

Eine chemische Untersuchung der Harzmäntel von *Sarcocaulon rigidum* Schinz.

Von

P. KARRER und KURT SCHWARZ.

Die Stengel der in Südafrika einheimischen *Sarcocaulon*-Arten sind von eigentümlichen dichten Harzmänteln umhüllt. Mit der chemischen Zusammensetzung dieses Harzes beschäftigt sich eine unter Leitung von A. TSCHIRCH entstandene Dissertation von HUBERT SCHULZ.¹⁾ Auf Wunsch von Herrn Prof. HANS SCHINZ in Zürich haben wir dieses *Sarcocaulon*harz einer orientierenden Untersuchung unterzogen.

SCHULZ isolierte aus *Sarcocaulon*harz zwei Hauptfraktionen, die in folgender Art charakterisiert wurden:

- I. Mit Petroläther ausziehbares Fett. Dieses bestand aus einem „Fett“ und einem Körper, welcher aus heissem Alkohol in Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt 73—74° aufwies. Aus dem „Fett“ liess sich durch Verseifen eine Fettsäure gewinnen, deren Menge aber weder für eine Analyse noch anderweitige Charakterisierung ausreichte.
- II. Mit Alkohol ausziehbarer Anteil, bestehend aus einem Alkohol *Sarcocaulin* $C_{13}H_{24}O_2$ vom Schmelzpunkt 78° und einem wachsartigen Stoff, der sich durch Ammonkarbonat, Natriumkarbonat und Alkalien fraktionieren liess.

Das uns zur Verfügung stehende *Sarcocaulon*harz bestand teils aus weichen, jüngeren, teils aus harten und spröden älteren Teilen. Die beiden Harzarten wurden gesondert verarbeitet; sie erwiesen sich in bezug auf chemische Zusammensetzung qualitativ gleichartig, doch scheinen in quantitativer Hinsicht Unterschiede zu bestehen.

Zur ersten Extraktion des Harzmaterials, von welchem 225 g spröde, 480 g weiche Beschaffenheit hatten, verwendeten wir Äther statt den von SCHULZ empfohlenen Petroläther. Die Extraktion geschah im Soxhlet-Apparat. Nachdem der Äther keine Substanz mehr auf-

¹⁾ Bern. 1906.

nahm, dampften wir die Lösung zur Trockene ein. Ein Vorversuch zeigte, dass der Rückstand keine wägbaren Mengen mit Wasserdampf flüchtiger Anteile enthielt. Er wurde daher wieder in 150 cc. Äther gelöst, die Lösung mit demselben Volumen Alkohol verdünnt und der Äther daraus grösstenteils abdestilliert. Dabei fiel ein in Alkohol schwer lösliches Wachs aus, welches man nach längerem Stehen in der Kälte abnutschte. Wir bezeichnen diese Wachsfraktion mit a); das spröde Sarcocaulonwachs ergab ca. 11%, das weiche 5%.

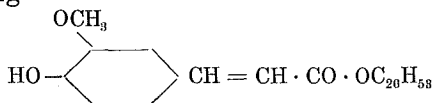
Untersuchung des Wachses a).

Beim Umkristallisieren aus Ligroin blieben ca. 4% Substanz ungelöst (b). Die aus Ligroin kristallisierenden Anteile wurden 5 weiteren Kristallisationen aus demselben Lösungsmittel unterworfen, wobei sich der Schmelzpunkt allmählich von 65° bis auf 77—78° erhöhte. Analysen dieser Fraktion führten zu folgenden Werten:

0,006680 g Subst. gaben 0,018225 g CO₂ und 0,006910 g H₂O
 0,006855 „ „ „ 0,018850 „ CO₂ und 0,007320 „ H₂O.
 1,4948 g Subst. verbr. f. d. Verseifung 6,6 cc. $\frac{1}{2}$ n. NaOH
 1,1117 „ „ „ „ „ 5,1 „ $\frac{1}{2}$ n. NaOH.
 Gef. C = 74,41; 75,0 % H = 11,58; 11,9 % V. Z. 123 129.

Nach Schmelzpunkt und Analysendaten zu schliessen, handelt es sich hier um dieselbe Substanz, welche H. SCHULZ aus dem Petrolätherextrakt des Harzes neben dem „Fett“ isolierte und die er, allerdings ohne experimentelle Unterlage, als eine Säure, „wahrscheinlich eine ungesättigte der Formel C₁₅H₂₈O₂“ ansprach.²⁾

In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um eine Substanz, welche zum grössten Teil aus einem Ester der Ferulasäure mit Cerylalkohol, also der Verbindung



sowie freiem Cerylalkohol besteht; ausserdem kommt darin eine in methylalkoholischer Lauge unlösliche Beimengung vor.

