

bicarbonat-Lösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit der gleichen Menge absol. Alkohols dreimal geschüttelt. Der größte Teil blieb darin unlöslich zurück und bildete einen leicht braun gefärbten, dicken Sirup. Er wurde nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum analysiert (Dennstedtsche Methode).

II. Bei dem anderen Versuch wurde alles in gleicher Weise wie bei I. ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß hier 10% Bromlösung mehr, als den vier Atomen Brom entsprechen, zugesetzt wurden, wobei die Bildung von ca. 7.5% Bromwasserstoff erfolgte.

I. 0.1771 g Sbst.; 0.2842 g CO_2 , 0.0903 g H_2O , 0.0841 g Br. — II. 0.1277 g Sbst.; 0.1946 g CO_2 , 0.0640 g H_2O , 0.0620 g Br.

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. C 41.56, H 5.46, Br 48.16,
Gef. I. » 43.76, II. 41.56, » 5.71, 5.61, » 47.49, 48.55.

Es ist sehr merkwürdig, daß das zweite Produkt genau mit der Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_4$ übereinstimmende Werte ergab; dies scheint aber nur ein Zufall zu sein, da das Produkt offenbar nicht einheitlich ist. Wegen Erkrankung des Experimentators mußten wir die genauere Untersuchung dieses Brom-Additionsproduktes vorläufig unterbrechen.

23. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, IX. Mitteilung: Chemische Untersuchung der verschiedenen natürlichen Lackarten, die dem Japan-Lack nahe verwandt sind.

(Eingegangen am 14. November 1921.)

In fernen östlichen Ländern, wie China, Indochina, Siam und Burma, wachsen Lackbäume, und die ihnen entzapfte Lackflüssigkeit wird dort als Firnis im täglichen Leben verwertet. Wegen Mangels an genügenden Mengen selbstgewonnenen Lacks werden jährlich beträchtliche Mengen solchen fremden Lackes, besonders aus China, in Japan eingeführt. Da aber die Art dieser Bäume meist von der in Japan verschieden ist, scheint mir die Untersuchung der Hauptbestandteile solcher Lacke nicht nur wissenschaftlich sehr interessant, sondern auch vom industriellen Standpunkt aus wichtig zu sein. Daher begann ich, sobald die Natur des Japanlacks wenigstens in seinen wichtigsten Punkten klargestellt war, den natürlichen ausländischen Lack durch private Vermittlung zu sammeln. Die eingetroffenen Muster wurden nach der beim Japan-Lack bewährten Methode nacheinander untersucht.

Den zuerst erhaltenen Siam-Lack¹⁾ untersuchte ich gemeinsam mit Hrn. Takayama, aber das Material war unrein und schien ein Gemisch von weiter unten beschriebenem Indochina- mit Burmalack zu sein; deshalb unterbleibt hier seine eingehende Beschreibung.

Danach erhielt ich Burma-Lack²⁾, der auch »Thitsi« oder »Mailack« genannt wird. Er wird von den Stämmen der Pflanze »*Melanorrhoea usitata* Wall«, in ähnlicher Weise wie der japanische Lack, gezapft. Die chemische Untersuchung dieses Lackes wurde von Puran Sing³⁾ nach Yoshidas Methode⁴⁾ ausgeführt, der den Hauptbestandteil für identisch mit der »Urushinsäure« von Yoshida erklärt hat. Später erschien dann eine Beschreibung dieser Substanz von Rosenthal⁵⁾, die aber vielleicht nur einen Auszug aus der erwähnten Arbeit darstellt.

Es gibt drei sich verschieden färbende Arten von »Thitsi«, nämlich schwarze, braune und rote. Von diesen unterzog ich den die beste Qualität darstellenden schwarzen Lack, der zugleich der teuerste ist, einer sehr eingehenden Prüfung.

Zur Reinigung wurde das Rohmaterial in Alkohol gelöst, filtriert, eingedampft und der Rückstand mit einer großen Menge Petroläther behandelt. Das darin lösliche, schwarzbraune Öl nannte ich Thitsiol. Auf den ersten Blick scheint es, als ob zwischen Urushiol und Thitsiol kein großer Unterschied in ihrem chemischen Verhalten existiert; wenn man aber nach der katalytischen Reduktion des Thitsiols das Produkt unter stark vermindertem Druck abdestilliert, erhält man statt des Hydro-urushiols (I.) eine andere Substanz mit weit höherem Schmp. (94—96°) und etwas größerem Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt. Diese Substanz wurde daher Hydro-thitsiol genannt; sie zeigt merkwürdigerweise die der Reihe des Iso-hydrourushiols⁶⁾ angehörenden Reaktionen und besitzt die Mol.-Formel $(HO)_2C_6H_3 \cdot C_{17}H_{35}$.

Wenn man das Thitsiol methyliert und das Produkt unter stark vermindertem Druck destilliert, so erhält man den Thitsiol-dimethyläther als farblose Flüssigkeit, die bei der katalytischen Reduktion den krystallisierbaren Hydrothitsiol-dimethyläther vom Schmp. 56—57° liefert. Der höhere Schmelzpunkt des letzteren, zusammen mit der Tatsache, daß er, direkt nitriert, nur ein Mononitroderivat gibt, bestätigt wieder nur, daß eine Substanz der Iso-

¹⁾ Siam-Lack wurde uns von Hrn. Goro Mfho, dem japanischen Konsul in Bangkok, 1914 zugeschiedt.

²⁾ Burma-Lack wurde uns von Hrn. A. Rodger, einem im Amt für Forstforschung in Maimyo, Burma, tätigen Gelehrten, 1915 geliefert.

³⁾ Indian Forest Records 1, 287 [1909]. ⁴⁾ Soc. 63, 474 [1883].

⁵⁾ Farbenzeitung 19, 1573; C. 1914, I 1979. ⁶⁾ B. 48, 1596 [1915].

hydrourushiol-Reihe vorliegt. Schließlich konnten wir durch Synthese die Konstitution des Hydro-thitsiols als 3,4-Dioxy-1-*n*-heptadecyl-benzol (III.) feststellen. Hieraus ist zu schließen, daß im Thitsiol das mit einer ungesättigten Seitenkette versehene Homologe des Iso-hydrourushiols vorliegt. Aber die Menge desselben kann im Thitsiol höchstens ein Drittel des Ganzen ausmachen, da die Ausbeute an Hydro-thitsiol und seinem Dimethyläther sehr gering ist. Hierin besteht ein großer Unterschied vom Urushiol und ebenso zum weiter unten zu erwähnenden Laccol, bei welchen der Gehalt an der bei der Reduktion Hydro-urushiol resp. Hydro-laccol liefernden Substanz wenigstens mehr als 90 % vom ganzen Material beträgt. Diese Tatsache stimmt auch mit der geringeren Ausbeute an Ozonid aus dem Thitsiol überein. Die Natur des größeren unozonisierbaren Teils ist noch nicht aufgeklärt. Dieser erhebliche Unterschied des Burmalacks in seinen Komponenten vom Japanlack und Indochinalack erklärt die schlechtere Brauchbarkeit des ersteren als Firnis, d. h. sein langsames Eintrocknen und die Bildung einer nicht so festen Haut wie bei den beiden letzteren Lackarten.

Der Indochina-Lack¹⁾ stammt wahrscheinlich von *Rhus succedanea* L. fil., wie in der Abhandlung von G. Bertrand²⁾ angegeben ist, der den aus Indochina bezogenen Lack untersuchte, wobei er seine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Wirkung des darin enthaltenen oxydierenden Enzyms, das von ihm Laccase genannt wurde, richtete. Er bezeichnete den Hauptbestandteil als Laccol und erkannte ihn als eine leicht oxydierbare Substanz von der Art der mehrwertigen Phenole, aber er unterließ es, diesen Körper weiter zu erforschen.

Wie beim Burma-Lack nahmen wir zuerst den in Alkohol und Petroläther löslichen Teil, dem der Bertrandsche Name Laccol verbleiben soll, in Arbeit. Das Aussehen und die chemischen Reaktionen des Laccols sind denen des Urushiols ganz gleich, aber sein Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist etwas größer als bei letzterem. Das Hydro-laccol, das aus dem Laccol durch katalytische Reduktion gewonnen wurde, schmolz bei 63—64°, also etwas höher als Hydro-urushiol. Das Hydro-laccol ist aber in seiner Krystallform, seiner Löslichkeit und seinen chemischen Reaktionen ganz ähnlich dem Hydro-urushiol.

