van Romburgh bei der Verseifung einer kleinen Menge dieser selben Substanz, die ich ihm gesandt, festgestellt hatte.

$\alpha$ -Sumalbaresinol ließ sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und wurde daraus in kleinen feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Besser noch krystallisierte dieser Körper aus Aceton. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 207° C. Nach dem Trocknen der Substanz bei 110° C. wurde sie analysiert und folgende Resultate erhalten:

0,1143 Substanz lieferten 0,3552  $\text{CO}_2$  und 0,1155  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1391 " " 0,4309 " " 0,1416 "

Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	im Mittel	$\text{C}_{59}\text{H}_{84}\text{O}_3$ : $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_2$ :
C	84,28	84,48	84,38	84,35 84,27
H	11,33	11,41	11,37	11,35 11,24.

### $\beta$ -Sumalban (Sphäritalban).

$\beta$ -Sumalban, Schmp.  $152^\circ \text{C}$ ., aus alter Guttapercha, lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) gleichfalls eine Säure und einen Alkohol, das  $\beta$ -Sumalbaresinol.

Die Säure schmolz bei  $132^\circ \text{C}$ ., gab mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt deutlich Benzaldehydreaktion und erwies sich somit als Zimmtsäure.

Das sowohl aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende  $\beta$ -Sumalbaresinol schmolz bei  $151^\circ \text{C}$ .

Der bei  $110^\circ \text{C}$ . gut getrocknete Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1296 Substanz lieferten 0,3999  $\text{CO}_2$  und 0,1295  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1700 " " 0,5251 " " 0,1719 "

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{O}_3$ :
C	84,15	84,24	84,20	84,27
H	11,21	11,33	11,27	11,24.

Das Molekulargewicht für das  $\beta$ -Sumalbaresinol wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode mit Aceton als Lösungsmittel bestimmt.

Siedepunkt des Acetons =  $56^\circ \text{C}$ . Molekulare Siedepunkterhöhung für Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19,565.

Substanz in Gramm	Gesamtsubstanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille	Erhöhung für Gesamtsubstanz	Gefundenes Mol.-Gew.	Im Mittel
			1,127				
0,2202	0,2202	1,1254	1,155	0,028	0,028	681,3	704
0,1862	0,4064	2,0771	1,178	0,023	0,051	690,4	
0,1387	0,5451	2,7861	1,193	0,015	0,066	732,2	
0,1608	0,7059	3,6081	1,213	0,020	0,086	711,1	

Berechnetes Molekulargewicht für  $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{O}_2$  = 712.

$\beta$ -Sumalban aus Handelsguttapercha lieferte ebenfalls bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zwei Spaltungsprodukte. Die erhaltene Säure war ebenfalls Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt lag scharf bei  $132^{\circ}$  C. und beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure trat deutlich Benzaldehydgeruch auf.

Der zweite Spaltling, das  $\beta$ -Sumalbaresinol, krystallisierte gut aus verdünntem Alkohol und Aceton. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz dieser Körper bei  $150^{\circ}$  C.

Die Analysen des bei  $110^{\circ}$  C. gut getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

0,0843 Substanz lieferten 0,2599  $\text{CO}_2$  und 0,0836  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1016 " " 0,3126 " " 0,1012 "

Gefunden:				Berechnet für	
1.	2.	im Mittel		$\text{C}_{20}\text{H}_{80}\text{O}_2$ :	$\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{O}_2$ :
C 84,09	83,92	84,00		84,27	84,21
H 11,12	11,17	11,15		11,24	11,11.

Die Molekulargröße wurde ebenfalls nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode mit Aceton als Lösungsmittel bestimmt.

