

**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-toxikologischen
Institut der Reichs-Universität Leiden.**

Von L. van Itallie.

10. Ueber Minjak Lagam.

Von L. van Itallie und M. Kerbosch.

(Eingegangen den 27. II. 1912.)

Ueber „Minjak Lagam“ kommen in der Literatur nur wenige zuverlässige Angaben vor. Die Substanz ist schwer zu beschaffen und stammt aus wenig untersuchten Teilen Sumatra's. Horner¹⁾ ist wohl der erste gewesen, welcher etwas Näheres betreffs des Balsams mitteilte. Er erwähnt, daß auf der Insel Pingie beim Verwunden einer großen Baumart ein flüssiges Harz erhalten werden kann, das in allen seinen Eigenschaften dem amerikanischen Kopaivabalsam ähnlich ist. Seine Veröffentlichung veranlaßte Kolonel van Swieten die Einsammlung einer Quantität des Lagam-Oeles zu befehlen. Es wurde aber nur eine kleine Menge eingesammelt, obschon sich ergab, daß der Balsam liefernde Baum nicht nur auf der Insel Pingie, sondern an mehreren Orten an der Westseite Sumatras vorkommt.

Der eingesammelte Balsam wurde P. J. Maier zur Untersuchung übergeben. Er beschreibt²⁾ den Balsam als eine schmutzig weiße Substanz von talgartiger Konsistenz mit dem Geruch eines mit Terpentin gemischten Kopaivabalsams.

Beim Kochen mit Wasser nimmt der Balsam zehnfach an Volumen zu. Er enthielt ungefähr 60% eines spröden Harzes von gelb-hellbrauner Farbe. Das bei der Destillation des Balsams erhaltene flüchtige Oel hatte einigermaßen dicke, ölarartige Konsistenz, kampferartigen Geruch und Geschmack und ein spezifisches Gewicht von 0,94.

In einer Fußnote führt Maier an, vernommen zu haben, daß früher auch Lagambalsam von der Konsistenz des Kopaivabalsams eingesammelt worden sei.

Dreißig Jahre später ist der Lagambalsam wieder untersucht worden, und zwar von G. Haußner³⁾, welcher das Material von

¹⁾ Tijdschrift voor Nederlandsch Indië III., S. 32.

²⁾ Natuurkundig Tijdschr. v. Nederl. Indië III., S. 487, 1852.

³⁾ Archiv der Pharmazie 21, 241, 1883.

Dr. J. de Vrij erhalten hatte. de Vrij teilte mit, daß der Balsam im Jahre 1854 von einem Handelshaus in Rotterdam aus Padang (Sumatra) importiert worden war, und daß unter dem Namen Minjak Lagam verschiedene Produkte vorzukommen scheinen.

H a u ß n e r beschreibt diesen Balsam als eine einigermaßen dickflüssige, bernsteingelbe Flüssigkeit, welche äußerlich viel Uebereinstimmung mit Kopaivabalsam zeigt, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst und auch mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff klare Lösungen gibt.

Die Anschwellung mit Wasser wird nicht erwähnt. Der Balsam lieferte 33% ätherisches Oel, welches, in einem Strom CO_2 rektifiziert, bei $249-251^\circ$ überging. Spezifisches Gewicht 0,923; optische Drehung $-9,9^\circ$. Das Oel ergab sich aber als nicht ganz wasserfrei. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 114° erhalten, welchen H a u ß n e r die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32} \cdot 4 \text{HCl}$ zuerteilt hat.

Nach den von ihm erzielten Resultaten meinte H a u ß n e r den sogenannten Minjak Lagambalsam auf denselben Ursprung zurückführen zu müssen, welcher von dem Gurjunbalsam bekannt ist.

In dem Jaarboek van het Departement van Landbouw in Nederlandsch Indië über 1909 teilen T r o m p d e H a a s und D e k k e r mit, einen Minjak Lagam von elemiartiger Konsistenz untersucht zu haben, welcher 21,5% ätherisches Oel enthielt und die Säurezahl 26; die Verseifungszahl 30 hatte.

Wir hatten Gelegenheit zwei Arten Minjak Lagam zu untersuchen, von denen die eine flüssig, die andere elemiartig war.

Die flüssige Form stammte aus der Sammlung des hiesigen botanischen Laboratoriums und war von de Vriese, welcher ungefähr 1857 in Niederländisch-Indien verweilte, von dort mitgebracht. Sie war bezeichnet: Olie van den Lagamboom (Canarium eupteron Miq. Amyridaceae). Bei der vorliegenden Untersuchung ergab sich, daß dieser Balsam in verschiedener Hinsicht mit Kopaivabalsam Aehnlichkeit besitzt, so daß auch der flüssige Lagambalsam vielleicht einer Dipterocarpacee entstammt.

Dieser Balsam hatte folgende Eigenschaften:

Konsistenz: Dünnflüssig.

Geruch: Nach Kopaivabalsam und schwach nach Buttersäure.

Farbe: Orangegelb mit schwach grüner Fluoreszenz.