¹⁾ Dieses Material wurde mir von Hrn. Dr. ing. Kisaburo Miyama zur Verfügung gestellt, der seinerseits den Lack von einem Japaner in Tonking, Annam, bekommen hatte.

²⁾ Bl. [3] 11, 717 [1894].

Unsere Voraussetzung, daß Hydro-laccol ein höheres Homologes des Hydro-urushiols sei, wurde durch die Bildung von Stearinsäure bei der Oxydation des ersteren mit Kaliumpermanganat bestätigt. Also muß das Hydro-laccol die Konstitution des 2.3-Dioxy-1-n-heptadecyl-benzols (II.) besitzen.

Der durch Methylierung des Laccols und darauffolgende Vakuum-Destillation erhaltene Laccol-dimethyläther lieferte bei der katalytischen Reduktion Hydrolaccol-dimethyläther vom Schmp. 43–44°, welcher letzterer also etwas höher liegt als der des Hydro-urushiol-dimethyläthers. Daß Hydrolaccol-dimethyläther leicht je ein Mononitro- und Dinitroderivat gibt, stimmt ebenfalls mit der Tatsache überein, daß er ein höheres Homologes des Hydro-urushiols ist. Bei der Oxydation mit Ozon lieferte der Laccol-dimethyläther, außer Zersetzungsprodukten mit aromatischem Kern, Ameisensäure, Önanthol und Nonan- ω, ω' -dicarbonsäure. Die Bildung der letzteren Substanz an Stelle der aus Urushiol entstehenden Azelainsäure entspricht der Schlußfolgerung, daß in der Seitenkette des Laccols zwei Methylengruppen mehr als im Hauptbestandteil des Japanlacks enthalten sind. Die Entdeckung von Hydrolaccol-dimethyläther in dem Teil des Laccol-dimethyläthers, auf den Ozon nicht eingewirkt hatte, erinnerte uns an die entsprechende, beim Urushiol beobachtete Tatsache.

Es ist sehr interessant, daß, wie oben bemerkt, durch die Reduktion des Hauptbestandteiles des Burmalacks das Hydro-thitsiol, eine der Iso-hydrourushiol-Reihe angehörende Substanz, und durch dieselbe Behandlung aus Indochinalack das Hydro-laccol, ein Isomeres des Hydro-thitsiols, aber ein der Hydro-urushiol-Reihe angehörendes, höheres Homologes, entdeckt worden sind.

Wir untersuchten dann noch zwei andere Arten von Naturlack, die als Hauptbestandteil ebenfalls Laccol enthielten. Eine davon ist der Formosa-Lack¹⁾, der aus dem auf Formosa wachsenden *Semecarpus vernicifera* gezapft wird. Die andere ist ein aus dem Baumstamm von Tsuta-urushi, *Rhus ambigua* Lav. oder *Rhus orientalis* Schn., gewonnener Lack²⁾. Tsuta-urushi ist eine Pflanze, die sich um Gesteine und Bäume windet bzw. an ihnen hinaufkriecht und im Herbst mit ihren wunderschön geröteten Blättern den Wald schmückt.

¹⁾ Er wurde von unserem Forstamt in Formosa 1916 geliefert.

²⁾ Dieser Lack ist von einem besonders dazu engagierten alten Lackzapfer aus den in der Umgebung der Stadt Sendai wachsenden Bäumen gesammelt worden.

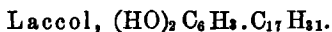
Schließlich untersuchten wir auch noch zwei Proben von reinem, unverfälschtem China-Lack. Eine davon stammte aus Hankau¹⁾ und die andere aus Kweinchow²⁾. Bei der Untersuchung wurde der Hauptbestandteil beider Materialien als ganz identisch mit dem im Japanlack aufgefundenen Urushiol nachgewiesen. Die Stammbäume des Lacks sind nicht sicher bekannt, aber nach diesem Resultat darf man entweder auf *Rhus vernicifera* oder eine ihr sehr nahe verwandte Art schließen.

Der Übersicht halber gebe ich auf S. 196 eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Resultate dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

I. Indochina-Lack.

(Bearbeitet von R. Majima und Chozo Chiba.)






Indochina-Lack behält, im gut schließenden Gefäß aufbewahrt, jahrelang eine der kondensierten Milch ähnliche Farbe und Konsistenz, und nur die obere, direkt mit der Luft in Berührung kommende Schicht ist braun und hart geworden. Die Autoxydation dieser Substanz schreitet mithin viel langsamer fort als beim Japanlack.

183 g Indochina-Lack wurden mit 2 l Alkohol versetzt, wobei der Hauptbestandteil in Lösung ging und sich ein weißer Niederschlag bildete. Beim Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir ca. 120 g rohes Laccol, das dann mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumchlorid 1 Stde. geschüttelt und über Nacht stehen gelassen wurde. Das so ausgewaschene Laccol wurde in einer kleinen Menge Petroläther (Sdp. unterhalb 50°) gelöst. Da ein stärkerer Zusatz von Petroläther die Lösung trübte, wurden im ganzen 5 l dieses Lösungsmittels hinzugesetzt und das Gemisch nach einem Tage filtriert. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers aus dem Filtrat blieb beim darauffolgendem weiteren Einengen im Vakuum das nunmehr schon etwas reinere Laccol zurück. Diese Substanz ist eine sehr ähnlich wie Urushiol aussehende, aber etwas heller braun gefärbte, dicke Flüssigkeit, die ganz ähnliche chemische Reaktionen wie das Urushiol zeigt. Bei der Analyse erwies sie sich etwas kohlenstoffreicher als Urushiol (C 79.23, H 10.33).

¹⁾ Dieser Lack wurde mir von Dr. Miyama 1916 geliefert, der ihn von einem in Hankau wohnenden japanischen Lackhändler bekommen hatte.

²⁾ Er wurde von einem hier weilenden chinesischen Studenten direkt aus seiner Heimat mitgebracht.

Naturlack und seine Stammpflanzen:	Hauptbestandteil:	Reduktions- produkt des Hauptbestandteils und seine Kon- stitution:
China-Lack (<i>Rhus vernicifera</i> ¹⁾ D. C.)	Urushiol, $C_{21}H_{32}O_2$ (Ein Gemisch von einander ähnlichen Substanzen, die nur im ungesättigten Zustande der Seitenkette voneinander verschieden sind)	Hydro-urushiol, $C_{21}H_{46}O_2$, OH I.  $\cdot C_{15}H_{31}^2)$
Indochina-Lack (<i>Rhus succedanea</i> L.* fils)	Laccol, $C_{23}H_{36}O_2$ (Ein Gemisch von einander ähnlichen Substanzen, die nur im ungesättigten Zustande der Seitenkette voneinander verschieden sind)	Hydro-laccol, $C_{23}H_{40}O_2$, OH II.  $\cdot C_{17}H_{35}^2)$
Formosa-Lack (<i>Semeocarpus vernificera</i>)	Desgl.	Desgl.
Tsuta-urushi-Lack (<i>Rhus ambigua</i> L.v.)	Desgl.	Desgl.
Burma-Lack (<i>Melanorrhoea usitata</i> Wall)	Thitsiol, $C_{23}H_{36}O_2$ (In diesem Lack ist in noch größerer Menge eine andere gesättigte Substanz enthalten, aber ihre Natur ist noch nicht aufgeklärt)	Hydro-thitsiol, $C_{23}H_{40}O_2$, OH III.  $\cdot C_{17}H_{35}^2)$

0.1187 g Sbst.: 0.3475 g CO_2 , 0.1116 g H_2O . — 0.1296 g Sbst.: 0.3796 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

$C_{23}H_{36}O_2$. Ber. C 80.17, H 10.54.

Gef. » 79.84, 79.87, » 10.53, 10.55.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil kann man wie beim Japanlack durch Schütteln mit Wasser und Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol Laccase isolieren.

¹⁾ In bezug auf die Stammpflanzen sind wir nicht ganz sicher, aber aller Wahrscheinlichkeit nach gehören sie diesen Arten an.

²⁾ Alle Kohlenstoffatome in den Seitenketten $C_{15}H_{31}$ bzw. $C_{17}H_{35}$ sind geradlinig angeordnet.