Siedepunkt des Acetons =  $56^{\circ}$  C. Molekulare Siedepunkterhöhung des Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19,565

Substanz in Gramm	Gesamt- substanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille	Erhöhung für Gesamt- substanz	Gefundenes Mol.-Gew.	Im Mittel
			1,127				
0,2202	0,2202	1,1254	1,155	0,028	0,028	681,4	
0,1862	0,4064	2,0771	1,180	0,025	0,053	664,3	680,7
0,1895	0,5959	3,0455	1,201	0,021	0,074	697,7	

Berechnetes Molekulargewicht für  $\text{C}_{20}\text{H}_{80}\text{O}_2 = 712$ .

" " "  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{O}_2 = 684$ .

### $\gamma$ -Sumalban (Isosphäritalban).

$\gamma$ -Sumalban aus Handelsguttapercha ergab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gleichfalls Zimmtsäure (Schmp.  $132^{\circ}$  C.) und einen Alkohol, das  $\gamma$ -Sumalbaresinol.

$\gamma$ -Sumalbaresinol krystallisierte ebenfalls aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen Nadeln, welche bei  $171^{\circ}$  C. schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant

Da nur eine geringe Menge  $\gamma$ -Sumalbaresinol zur Verfügung stand, konnte nur eine Analyse ausgeführt werden.

0,0982 Substanz lieferten 0,3008 CO und 0,0984 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:                      Berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>:

C 83,55                      83,34

H 11,23                      11,11.

Da das Guinafluavil aus der Guttapercha von Palaquium Supfianum sich als ein Zimmtsäureester erwiesen hatte, war es natürlich von Interesse, die Sumafluavile aus alter Guttapercha und aus Handels-guttapercha, die gleichfalls noch zur Verfügung standen, daraufhin zu prüfen.

Das Sumafluavil aus alter Guttapercha war bereits durch wiederholtes Fällen gereinigt. Es wurde diese Operation noch zweimal wiederholt, indem das Fluavil, um etwaige Beimengungen von Albananteilen abzutrennen, mit kaltem Alkohol kurze Zeit digeriert, dann der ungelöste Teil abfiltriert und das klare gelbe Filtrat in schwach salzsäurehaltiges Wasser eingegossen wurde, wodurch das gelöste Fluavil wieder zur Abscheidung kam. Dies so gereinigte Fluavil wurde alsdann nach dem Trocknen mit alkoholischem Kali in der gleichen Weise wie oben behandelt.

Auch hier ließ sich eine Spaltung des Sumafluavils beobachten und eine Säure, die sich als Zimmtsäure charakterisieren ließ, nachweisen. Der entsprechende Alkohol war jedoch bis jetzt weder aus verdünntem Alkohol, noch aus Aceton in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Das Sumafluavil der Handelsguttapercha war noch nicht gefällt und war noch in den stark eingeeengten Mutterlaugen gelöst. Aus der nahezu zwei Jahre stehenden alkoholischen Fluavillösung hatten sich nur noch ganz geringe Spuren von Alban ausgeschieden. Durch Eingießen der konzentrierten Fluavillösung in schwach salzsäurehaltiges Wasser wurde das Fluavil zur Abscheidung gebracht und zur weiteren Reinigung diese Operation noch einige Male wiederholt. Nach dem Trocknen behandelten wir auch dieses Sumafluavil mit alkoholischem Kali, konnten jedoch trotz wiederholter Versuche bei Verwendung schwächerer und stärkerer Lösungen, sowie längerer Einwirkungsdauer keine Spaltung feststellen.

Die völlig harzfreie Sumagutta alter Guttapercha, wie der Handelsguttapercha, erwies sich als völlig resistent gegen alkoholisches Kali.