Diese Resultate ergeben sich aus dem Verseifungsversuch. 3 g Wachs a) vom Smp. 76—78° wurden mit 50 cc. n. methylalkoholischer Kalilauge 6 Stunden im schwachen Sieden gehalten. Ein kleiner Teil (0,16 g) war auch nach dieser Zeit ungelöst; nach dem Abnutschen, Auswaschen mit verd. Lauge und Umkristallisieren aus Alkohol schmolz er bei 137—139°. Gef. C = 74,26 H = 12,46 %.

²⁾ p. 60, l. c.

Die von dieser Beimengung befreite methylalkoholisch-alkalische Flüssigkeit dampften wir im Vacuum zur Trockene ein, verrieben den Rückstand mit Wasser und ätherten die Masse nachher wiederholt aus. Es ergaben sich so eine klare wässrige, alkalische und eine klare ätherische Lösung.

Die erstere wurde nach dem Ansäuern mit Mineralsäure ebenfalls ausgeäthert. Beim Verdunsten dieses Ätherextraktes hinterblieben 0,6 g einer kristallinen Substanz, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser bei 167—169° schmolz. Auf Silbersalzlösung wirkte sie reduzierend, mit Bleiazetat entstand eine gelbe, flockige, mit Ferrichlorid eine braune Fällung. Diese Reaktionen sowie der Schmelzpunkt wiesen auf Ferulasäure hin; durch den Mischschmelzpunkt mit reiner Ferulasäure, der ebenfalls bei 167—169° lag, fand sich diese Annahme bestätigt.

Die ätherische Lösung, die neben der alkalisch-wässrigen Ferulasäurelösung erhalten worden war, hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 2,15 g einer farblosen Kristallmasse. Wir kristallisierten diese zuerst aus Alkohol, hierauf mehrmals aus Ligroin um. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 79—81°.

0,010955 g Subst. gaben 0,032765 g CO₂ und 0,013780 g H₂O.

C ₂₅ H ₃₂ O	Ber. C = 81,5	H = 14,2
	Gef. C = 81,57	H = 14,08

Schmelzpunkt und Analysenresultate wiesen auf Cerylalkohol hin. Da auch der Mischschmelzpunkt mit reinem Cerylalkohol aus chinesischem Wachs unverändert gefunden wurde, ist an der Identität der beiden Produkte nicht zu zweifeln.

Aus dem Gewichtsverhältnis, in welchem Ferulasäure und Cerylalkohol erhalten werden, muss der Schluss gezogen werden, dass die weisse kristallisierte Substanz vom Smp. 77—78° aus dem Wachs a) neben Ferulasäurecerylester erhebliche Mengen von freiem Cerylalkohol enthält.

Der Nachweis der Ferulasäure unter den Spaltprodukten des Sarcocaulonharzes setzt letzteres in nähere Beziehung zu anderen Harzen, denn Ferulasäure kann als eine eigentliche Harzsäure bezeichnet werden; so ist sie im Überwallungsharz der Schwarzkiefer³⁾, im Harz von *Asa foetida*⁴⁾ (Ferulaharz), im Umbelliferen-*Opopanax*⁵⁾ usw. nachgewiesen.

Die beim Umkristallisieren des Wachses a) ungelöste Beimengung b) wurde aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst und

³⁾ BAMBERGER. Monatshefte f. Chemie. 12. 452.

⁴⁾ HLASIWATZ, BARTH. Ann. d. Chem. 138. 64.

⁵⁾ TSCHIRCH, POLÁŠEK. Arch. f. Pharm. 235. 125.

nachher mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Als saure Komponente bildete sich hierbei eine nicht kristallisierende, schmierige Substanz, welche ähnliche Fällungsreaktionen wie Ferulasäure zeigte, jedoch nicht gereinigt werden konnte. Als neutrale Komponente wurde wieder etwas Cerylalkohol erhalten.

Untersuchung des vom Wachs a) befreiten Filtrates.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das Wachs a) ausgefallen war, enthält neben Spuren von Ferulasäure amorphe, gerbstoffartige Körper, für die keine Reinigungsmethoden gefunden werden konnten und die wir bisher nicht weiter untersuchten, ferner ein Phytosterin und eine zweite Neutralsubstanz.

Der Gang der Aufarbeitung gestaltete sich folgendermassen: wir dampften die alkoholische Mutterlauge im Vakuum zur Trockene ein, nahmen den Rückstand in Äther auf und trennten nun mittels verdünnter Natronlauge in saure und neutrale Anteile.