Laccol-dimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{31}$.

45 g Laccol wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit einer Lösung von 8 g Natrium in 200 ccm absol. Alkohol versetzt und nach weiterem Zusatz von 90 g Jodmethyl 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der mit Wasser vermischte Rückstand mit Äther geschüttelt, wobei sich das Produkt als noch nicht vollständig methyliert erwies. Wir wiederholten deshalb die Methylierung dieses Produkts mit halb soviel Natriumäthylat und Jodmethyl, wie oben angegeben ist. Das mit Eisenchlorid nicht mehr reagierende Präparat wurde unter 0.25 mm Druck fraktioniert, wobei 37 g zwischen 206—208° herausdestillierten, mit ganz wenig Vor- und Nachlauf. Spez. Gew.²⁵ 0.92954.

0.1293 g Sbst.: 0.3794 g CO_2 , 0.1263 g H_2O . — 0.1341 g Sbst.: 0.3942 g CO_2 , 0.1304 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Ber. C 80.57, H 10.83.
Gef. » 80.02, 80.16, » 10.93, 10.88.

Hydro-laccol, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (II).

10 g Laccol wurden in ätherischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz katalytisch reduziert, wobei ca. 870 ccm Wasserstoff absorbiert wurden. Dann wurde die Lösung filtriert, das Filtrat abgedampft und der feste Rückstand unter 0.05 mm Druck abgedampft. Zwischen 200—220° ging etwas gelblich gefärbtes, beim Abkühlen erstarrendes Öl über, das 7.2 g wog. Umkrystallisiert aus Xylol und mit Petroläther gewaschen, erschien die Substanz vollkommen weiß. Zu weiterer Reinigung wurde sie aus Petroläther (Sdp. unter 50°) umkrystallisiert. Das Präparat schmolz dann bei 63—64° und reagierte mit Eisenchlorid und Alkali ganz in derselben Weise wie Hydro-urushiol.

0.1212 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.1241 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Ber. C 79.25, H 11.58.
Gef. » 78.75, » 11.38.

Bildung von Stearinsäure bei der Oxydation von
Hydro-laccol.

3 g Hydro-laccol wurden in 200 ccm Aceton gelöst und unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in ein Gemisch von 500 ccm Aceton und 60 g Wasser tropfenweise versetzt. Die Farbe des Oxydationsmittels verschwand sofort, unter allmählicher Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages¹⁾. Beim

¹⁾ Die intermediäre Bildung eines ähnlichen schwarzen Niederschlages wurde auch bei der gleichen Oxydation des Hydro-urushiols beobachtet.

weiteren Fortschreiten der Oxydation hellte sich die schwarze Farbe des letzteren allmählich zu braun auf. Nach dem Zufügen der gesamten Kaliumpermanganat-Lösung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, dann abgekühlt, vom Mangandioxyd abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der seifenartige Rückstand gab beim Ansäuern als Niederschlag eine gelblich weiße Säure. Der Mangandioxyd-Schlamm wurde mit Alkohol extrahiert. Beim Einengen und darauffolgenden Ansäuern der alkoholischen Lösung entwickelte sich Kohlensäure unter gleichzeitiger Ausscheidung einer festen Säure, die mit der aus der Aceton-Lösung erhaltenen vereinigt wurde. Durch Wiederholung dieser Oxydation erhielten wir im ganzen 4.3 g Oxydationsprodukt aus 6 g Hydrolaccol. Zur Reinigung wurde es zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und dann noch zweimal aus Alkohol umgelöst. Die Substanz schmolz nunmehr bei 68—69° und ließ sich durch Analyse, Titration und Mischprobe als Stearinsäure identifizieren. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 1.4 g.

0.1184 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.98, H 12.76.

Gef. » 76.05, » 13.10.

Mol.-Gew.-Bestimmung (durch Titrieren mit 0.0846-n. alkoh. Kali).

0.3882 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 39.3 ccm alkoh. Kali. —
0.4914 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 49.5 ccm alkoh. Kali.

Mol.-Gew. Ber. 284.3. Gef. 285, 287.

Die Seitenkette des Hydrolaccols ist somit als C₁₇H₃₅ festgestellt.

Hydrolaccol-dimethyläther, (CH₃O)₂C₆H₄.C₁₇H₃₅.

10 g Laccol-dimethyläther wurden in ätherischer Lösung mit Wasserstoff und Platinschwarz katalytisch reduziert, wobei 1205 ccm absorbiert wurden¹⁾. Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebenen Krystalle wurden aus Alkohol umgelöst; hierbei schieden sich ähnlich wie Hydrourushiol-dimethyläther aussehende flache, lange Prismen aus, die bei 43—44° schmolzen.

0.1194 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.1248 g H₂O.

C₂₆H₄₄O₂. Ber. C 79.41, H 11.78.

Gef. » 79.37, » 11.69.

In ganz derselben Weise wie Hydrourushiol-dimethyläther nitriert, lieferte der Hydrolaccol-dimethyläther ebenfalls Mono- und Dinitroderivate.

¹⁾ Die Menge des absorbierten Wasserstoffs ist hier weit geringer als bei der Reduktion des Urushiol-dimethyläthers, denn 3 g des letzteren addierten 600 ccm Wasserstoff, vergl. B. 45, 2729 [1912].

5-Nitro-hydrolaccol-dimethyläther,
 $(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot {}^2,3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

Hydrolaccol-dimethyläther wurde in Eisessig-Lösung mit im gleichen Lösungsmittel gelöster konz. Salpetersäure kurze Zeit erwärmt und die beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt erschien dann beinahe farblos und schmolz bei 75—76°.

0.1276 g Sbst.: 4.15 ccm N (21.5°, 757.8 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NO}_4$. Ber. N 3.35. Gef. N 3.65.

5.6-Dinitro-hydrolaccol-dimethyläther,
 $(\text{NO}_2)_2 \cdot {}^{5,6}(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot {}^{2,3}\text{C}_6\text{H} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

Bei kurzem Erwärmen mit konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) ging das eben erwähnte Mononitro-Derivat in eine dinitrierte Verbindung über, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86—87° schmolz.

0.1184 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.34.

II. Über die ungesättigte Natur der Seitenkette des Laccols.

(Bearbeitet von Yoshihiro Kudo.)

Für diese Untersuchung benutzten wir die auch beim Urushiol zum gleichen Zweck mit Erfolg angewandte Ozonid-Methode.

Laccol-dimethyläther-Ozonid.

10 g Laccol-dimethyläther wurden in 100 ccm Chloroform gelöst, und durch diese Lösung wurde dann unter Abkühlung bis auf -10° ein 7 % Ozon enthaltender Sauerstoff-Strom $3\frac{1}{2}$ Stdn. hindurchgeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das hinterbliebene dicke, sirupöse Ozonid durch viermal wiederholtes Lösen in einer kleinen Menge Äther und Fällern mit Petroläther (Sdp. unter 50°) gereinigt. In dieser Weise ozonisierten wir im ganzen 33 g Laccol-dimethyläther und erhielten daraus 28 g Ozonid. Eine kleine Portion des Ozonids wurde, nach zweitägigem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum, analysiert.

0.2301 g Sbst.: 0.4804 g CO_2 , 0.1750 g H_2O .

Monozonid $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_5$. Ber. C 71.06, H 9.99.

Diozonid $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$. „ 62.5, „ 8.2.

Gef. „ 70.87, „ 7.53.

Der Gehalt an Kohlenstoff steht dem des Monozonids nahe. Diese Tatsache entspricht der Beobachtung, daß der Laccol-dimethyl

äther sich bei der katalytischen Reduktion mit einem viel geringeren Volumen Wasserstoff als der Urushiol-dimethyläther absättigen ließ¹⁾.

Die Zersetzung des Ozonids.

27 g Ozonid wurden mit 400 ccm Wasser auf dem Wasserbade unter Rückfluß 1 Stde. gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Wie gewöhnlich, untersuchten wir das Destillat (A) und den Rückstand (B).