Auch mit diesen Körpern haben wir mehrere Cholesterinreaktionen angestellt und diese ebenfalls mit Phytosterin aus Grasblättern verglichen. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

## Phytosterinreaktionen.

0,002—0,003 g Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzen. Farbenübergänge nach einander beobachten.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin . . . .	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
$\alpha$ -Sumalban . . . .	vorübergehend rosenrot — rot — rotviolett — orangebraun.
$\beta$ -Sumalban . . . .	" rosenrot — kirschrot — orangebraun.
$\gamma$ -Sumalban . . . .	" rosenrot — rot — orangebraun.
Sumafuavil . . . .	gelbrot — rot — braunrot — braun.
$\alpha$ -Sumalbaresinol . .	vorübergehend rosa — rotviolett — orangebraun.
$\beta$ -Sumalbaresinol . .	" rosa — rotviolett — orangebraun.
$\gamma$ -Sumalbaresinol . .	" rosa — rotviolett — orangebraun.

0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure durchschütteln. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen (Tropfenfärbung).

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . . . .	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
$\alpha$ -Sumalban . . . .	farblos	bräunlich-gelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
$\beta$ -Sumalban . . . .	"	orange-gelb	"	"
$\gamma$ -Sumalban . . . .	"	gelb	"	"
Sumafuavil . . . .	bräunlich	bräunlich-gelb	" (schwach)	braun
$\alpha$ -Sumalbaresinol . .	schwach gelb	bräunlich-gelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
$\beta$ -Sumalbaresinol . .	farblos	"	"	"
$\gamma$ -Sumalbaresinol . .	"	schwach gelb	"	"

Substanz	Einige Kristalle auf dem Uhrglas mit konzentrierter Schwefelsäure benetzen	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin . . . .	sofort orangegelb	farblos
$\alpha$ -Sumalban . . . .	nach kurzer Zeit gelb, allmählich gelöst	farblos
$\beta$ -Sumalban . . . .	sofort mit gelber Farbe gelöst	erst nach einigen Minuten rot
$\gamma$ -Sumalban . . . .	wie $\beta$ -Sumalban	nach kurzer Zeit rot
Sumalbanan . . . .	sofort rotbraun, nicht gelöst	sofort rosa
Sumafuavil . . . .	sofort braunrot, Substanz gelöst	sofort bräunlichgelb
$\alpha$ -Sumalbaresinol . .	sofort gelb, allmählich gelöst	zuerst gelbrot, dann rein gelb
$\beta$ -Sumalbaresinol . .	"	"
$\gamma$ -Sumalbaresinol . .	"	"

Einige Milligramme Substanz in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Auftretende Zonenbildung innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden und nach zwei Tagen beobachtet (Tschirch'sche Reaktion).

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin . . . .	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Diese zieht sich in die Schwefelsäure und verleiht dieser grüne Fluoreszenz. Mittelschicht bald rosa	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: intensiv gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos oder gelb. Fluoresz. in der Schwefelsäure.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone und in der Schwefelsäure.
$\alpha$ -Sumalban . . . . (Krystallalban)	Nach einer Viertelstunde gelbrote Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: farblos od. schwach rosa. Oben: farblos.	Oben: Licht-rötlich. Mitte: Licht-violett. Unten: braun. Schwache Fluoreszenz in den oberen Schichten.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
$\beta$ -Sumalban . . . (Sphaeritalban)	Sofort gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Chloroform bald rosa.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: fleischrot. Meergrüne Fluoreszenz in den oberen Schichten und in der gelbbraunen Zone	Oben: fleischrot. Mitte: tief violett. Unten: braun. Sehr starke Fluoreszenz in allen Schichten.
$\gamma$ -Sumalban . . . (Isosphaeritalban)	Wie $\beta$ -Sumalban.	Wie $\beta$ -Sumalban.	Wie $\beta$ -Sumalban.
Sumalbanan . . .	Nach einer Viertelstunde schwach rotbraune Zone an der Berührungsstelle.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: schwach rötlich. Oben: farblos.	Unten: braun. Mitte: violett. Oben: farblos. Keine Fluoreszenz.
Sumafuavil . . .	Sofort tief gelbrote Zone. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: tief gelbrote Zone. Mitte: farblos. Oben: gelblich od farblos Fluoreszenz in den oberen Schichten und der Zone.	Unten: farblos. Darüber: tief gelbrote Zone. Chloroform: farblos oder schwach gelb.
$\alpha$ -Sumalbaresinol .	Nach einer Viertelstunde schwach gelbrote Zone. Chloroformschicht unten bräunlichgelb, oben farblos. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: schwach gelb. Oben: violett. In der Zone und in den oberen Schichten Fluoreszenz.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chlorof.: rötlich violett. Meergrüne Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.
$\beta$ -Sumalbaresinol .	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Mitte: bräunlichgelb. Oben: rötlich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: lebhaft violett. Fluoreszenz in den oberen Schichten und der gelbroten Zone.	Wie $\alpha$ -Sumalbaresinol.
$\gamma$ -Sumalbaresinol .	Schwach gelbrote Zone Chloroform unten bräunlichgelb; oben schwach rötlich.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: schwach violett.	Wie $\alpha$ -Sumalbaresinol.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die von uns aus Guttapercha von Sumatra und Deutsch-Neu-Guinea isolierten Körper. Die Formeln sind vorläufige.