Saure Bestandteile. Sie wurden durch Ansäuern der alkalischen Lösung abgeschieden. 480 g weiches Sarcocaulonharz ergaben ca. 50 g, 250 g sprödes Harz 30 g dieser Fraktion. Durch längeres Digerieren mit 5%iger NaHCO_3 -Lösung liess sie sich in einen bicarbonatlöslichen und einen bicarbonatunlöslichen Teil zerlegen. Der erstere fällt aus heissen alkoholischen Lösungen beim Erkalten amorph aus und konnte auch aus anderen Lösungsmitteln nicht kristallisiert erhalten werden; seine Eisenchloridreaktion ist braunrot. — Aus dem in Bicarbonat löslichen Anteil liess sich durch Ausziehen mit heissem Wasser sehr wenig Ferulasäure abscheiden; der Rest ist eine wasserunlösliche Substanz, die nicht zur Kristallisation zu bringen war, eine braune Eisenchloridreaktion zeigt und in alkoholischer Lösung mit Bleiazetat ein Bleisalz liefert.

Neutrale Bestandteile. Ihre Menge betrug aus 480 g weichem Sarcocaulonharz 55 g, aus 225 g sprödem Harz 20 g. Sie wurden zuerst zweimal mit niedrig siedendem Petroläther ausgekocht und hierauf die nicht gelösten Anteile aus Ligroin vom Smp. $60-70^\circ$ umkristallisiert; geringfügige Mengen gingen in Ligroin überhaupt nicht in Lösung.

Aus den Ligroinlösungen fiel beim Erkalten eine weisse Substanz aus, welche zuerst nicht deutlich kristallinen Habitus hatte. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel wurde sie aber reiner und schliesslich in feinen, weissen Nadeln erhalten.

Diese sinterten von 240° ab und schmolzen zwischen 250 — 255° . Nach den Farbenreaktionen und den Analysenergebnissen liegt ein Phytosterin vor; ob es einheitlich ist oder aus einer Isomerenmischung besteht, möchten wir dahingestellt sein lassen.

Hess'sche Reaktion: Die Lösung des Phytosterins in Chloroform färbt Schwefelsäure gelb. Nachher wird die Farbe rot mit grüner Fluoreszenz.

LIEBERMANN'sche Reaktion: Die Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure violett, hierauf braun.

TSCHUGAJEW'sche Reaktion: Die Lösung des Phytosterins in Essigsäureanhydrid, welche mit Acetylchlorid und etwas Zinkchlorid vermischt wurde, wird beim kurzen Aufkochen dunkelrot.

0,007485 g Subst. gaben 0,02178 g CO_2 und 0,007940 g H_2O .

0,009415 „ „ „ 0,027380 „ CO_2 „ 0,009915 „ H_2O .

Gef. C = 79,36 79.31 H = 11.9 11.79.

Die Analysen lassen sich mit einer Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (C = 79.55, H = 11.7) oder $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (C = 79.11, H = 12.17) vereinen.

Mit Betulin ist unser Phytosterin nicht identisch; die beiden Sterine schmelzen zwar gleich hoch, aber der Mischschmelzpunkt ergibt starke Depression.

Aus den Ligroinmutterlaugen von den Phytosterinkristallisationen sowie aus den ersten Petrolätherauszügen der neutralen Bestandteile konnten noch geringe Mengen des Phytosterins und in dessen Mutterlauge eine zweite neutrale Substanz aufgefunden werden, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol auf 98 bis 100° stieg.

Die Sarcocaulonstengel, welche mit Äther extrahiert worden waren, wurden hierauf noch einer Alkoholextraktion in der Hitze unterworfen. Aus den auf 100 cc. eingeeengten Filtraten fiel beim Erkalten eine farblose Substanz aus (3 g), welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 80 — 82° schmolz (C = 74.36%, H = 11,58%). Sie erwies sich identisch mit dem weiter oben beschriebenen Gemisch von Ferulasäurecerylester und Cerylalkohol und lieferte nach der Verseifung reine Ferulasäure und Cerylalkohol.

Zusammenfassung. Im Sarcocaulonharz findet sich Ferulasäurecerylester, freier Cerylalkohol sowie ein Phytosterin mit Smp. 250 — 255° oder ein Gemisch von Phytosterinen. Ferner kommen amorphe, durch Bleiazetat fällbare Verbindungen vor, die rotbraune bis braune Eisenchloridreaktion geben und gerbstoffähnlichen Charakter zu haben scheinen.