(A) Der mit Wasserdampf destillierbare Teil: Das mit ein wenig Öl gemischte, nach Heptanal (Önanthol) riechende Destillat zeigte Aldehyd-Reaktionen und reagierte auch stark sauer. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde zuerst mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt, um die gelöste, ganz geringe Menge an Säure zu entfernen, und dann der Äther abgedampft. Der geringe Rückstand wurde unter 50 mm Druck fraktioniert und aus dem zwischen 75—100° übergehenden Teil das Semicarbazon dargestellt, das nach dem Umkrystallisieren bei 101—102° schmolz. Da diese Substanz wegen Materialmangels nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde sie analysiert. Durch Analyse und Mischprobe erwies sie sich als noch etwas unfeines Heptanal-semicarbazon (rein schmilzt es bei 108°).

0.1042 g Sbst.: 22.7 ccm N (17°, 758 mm). — 0.0995 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 754 mm).

$C_8H_{17}ON_3$. Ber. N 24.56. Gef. N 25.09, 24.97.

Die wäßrige Lösung wurde mit 0.25-n. Barytwasser neutralisiert, wozu 246 ccm des letzteren nötig waren, und dann destilliert. Aus dem Destillat, das Aldehyd-Reaktion zeigte, erhielten wir nach der gewöhnlichen Methode 0.4 g *p*-Nitrophenyl-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol bei 128—129° schmolz. Durch Analyse und Mischprobe wurde es als Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon erkannt.

0.0932 g Sbst.: 19.55 ccm N (20.5°, 757.5 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.48. Gef. N 23.72.

Die bei der Destillation zurückgebliebene wäßrige Lösung enthielt das Bariumsalz einer flüchtigen Säure. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure destillierten wir auch diese Lösung. Da das Destillat die Reaktionen der Ameisensäure deutlich zeigte, neutralisierten wir es durch Schütteln mit Bleicarbonat, filtrierten und engten das Filtrat ein. Beim Abkühlen schieden sich aus der konz.

¹⁾ s. S. 198 dieser Abhandlung.

Lösung schöne Krystalle von Ameisensaurem Blei aus, die ca. 7 g wogen.

0.4352 g Sbst.: 0.4118 g PbSO_4 .

$(\text{H} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Pb}$. Ber. Pb 69.25. Gef. Pb 69.35.

(B) Der mit Wasserdampf nicht destillierbare Teil: In diesem Teil war, mit Wasser gemischt, eine große Menge eines dicken Öls vorhanden, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Hiernach fanden wir in der wäßrigen Lösung nur noch 1.3 g Oxalsäure. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt und die darin löslichen Substanzen von den unlöslichen getrennt.

Der in Äther gelöst gebliebene Teil: Beim Abdestillieren der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieben ca. 8.5 g einer dicken Flüssigkeit, die deutlich Aldehyd-Reaktionen zeigte. Da wir aus ihr jedoch kein krystallisierbares Semicarbazon oder Oxim und auch keine Natriumbisulfit-Verbindung erhalten konnten, schüttelten wir die nochmals in Äther gelöste Substanz mit Natriumcarbonat-Lösung und fraktionierten die so möglichst von Säure befreite Verbindung im hohen Vakuum (0.25—0.27 mm).

Sdp.	Menge des Destillats
145—170°	0.8 g
170—174°	0.9 »
174—270°	0.1 »

Die zwischen 170—174° siedende Fraktion wurde analysiert.

0.1274 g Sbst.: 0.3421 g CO_2 , 0.1087 g H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 0.2928 g CO_2 , 0.0951 g H_2O .

Gef. C 73.07, 72.86, H 9.59, 9.76.

Nach Analogie mit dem Verhalten des Urushiols unter ähnlichen Bedingungen scheint diese Substanz ein noch unreiner Aldehyd von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CHO}$ (ber. C 73.93, H 9.66) zu sein.

Der in Natriumbicarbonat-Lösung lösliche Teil wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen. Da diese Substanz noch schwache Aldehyd-Reaktion zeigte, oxydierten wir sie mit wenig Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, bis diese Reaktion eben verschwand. Die so erhaltene Säure wurde mit Wasser ausgekocht. Aus dem warmen Wasser schieden sich beim Abkühlen glänzende Blättchen aus, die, zweimal aus Wasser und dann fünfmal aus Chloroform umkrystallisiert, bei 109—111° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt liegt höher als der der Azelainsäure (107—108°), während die Löslichkeit kleiner ist als bei letzterer. Beim Mischen mit Azelainsäure schmolz die Verbindung bei 90—96°. Mithin scheint hier ein höheres Homologes der Azelainsäure — die Nonan- ω, ω' -dicarbonsäure¹⁾ — vorzuliegen.

¹⁾ Walker und Lumsden, Soc. 79, 1194 [1901].

Analyse und Titration bestätigten diese Vermutung.

0.1060 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0909 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 60.59, H 9.30.

Gef. » 60.72, » 9.64.

Mol.-Gew.-Bestimmung (durch Titrieren mit $\frac{1}{22.4}$ -n.KOH-Lösung):
0.1096 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 32.85 ccm der Lauge. — 0.0838 g
Sbst. brauchten zur Neutralisation 26.00 ccm der Lauge.

Mol.-Gew. Ber. 216. Gef. 216.3, 215.3.

Die in Wasser unlösliche Säure wurde nach der gewöhnlichen Methode esterifiziert und der Ester unter 0.2 mm Druck fraktioniert, wobei als Hauptdestillat zwischen 150—180° 1.1 g dickes Öl übergingen. Durch Verseifen konnten wir daraus bei 42° schmelzende Krystalle isolieren, die wir aber wegen Materialmangels nicht weiter untersuchten.

Vorkommen von Hydro-laccol im Laccol.

Die bei der Reinigung des rohen Ozonids erhaltene Petroläther-Lösung wurde abgedampft und durch den Rückstand Wasserdampf durchgeleitet, um das darin zu einem kleinen Teil enthaltene Ozonid zu zersetzen. Nach der Behandlung des Rückstandes mit Natriumcarbonat erhielten wir aus ihm 12.7 g neutraler Substanz, die dann unter 0.2—0.25 mm Druck zweimal fraktioniert wurde. Das zwischen 190—205° übergehende Hauptdestillat krystallisierte beim Abkühlen und wog 2.9 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 42—44° und zeigte keine Schmp.-Erniedrigung beim Mischen mit Hydrolaccol-dimethyläther.

III. Burma-Lack.

(Bearbeitet von Riko Majima und Chozo Chiba.)

Thitsiol, C₂₃H₃₆O₂.

100 g schwarzes »Thitsi« wurden in 1200 ccm absol. Alkohol gelöst, filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert, wobei ca. 90 g eines dunkelbraunen, dicken Öles zurückblieben. Diese Substanz wurde erst mit Kochsalz-Lösung, dann allmählich mit großen Mengen Petroläther (Sdp. unter 55°) versetzt, über Nacht stehen gelassen und danach filtriert. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhielten wir ca. 65 g rohes Thitsiol. In diesem unreinen Zustand verhielt sich Thitsiol gegen Eisenchlorid und Alkali ziemlich ähnlich wie Urushiol, wodurch es schwer ist, einen deutlichen Unterschied zwischen diesen beiden Substanzen wahrzunehmen.

Bei der Analyse zeigte Thitsiol die folgende Zusammensetzung.

0.1332 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₂₃H₂₆O₂. Ber. C 80.17, H 10.54.

Gef. » 80.5, 80.8, » 9.7, 9.6.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil kann man, in ganz gleicher Weise wie bei anderen Lackarten, auch hier Laccase isolieren.

Thitsiol-dimethyläther, C₂₅H₄₀O₂.

20 g Thitsiol wurden in gleicher Weise wie beim Laccol methyliert. In diesem Falle war aber nur eine einmalige Behandlung mit alkoholischem Kali und Jodmethyl nötig, um die vollkommen methylierte Substanz zu erhalten. Unter 0.2 mm Druck destillierten zwischen 204—205° ca. 10 g schwach gelblich gefärbtes, dickes Öl über. Aus 100 g methyliertem rohen Thitsiol erhielten wir bei einem Versuche 49 g Destillat vom spez. Gew. 0.96390. Die Ausbeute ist mithin in diesem Falle weit geringer als beim Urushiol und Laccol.

0.1262 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.1122 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₂₅H₄₀O₂. Ber. C 80.57, H 10.83.

Gef. » 81.10, 81.08, » 9.94, 10.07.

Hydro-thitsiol, (HO)₂^{3,4}C₆H₃·C₁₇H₃₅ (III.).