## Sumatra-Guttapercha.

## Guinea-Guttapercha.

Substanz	Schmp.	C	H	Formel	Ber. a. d.		Substanz	Schmp.	C	H	Formel	Ber. a. d.	
					C	H						C	H
Guinagutta . . . . .	—	88,08	11,90	$C_{10}H_{16}$	88,24	11,76	Sumagutta . . . . .	—	—	—	—	—	—
Guinalban . . . . .	62°	84,75	12,93	$C_{18}H_{30}O$	84,71	12,94	Sumalban . . . . .	61°	86,07	10,57	$C_{80}H_{44}O$	85,71	10,47
$\alpha$ -Guinalban . . . . .	171°	85,59	11,72	$C_{12}H_{20}O$	85,42	11,85							
(Nadelalban)													
$\beta$ -Guinalban . . . . .	136°	84,91	10,11	$C_{28}H_{42}O$	84,62	10,25	$\alpha$ -Sumalban . . . . .	228°	84,74	9,41	$C_{80}H_{50}O_2$	84,90	9,43
[Kristall-(Nadelalban)]							(Kristallalban)				$C_{40}H_{38}O_2$	85,10	9,57
$\gamma$ -Guinalban . . . . .	111°	84,47	10,24	$C_{28}H_{42}O$	84,62	10,25	$\beta$ -Sumalban . . . . .	152°	82,52	10,05	$C_{80}H_{44}O_2$	82,54	10,09
(Sphaeritalban)							(Sphaeritalban)						
							$\gamma$ -Sumalban . . . . .	142°	82,27	10,28	$C_{80}H_{44}O_2$	82,54	10,09
							(Isosphaeritalban)						
$\alpha$ -Guinafluavil . . . . .	83°	83,34	11,50	$(C_{28}H_{38}O)_2$	83,54	11,39							
$\beta$ -Guinafluavil . . . . .	72°	81,46	11,18	$C_{18}H_{34}O$	81,82	10,90							
$\beta$ -Guinalbaresinol . . . . .	104°	—	—	—	—	—	$\alpha$ Sumalbaresinol . . . . .	207°	84,38	11,37	$C_{10}H_{30}O_2$	84,27	11,24
$\gamma$ Guinalbaresinol . . . . .	168°	83,84	11,87	$C_{36}H_{44}O$	83,42	11,77	$\beta$ -Sumalbaresinol . . . . .	151°	84,20	11,27	$C_{80}H_{50}O_2$	84,27	11,24
							$\gamma$ -Sumalbaresinol . . . . .	171°	83,55	11,23	$C_{80}H_{54}O_2$	83,34	11,11
$\alpha$ Guinafluaviloresinol . . . . .	136°	80,43	12,36	$C_{28}H_{48}O_2$	80,77	11,54	Sumafluaviloresinol . . . . .	—	—	—	—	—	—

Die Untersuchung wird fortgesetzt.