In üblicher Weise katalytisch reduziert, absorbierten 25 g Thitsiol in ätherischer Lösung 700 ccm Wasserstoff, d. h. verhältnismäßig weit weniger als Urushiol und Laccol. Beim Destillieren unter 0.18 mm Druck gingen zwischen 216—230° ca. 5 g eines beinahe farblosen Öles über, das beim Abkühlen sofort erstarrte. Zweimal aus Xylol und dann einmal aus Petroläther umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei 94—96°. Durch die Analyse wurde es als ein Isomeres des Hydro-laccols erkannt.

0.1182 g Sbst.: 0.3428 g CO₂, 0.1155 g H₂O.

C₂₃H₄₀O₂. Ber. C 79.25, H 11.18.

Gef. » 79.13, » 10.93.

Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung dieser Substanz grün, während sie beim Zufügen von Kalilauge erst blaue, dann rote Färbung zeigt. Bereits auf Grund dieser Farbenreaktionen und des merklich höheren Schmelzpunktes läßt sich das Hydro-thitsiol als nicht zur Urushiol-Reihe gehörig, sondern als ein höheres Homologes des Iso-hydrourushols erkennen. Diesen Schluß konnten wir durch die weiter unten beschriebene Synthese bestätigen, wobei gleichzeitig die Seitenkette dieser Substanz als ein Rest

.C₁₇H₃₅ festgestellt wurde. Dasselbe Ergebnis müßte man auch durch die Oxydation des Hydro-thitsiols zu Stearinsäure, wie sie beim Laccol ausgeführt wurde, erreichen können, wegen Materialmangels verzichteten wir aber darauf.

Hydrothitsiol-dimethyläther, (CH₃O)₂^{3,4}.C₆H₂.C₁₇H₃₅.

In üblicher Weise katalytisch reduziert, absorbierten 17 g Thitsiol-dimethyläther in ätherischer Lösung 610 ccm Wasserstoff. Mithin addiert diese Substanz eine weit geringere Menge Wasserstoff als Urushiol- und Laccol-dimethyläther. Aus dem nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Öl schieden sich ca. 2.2 g Krystalle aus. In dieser Weise erhielten wir aus 48 g Thitsiol im ganzen 5.5 g Krystalle. Aus Alkohol umgelöst, bildeten sie schöne, flache Blättchen, die bei 56—57° schmolzen.

0.1552 g Sbst.: 0.4522 g CO₂, 0.1634 g H₂O.

C₂₅H₄₄O₂. Ber. C 79.71, H 11.78.

Gef. » 79.46, » 11.78.

1 g Hydrothitsiol-dimethyläther läßt sich durch 2-stündiges Erhitzen mit 5 ccm Bromwasserstoff vom spez. Gew. 1.78 leicht entmethylieren und liefert das Hydro-thitsiol zurück.

6-Nitro-hydrothitsiol-dimethyläther,
(NO₂)⁶(CH₃O)₂^{3,4}C₆H₂.C₁₇H₃₅.

Hydrothitsiol-dimethyläther wurde in Eisessig-Lösung mit im gleichen Lösungsmittel gelöster Salpetersäure behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete das Produkt schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 75—76° schmolzen.

0.1244 g Sbst.: 4.5 ccm N (10°, 765 mm).

C₂₅H₄₃O₄N. Ber. N 3.35. Gef. N 4.32.

Aus einem nicht näher erforschten Grunde stimmt dieses analytische Resultat nicht gut mit der Zusammensetzung eines Mononitrohydrothitsiol-dimethyläthers überein. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure zersetzt sich die Verbindung und liefert dementsprechend kein Dinitroderivat, während sich Verbindungen dieser Art bei der gleichen Behandlung aus Mononitro-urushiol- und Mononitro-laccol-dimethyläther sehr leicht bilden. Diese Tatsache verrät uns wiederum die Zugehörigkeit des Thitsiols zur Iso-hydrourushiol-Reihe.

Synthese des Hydrothitsiol-dimethyläthers.

Der Hydrothitsiol-dimethyläther hat denselben Schmelzpunkt wie das früher von Majima und Nakamura synthetisch dargestellte

Hexadecyl-veratrol¹⁾, $(\text{CH}_2\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ¹, aber ein Gemisch beider Substanzen zeigte eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes. Höchstwahrscheinlich ist daher der Hydrothitsiol-dimethyläther ein nächst höheres Homologes des obigen Hexadecyl-dimethoxy-benzols. Da in diesem Falle, wegen der prozentual sehr nahe beieinander liegenden Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen, die Analyse keinen entscheidenden Schluß zuläßt, stellten wir das Heptadecyl-veratrol synthetisch dar.

Zunächst wurde der Palmitinsäure-methylester nach der Bouveaultschen Methode mit Natrium und Alkohol reduziert und der so erhaltene Cetylalkohol dann nach der gewöhnlichen Methode über das Cetyljodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{J}$, und Cetylcyanid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{CN}$, in reine Margarinsäure (Schmp. 59.5—61°) verwandelt.

5 g Margarinsäure wurden dann mit der gleichen Menge Brenzcatechin gemischt und durch Erwärmen mit 10 g Zinnchlorid kondensiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Ligroin schmolz das gebildete Hexadecyl-brenzcatechyl-ke-ton, $(\text{HO})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, bei 100—103°. Ausbeute 1.7 g. Es wurde dann nach Clemmensen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu Heptadecyl-brenzcatechin, $(\text{HO})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, reduziert. Ausbeute 1.4 g. Diese Substanz erwies sich in der Tat mit Hydrothitsiol identisch. Zur weiteren Identifizierung wurde sie in üblicher Weise methyliert und das Produkt unter 0.075 mm Druck destilliert, wobei zwischen 180—200° ein beim Abkühlen erstarrendes Öl übergang. Ausbeute 0.8 g. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig entstand eine sich durch Aussehen, Schmp. und Mischprobe als völlig identisch mit Hydrothitsiol-dimethyläther erweisende Substanz. Ferner erhielten wir daraus beim Nitrieren eine mit dem oben beschriebenen Mononitroderivat identische Verbindung.

Braune und rote Arten des »Thitsi«.

Nach dem Abschlusse der Untersuchung des schwarzen Thitsi versuchten wir, die zwei anderen, billigeren Arten des Thitsi in gleicher Weise zu erforschen. Sie enthielten eine weit geringere Menge der in Alkohol löslichen Substanz, z. B. erhielten wir aus je 50 g der braunen und der roten Art des Thitsi beim Behandeln mit Alkohol und Petroläther nur 20 g resp. 12 g von dem darin löslichen Körper. Wie bei den anderen natürlichen Lackarten, wurden die löslichen Substanzen methyliert und dann im hohen Vakuum destilliert, wobei nur 8 g resp. 6 g Öl übergingen. Katalytisch reduziert, absorbierten diese Destillate etwas Wasserstoff, lieferten aber nur geringe Mengen sehr unreiner Krystalle, die für die weitere Erforschung nicht ausreichten und deswegen nicht näher untersucht wurden.

¹⁾ B. 46, 4094 [1913].

IV. Über die ungesättigte Natur der Seitenkette des Thitsiols.

(Bearbeitet von Yoshihiro Kudo.)

Thitsiol-dimethyläther-Ozonid.

15 g Thitsiol-dimethyläther wurden in der gewöhnlichen Weise ozonisiert; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde dann der Rückstand durch Lösen in kleinen Mengen Äther und Füllen mit Petroläther gereinigt. Die Ausbeute an Ozonid betrug nur 3.5 g. Es zeigte sich mithin, daß im Thitsiol nur eine verhältnismäßig geringe Menge ungesättigter Substanz enthalten ist. Diese Tatsache entspricht der Geringfügigkeit der Wasserstoff-Absorption des Thitsiol-dimethyläthers und auch der mangelhaften Ausbeute an Hydrothitsiol. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurden im ganzen 30 g Thitsiol ozonisiert; ein kleiner Teil des Ozonids wurde zwei Tage über konz. Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

0.1226 g Sbst.: 0.2722 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

Monozonid C₂₅H₄₀O₅. Ber. C 71.06, H 9.99.

Diozonid C₂₅H₄₀O₈. » » 62.5, » 8.2.

Gef. » 60.85, » 7.82.

6 g Ozonid wurden dann in der gewöhnlichen Weise zersetzt; wegen Materialmangels konnten wir aber, außer 0.1 g Oxalsäure, keine bestimmte Substanz in den Zersetzungsprodukten nachweisen.

In dem bei der Reinigung des rohen Ozonids erhaltenen Petroläther-Äther-Gemisch waren ca. 26 g eines dicken Öles enthalten. Es wurde mit Wasser gekocht, um die darin gelöste geringe Menge Ozonid zu zersetzen, und die dabei gebildete nichtflüchtige, aldehydische Substanz nach der Oxydation durch Waschen mit Sodalösung entfernt. Aus der so erhaltenen, völlig neutralen Substanz, die im ganzen 15 g wog, bekamen wir bei der Destillation unter 0.5 mm Druck 12 g eines zwischen 200—240° siedenden Destillats, das beim Impfen mit Krystallen von Hydrothitsiol-dimethyläther nicht fest wurde. Die Natur dieses Öls ist noch nicht aufgeklärt.

V. Formosa-Lack.

(Bearbeitet von Yoshihiro Kudo.)

Unter der Bezeichnung »Formosa-Lack« erhielten wir eine mit schwarzer, fester Haut überdeckte, grauweiße, etwas nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die in einem kleinen Glaszylinder enthalten war. Sie war nicht so dick wie der Japan- oder Chinalack; in der unteren Hälfte des Gefäßes befand sich ein weißer Niederschlag, während sich am Boden einige Tropfen Wasser angesammelt hatten

In üblicher Weise mit Alkohol und Petroläther behandelt, lieferten uns 45 g dieses Lacks 24 g darin lösliches Öl, das sich durch die folgenden Versuche als Laccol erwies.

Hydro-laccol: Katalytisch reduziert, absorbierten 5 g des Öls 300 ccm Wasserstoff, und beim Fraktionieren gab das Produkt 3.5 g Destillat, das zwischen 209—212° unter 0.3—0.5 mm Druck siedete und beim Abkühlen sofort krystallisierte. Aus Xylol und Petroläther umkrystallisiert, schmolz es bei 63—64° und zeigte beim Mischen mit Hydro-laccol keine Schmp.-Erniedrigung.

Hydrolaccol-dimethyläther: 10 g rohes Laccol wurden methyliert und dann im hohen Vakuum destilliert, wobei 7 g des Dimethyläthers herausdestillierten. Katalytisch reduziert, absorbierten 3.5 g des methylierten Produkts ca. 240 ccm Wasserstoff. Das hierbei fest gewordene Produkt schmolz bei 43—44° und zeigte beim Mischen mit Hydrolaccol-dimethyläther keine Schmp.-Erniedrigung.

VI. Tsuta-urushi-Lack.

(Bearbeitet von Riko Majima und Chozo Chiba.)

Da die Ausbeute an Lackflüssigkeit aus diesen Bäumen im allgemeinen nicht gut ist, braucht man ziemlich lange Zeit, um die für die Untersuchung nötige Menge des Lacks zu sammeln. Deshalb wurde das Produkt, um die Autoxydation und Verhärtung des Lacks während der langen Zeitdauer des Sammelns zu verhindern, sofort nach dem Abzapfen in Alkohol hineingetan. Die alkoholische Lösung, die etwa 1 l betrug, wurde abfiltriert und das Filtrat abdestilliert, wobei 45 g braunes Öl zurückblieben. Durch dessen Behandlung mit 5 l Petroläther (Sdp. unter 55°) erhielten wir 34 g darin löslicher Substanz. Aus diesem Lack konnten wir, in ganz derselben Weise wie beim Formosa-Lack, leicht eine reichliche Menge des reinen Hydro-laccols und Hydrolaccol-dimethyläthers darstellen.

Hiernach darf als sicher festgestellt gelten, daß der Hauptbestandteil des Tsuta-urushi-Lacks mit dem des Indochina- und Formosa-Lacks identisch ist. Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil konnten wir durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ca. 4 g Laccase erhalten.

VII. China-Lack.

(Bearbeitet von Yoshihiro Kudo und Chozo Chiba.)

Der uns zur Verfügung gestellte China-Lack roch etwas nach Buttersäure, erschien aber in anderen Punkten ganz ähnlich wie Japan-Lack. In üblicher Weise mit Alkohol und Petroläther behan-

delt, konnten wir aus 100 g China-Lack von Kweinchow 45 g darin lösliches, braunes, dickes Öl erhalten. Es zeigte dem Japan-Lack sehr ähnliche Reaktionen und hat sich nach weiteren Versuchen als völlig identisch mit Urushiol erwiesen.

Hydro-urushiol: 5 g des braunen, dicken Öls aus dem China-Lack absorbierten bei der katalytischen Reduktion 650 ccm Wasserstoff und lieferten dann bei der Destillation im hohen Vakuum 3 g eines sofort erstarrenden Destillats, das nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Petroläther bei 58–59° schmolz. Es wurde durch seine Reaktionen und die Mischprobe als völlig identisch mit Hydro-urushiol erkannt.

Hydrourushiol-dimethyläther: 20 g Urushiol aus China-Lack lieferten beim Methylieren und darauf folgenden Destillieren 16 g Dimethyläther. 10 g des Dimethyläthers absorbierten bei der katalytischen Reduktion 1850 ccm Wasserstoff. Der so gewonnene feste Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhielten wir 7.5 g einer bei 36–37° schmelzenden Substanz, die sich durch ihre verschiedenen Reaktionen und auch durch die Mischprobe als identisch mit Hydrourushiol-dimethyläther erwies.

China-Lack von Hankow ergab ganz dieselben Resultate.

Anhang.

Über die Giftigkeit der natürlichen Lackarten.

Wenn man in Japan Lackbäume, daraus gezapften Harzsaft oder frisch gestrichene Lackwaren berührt oder sich im Walde aufhält, wo Lackbäume wachsen, so wird man je nach der persönlichen Empfindlichkeit entweder gar keine oder aber eine mehr oder weniger schwere Hautentzündung bekommen. Diese Empfindlichkeit ist sehr idiosynkratisch: einzelne Individuen können den Lack ziemlich gut vertragen, während andere dagegen sehr empfindlich sind. »Es vergeht eine Incubationsperiode von durchschnittlich mehreren Stunden bis zu einer Woche, ehe man ein heftiges Jucken und Brennen in der Haut der unbedeckten Körperstellen des Gesichtes, des Halses, der Hände und unter Umständen auch auf tiefer gelegenen Körperteilen, insbesondere dem Scrotum, fühlt. Bald darauf zeigen sich Knötchen, Bläschen und zuweilen auch Blasen dicht gedrängt auf einer stark geröteten und ödematös geschwellenen Fläche, je nach der Schwere der Vergiftung. Die Hautentzündung erreicht nach 2–3 Tagen ihren Höhepunkt. Die darauf folgende kleinförmige Abschuppung bildet den Abschluß jener Erkrankung«¹⁾.

¹⁾ Toyama, Festschrift für Prof. Dohi: »Über die Lack-Krankheit«, S. 3.

Was ist nun die Ursache der Lack-Krankheit, die zwar äußerst unangenehm, aber niemals gefährlich ist? Bisher vermochte noch niemand, eine richtige Antwort auf diese Frage zu geben. Einige betrachten dieses Gift als flüchtig, weil die lack-empfindlichen Personen scheinbar nicht nur durch unmittelbare Berührung mit Lacksaft, sondern schon durch Vorbeigehen an einem Lackbaum oder an dem Laden eines Lackierers heftig erkranken. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß alte Lackwaren keineswegs giftig sind. Ohne besonders eingehende Experimente auszuführen, äußerten Yoshida¹⁾, Scheube²⁾, Mense³⁾ und Yamada⁴⁾ die gleiche Meinung. Nach genaueren Versuchen aber erklärten Tschirch und Jadassohn⁵⁾ im Gegensatz zu ihnen, daß das Lackgift nicht flüchtig ist. Sie entdeckten außerdem, daß die giftige Substanz nur in dem in Petroläther und Alkohol löslichen Teil zu finden ist, und daß sie durch Bleiacetat gefällt wird. Da sie keine weitere Reinigungsmethode finden konnten, nannten sie das rohe Gift »Vernicoferol«. In neuerer Zeit machte auch Rost⁶⁾ die Beobachtung, daß das Lackgift nicht flüchtig ist und in eingetrocknetem Zustand seine Wirksamkeit lange beibehält.

Hieraus geht klar hervor, wie wenig bisher, besonders vom chemischen Standpunkt aus, über die Natur des Lackgiftes bekannt geworden war. Als nun durch meine Arbeiten die chemische Natur der Hauptbestandteile des Japanlacks und auch die der verwandten natürlichen Lackarten aufgeklärt worden war, wollte Prof. Ikuzo Toyama, Dermatologe unserer Universität, im Einverständnis mit mir, die Ursache der Giftigkeit feststellen, um dadurch auch die Pathologie und Therapie dieser Krankheit zu fördern, wobei ich ihn durch verschiedene Präparate aus Japanlack usw. unterstützte. Aus seiner eingehenden Mitteilung möchte ich hier nur die chemisch wichtigen Resultate erwähnen.

Toyama⁷⁾ wiederholte zuerst die Jadassohnschen Versuche und bestätigte alle seine Ergebnisse. Dann stellte er noch folgende Versuche an: 1. Nach 6—7-stündigem Sieden in Wasser oder nach Durchleiten von Wasserdampf hatte die Giftigkeit des Rohlacks nicht abgenommen. Der ätherische Auszug des Wasserdampf-Destillats enthielt eine ganz kleine Menge

¹⁾ Yoshida und Korschelt, Transactions of the Asiat. Society (1883).

²⁾ Krankheiten der warmen Länder, 5. Aufl. (1880).

³⁾ Handbuch der Tropen-Krankheiten, 2. Aufl. (1914).

⁴⁾ Nisshin Igaku (1912).

⁵⁾ Ar. 243, 504 [1905].

⁶⁾ Medizin. Klinik 1914, Nr. 3—5.

⁷⁾ l. c., S. 7.

eines vollkommen unschädlichen Öls. 2. Ein mit Rohlack bestrichenes Eisenblech wurde in einem Luftbad bis auf 150–200° erhitzt, und in den aus dem oberen kleineren Loch des Bades reichlich ausströmenden Rauch wurde, in etwa 15 cm Entfernung oberhalb des Loches, der Handrücken einer lackempfindlichen Person gehalten. Aber sie bekam davon keine Hautkrankheit. Ein junger weißer Hase, der in einer Kiste saß, wurde dann 4 Stdn. lang diesem Rauch ausgesetzt, wobei sich das Tier ebenfalls keine Hautkrankheit zuzog.

Auf Grund dieser Resultate glauben wir, daß die Nichtflüchtigkeit des Rhus-Giftes endgültig festgestellt ist. Da sich nun nach Tschirch und Jadassohn das Rhus-Gift nur in dem in Petroläther und Alkohol löslichen Teil des Lacks befindet, kann man wohl vermuten, daß ihr Gift »Vernicoferol« mit Urushiol, dem Hauptbestandteil des Japanlacks, identisch ist. Deshalb prüfte Toyama die Giftigkeit von Urushiol für Menschen und Tiere in eingehender Weise und fand es tatsächlich sehr stark giftig¹⁾.

Hier möchte ich nur die zur Vergleichung der Giftigkeit ausgeführten Versuche zitieren: Bei den Experimenten mit lackempfindlichen Personen wurde das Material, in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol oder Olivenöl gelöst, angewandt. Mit einem Tropfen solcher Lösung, die eine sehr kleine Menge Urushiol, z. B. 0.01–0.001 mg enthielt, wurde eine weiche Stelle der Haut, etwa die hintere Seite des Unterschenkels oder die innere Seite des Vorderarmes betupft. 0.01 mg gewöhnlichen Urushiols ruft bei einer überempfindlichen Versuchsperson schon nach etwa 14 Stdn. an der betupften Stelle eine geringe Anzahl von hirsekorn-großen, roten Knötchen hervor, begleitet von Jucken. Am nächsten Tage entwickelten sie sich an der Stelle zahlreich und in ihrer nächsten Umgebung vereinzelt oder gruppiert. Die Stelle begann nach 36 Stdn. abzublassen und war nach ungefähr 3 Tagen wieder normal. 0.001 mg verursachten nach 27 Stdn. Jucken und Bildung zahlreicher Knötchen, die in den folgenden Tagen allmählich verschwanden.

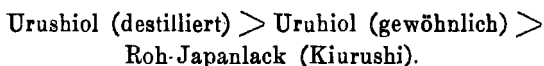
Wenn man aber das durch Destillation in hohem Vakuum gereinigte Urushiol anwendet, ist die Giftigkeit deutlich stärker als beim gewöhnlichen Urushiol. So erzeugte 0.001 mg destillierten reinen Urushiols auf der Haut der gleichen Versuchsperson nach 12 Stdn. zahlreiche Knötchen, die sich in weiteren 8 Stdn. allmählich vermehrten und ineinander flossen. Die Entzündung begann nach 48 Stdn. allmählich zu schwinden, aber trotzdem hielt das Jucken noch an. Völlige Genesung am vierten Tage. 0.00066 mg wirkten noch ein wenig, aber 0.0005 mg übten keine Wirkung mehr aus.

Der gleiche Unterschied konnte auch bei einer anderen Versuchsperson, die sich gegen Rohlack und Urushiol immun erwies, beobachtet werden, da bei ihr das Betupfen mit dem durch Destillation in hohem Vakuum gereinigten, unverdünnten Urushiol eine leichte und auf die infizierte Hautstelle beschränkte Dermatitis erzeugte.

¹⁾ l. c. S. 16.

Daß die Giftigkeit des gewöhnlichen Urushiols wiederum viel stärker als die des Rohlacks ist, wurde in folgender Weise gezeigt: Eine Versuchsperson, bei der sich Rohlack nie schädlich erwies, wurde mit einem Tropfen von unverdünntem Urushiol eingerieben und dann die Stelle mit Alkali, Alkohol und Äther abgewischt. Am folgenden Morgen entstand an der betreffenden Stelle und in ihrer Umgebung Rötung und Schwellung mit Knötchen, doch erfolgte nach etwa einer Woche die Heilung.

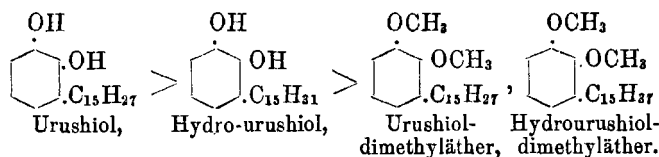
Kurz zusammengefaßt, ergibt sich die Stärke der Giftigkeit aus nachstehender Reihenfolge:



Toyama untersuchte nun weiter die Giftigkeit von Hydro-urushiol, Urushiol-dimethyläther und Hydrourushiol-dimethyläther, um dadurch die Beziehungen zwischen Virulenz und der chemischen Konstitution des Urushiols und seiner Derivate zu erforschen. »Die Dermatitis, welche Hydro-urushiol auf der Haut des Menschen und Kaninchens hervorruft, hat große Ähnlichkeit mit der Lack- oder Urushiol-Dermatitis. Die Experimente zeigten hier auch, daß die lack- und urushiol-überempfindlichen Personen durch Hydro-urushiol schwerer als andere vergiftet wurden. Hierbei ist die Giftwirkung des Hydro-urushiols offenbar kleiner als die des Rohlacks und des Urushiols.«¹⁾

Dieselbe lack-empfindliche Person, die schon durch 0.01 mg Urushiol und 0.001 mg destilliertes Urushiol angegriffen wird, wurde erst durch Anwendung von 0.1 mg Hydro-urushiol in etwa demselben Grad affiziert. Urushiol-dimethyläther wirkte noch schwächer. Die oben erwähnte gleiche Versuchsperson wurde erst durch 1 mg des letzteren ohne Verdünnung in ungefähr demselben Grade wie durch 0.1 mg Hydro-urushiol oder 0.001 mg destilliertes Urushiol angegriffen. Hydrourushiol-dimethyläther, welcher bei 36–37° schmilzt, haftete der Haut, auf ihr schmelzend, an, erwies sich aber, sogar ohne Verdünnungsmittel angewandt, als vollkommen ungiftig.

Nach der Stärke der Giftigkeit angeordnet, ergibt sich für die vier untersuchten Substanzen folgende Reihenfolge:



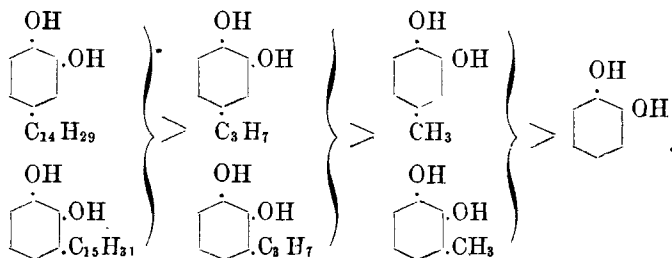
Demnach ist der Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Giftigkeit unverkennbar: Die Giftigkeit des Urushiols ist auf das

¹⁾ l. c. S. 17.

Zusammenwirken der beiden benachbarten Hydroxylgruppen mit dem ungesättigten Alkylradikal zurückzuführen, und zwar ist die Wirkung der Hydroxylgruppe größer als die des ungesättigten Alkyls. Schließlich ist der Hydrourushiol-dimethyläther, welcher weder eine freie Hydroxylgruppe noch ein ungesättigtes Alkylradikal enthält, bei Menschen ganz unschädlich. Solch ein regelmäßiges Verhältnis zwischen Virulenz und chemischer Konstitution scheint uns auch zu bestätigen, daß das Rhus-Gift nichts anderes als Urushiol sein kann.

Toyama stellte ferner interessante Versuche an, um den Einfluß der Stellung und Größe der Seitenkette auf die Giftigkeit gegen die Haut bei verschiedenen Brenzcatechin-Homologen zu erforschen¹⁾.

Während Brenzcatechin selbst fast unschädlich ist, rufen Homobrenzcatechin und Iso-homobrenzcatechin eine leichte, aber deutliche Entzündung auf der Haut hervor. Die Giftigkeit von 2.3-Dioxy- und 3.4-Dioxy-1-propyl-benzol ist deutlich stärker als die des Homo- und Iso-homobrenzcatechins, dagegen schwächer als die des Hydro-urushols und Urushols. 3.4-Dioxy-tetradecylbenzol und Hydro-urushiol greifen die Haut beinahe in demselben Grade an. Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich demgemäß kurz dahin zusammenfassen, daß die Verbindung mit einer größeren Seitenkette schädlicher zu wirken scheint, aber die Stellung der Seitenkette darauf keinen merklichen Einfluß ausübt. Recht übersichtlich läßt sich die unterschiedliche Wirkung des Brenzcatechins und seiner Derivate auf die Haut in folgender Reihenfolge zum Ausdruck bringen:



Toyama untersuchte weiterhin noch die Giftigkeit der Hauptbestandteile der anderen Naturlacke, wobei er fand, daß das Laccol aus Indochina-, Formosa- und Tsuta-urushi-Lack beinahe ebenso stark giftig wie das Thitsiol aus Burma-Lack ist, aber daß beide Substanzen die Haut viel schwächer als das Urushiol aus Japan- oder China-Lack angreifen²⁾. Dieser Unterschied rührt viel-

¹⁾ Toyama, Journ. of Cutaneous Diseases 1918, 157–165.

²⁾ Privatmitteilung.

leicht von der verschiedenen Größe der Seitenkette einerseits des Laccols und Thitsiols und andererseits des Urushiols her. Analoge Fälle findet man manchmal beim Erforschen des Zusammenhangs zwischen der physiologischen Wirkung und chemischen Konstitution organischer Verbindungen. So sagt z. B. Durran, daß »höheres Molekulargewicht unzweideutig den Geruch unterdrückt, aber ein mäßig großes Molekulargewicht ihn erhöht«¹⁾.

Die folgende, von Durran herrührende Tabelle zeigt dies Verhältnis:

	Geruch entwickelt sich bei:	maximaler Geruch bei:	Geruch verschwunden bei:
Aliphat. gesättigt. Alkohole . . .	C ₅	C ₉	C ₁₄
» » Aldehyde . . .	C ₁	C ₁₀	C ₁₆
» » Ketone . . .	C ₈	C ₁₁	C ₁₆
» » Säuren . . .	C ₁	C ₅	C ₁₄
» » Ester. . . .	C ₆	C ₈	C ₁₇

Ferner legte vor kurzem E. K. Nelson²⁾ in einer Untersuchung, die einen dem von ihm entdeckten Capsaicin nahe verwandten Stoff behandelte, folgenden Zusammenhang dar zwischen der Größe des Acylradikals bei den verschiedenen synthetischen Vanillyl-acyl-amiden und ihrem scharfen Geschmack, wobei der gleiche Geschmack von Capsaicin als 100 angenommen ist.

Vanillyl- <i>n</i> -hexoyl-amid	5
» <i>n</i> -heptoyl-amid	25
» <i>n</i> -octoyl-amid	75
» <i>n</i> -nonoyl-amid	100
» <i>n</i> -decoyl-amid	50
» <i>n</i> -undecoyl-amid	25
» <i>n</i> -dodekoyl-amid	25
» <i>n</i> -undecenoyl-amid	25

Wahrscheinlich auch hinsichtlich des Unterschiedes in der physiologischen Wirkung von Naturlacken übt die Verschiedenheit des Sättigungsgrades der Seitenkette einen nicht zu verkennenden Einfluß aus, wie die im Vergleich zum Urushiol³⁾ schwächere Wirkung des Hydro-urushiols erkennen läßt.

Der einzige Grund, der mich veranlaßte, das praktisch gar nicht angewandte und daher mit großer Mühe gesammelte Tsuta-urushi zu untersuchen, lag darin, daß mir zuerst fälschlicherweise die Identität von Tsuta-urushi und *Rhus toxicodendron* berichtet worden war. Die

¹⁾ Perfumery and essential oil record 10, 104 [1919].

²⁾ Am. Soc. 41, 2129 [1919].

³⁾ s. S. 211 dieser Mitteilung.

heftige Wirkung des *Rhus toxicodendron* auf die Haut hat bereits mehrfach die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen; so arbeiteten Pfaff¹⁾, Ford²⁾, Acree und Syme³⁾ darüber. Pfaff berichtete bereits über ein alkohol-lösliches Gift, das »Toxicodendrol«, von dem schon 0.001 mg eine deutliche Hautentzündung hervorrufen. McNair⁴⁾ untersuchte auch die nahe verwandten Pflanzen *Rhus diversiloba* T. u. G. Obwohl alle diese Chemiker aus ihren Materialien noch kein Gift in reiner Form isolieren konnten, vermute ich doch nach ihrer Beschreibung auch in den hier in Rede stehenden Stoffen das Vorkommen höherer mehrwertiger Phenole, die vielleicht mit Laccol, Urushiol oder Thitsiol identisch oder damit zum mindesten nahe verwandt sind.

Solche Fälle, bei denen, wie eingangs berichtet wurde, gewisse Personen auch ohne direkte Berührung mit den giftigen Gegenständen doch häufig stark angegriffen werden, kann man gut verstehen, wenn man bedenkt, daß nur 0.001 mg Urushiol dazu nötig sind, um bei einer lack-empfindlichen Person eine Hautentzündung hervorzurufen, und daß solch eine kleine Menge recht wohl mit dem Staub übertragen werden kann.

Am Schluß möchte ich noch über die Therapie dieser Krankheit einige Zeilen aus Toyamas Schrift zitieren⁵⁾. Er empfiehlt Sodalösung oder wäßrige Ammoniaklösung oder auch alkalische Bäder. Eines der wirksamsten und zuverlässigsten Gegenmittel fand er in einer aus folgendem Gemisch bestehenden Lösung: KOH 1 g, Alkohol 30 ccm, Glycerin 10 ccm, Wasser 60 ccm. Die verdächtige Hautstelle muß sofort mit in diese Lösung getauchter Watte abgerieben werden, wobei dann, wenn die Menge des Lacks nicht zu gering ist, ein schwarzer Punkt oder eine schwarze Linie sichtbar wird, welch letztere nunmehr mit 1-proz. alkoholischer Salpetersäure entfernt werden kann. Hat die Entzündung dagegen bereits begonnen, so ist der Gebrauch einer alkoholischen oder wäßrigen Lösung von Bleiacetat als kalter, nasser Umschlag zu empfehlen.

¹⁾ Lehrbuch d. Pharmakologie [1912].

²⁾ Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Tierchemie, 1908.

³⁾ Am. 36, 301 [1906]. ⁴⁾ Am. Soc. 38, 1417 [1916].

⁵⁾ Journ. of Cutaneous Diseases 36, 157 [1918].