Spezifisches Gewicht: 0,9512 ($14^\circ/15^\circ$)

Mit Chloroform war der Balsam in allen Verhältnissen mischbar. Mit $\frac{1}{2}$ Volumen absolutem Alkohol wurde eine klare Mischung erhalten, welche sich auf Zusatz von mehr Alkohol trübte und erst mit 5 Volumen Alkohol fast klar wurde. Mit der 20fachen Menge Spiritus von 90% konnte keine klare Lösung erhalten werden.

Mit dem gleichen Volumen Aether und Petroläther wurden klare Mischungen erhalten, die sich auf Zusatz größerer Mengen der Flüssigkeiten trübten.

Mit einem Volumen Schwefelkohlenstoff gelatinierte der Balsam, so daß das Rohr umgedreht werden konnte, ohne daß die Flüssigkeit austrat; auf weiteren Zusatz von Schwefelkohlenstoff wurde eine trübe Lösung erhalten.

Wurde der Balsam in einem Wasserbade erwärmt, dann wurde er bei etwa 90° dickflüssig; nach Abkühlung ist der Inhalt des Rohres zu einer Gallerte erstarrt. Wahrscheinlich liegt hier eine Polymerisation vor. Es gibt Dipterocarpusbalsame, die sich in gleicher Weise verhalten.

Säurezahl	10,45
Verseifungszahl	14,8

Der Gehalt an ätherischem Oel, bestimmt durch Austrocknen des Balsams in kleinen, flachen Schälchen bei 105°, betrug 60,9%. Das zurückbleibende geruchlose Harz war spröde und hellgelb.

Bei der Destillation mit Wasser wurden aus 305 g Balsam ungefähr 150 g ätherisches Oel (49%) erhalten. Die Destillation mußte nach 14 Stunden unterbrochen werden, obschon noch kleine Mengen ätherischen Oeles überdestillierten. Der Balsam hatte hierbei eine große Menge Wasser aufgenommen und mit diesem, unter Vergrößerung des Volumens, eine zähe, einigermaßen dem *Styrax* ähnliche Masse gebildet, ein Verhalten, wie es auch schon von *M a i e r* (l. c.) beobachtet worden war bei der mehr festen Form des *Minjak Lagam*.

Das erhaltene ätherische Oel wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Es war farblos und hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht	0,9051 (^{15°/15°})
n_{D20}°	1,4972
Drehung im 100 mm-Rohr	-7,5°

Bei der fraktionierten Destillation gingen zwischen 258° und 261° mehr als 93% über; im Destillierkolben blieb ein brauner empyreumatisch riechender Rückstand zurück.

Das rektifizierte Oel war dickflüssig, farblos und hatte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt (korrigiert)	261—263°
Drehung im 100 mm-Rohr . . .	—7,46°
$n_D^{16,5^\circ}$	1,49935
Spezifisches Gewicht	0,905 ($^{15^\circ/15^\circ}$)

Aus diesen Zahlen wurden vermutet, daß das ätherische Oel aus Caryophyllen besteht, welche Vermutung durch die nähere Untersuchung bestätigt wurde.

Bei der Elementaranalyse lieferten 206,7 mg Substanz, 668,1 mg CO₂ und 220,5 mg H₂O.

Gefunden:	Berechnet:
C 88,10	88,15
H 11,96	11,85

Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergaben 276,1 mg Substanz gelöst in 10,1494 g Benzol eine Depression von 0,665°.

$$M = \frac{50 \times 2,721}{0,665} = 205. \text{ Berechnet } 204.$$

Der nach Bertram bereitete Caryophyllenalkohol hatte den Schmelzpunkt 92—94°, das schön blaue Nitrosit den Schmelzpunkt 111—112°.

Die mehr feste Form des Minjak Lagam erhielten wir durch gütige Vermittelung des Departement v. Landbouw in Buitenzorg. Nach einer von Herrn Dr. Boorsma erhaltenen Nachricht stammt der Balsam aus dem Inlande Sumatras, doch konnten Angaben betreffs des botanischen Ursprungs anfänglich nicht gegeben werden, da kein Herbariummaterial vorlag. Eine Bestimmung des Ursprungs war jedoch nötig, um die schon aus dem Jahre 1852 herrührenden Berichte richtig stellen zu können.

Die Untersuchung der kleinen Holzfragmente, welche sich in dem Balsam vorfanden, ließ vermuten, daß dieser nicht von einer Canarium-, sondern von einer Dipterocarpusart stammte. Herr Janssonius in Groningen, der Bearbeiter der Micrographie des Holzes der auf Java vorkommenden Baumarten (Leiden 1906—1911), hatte die Güte, die Holzfragmente näher zu untersuchen. Aus der Vergleichung der Topographie der Gefäße, der Libriformfasern, des Holzparenchyms und der Markstrahlen mit denen der früher untersuchten Dipterocarpus- und Canariumarten ergab sich, daß hier eine Dipterocarpusart vorlag.

Nach vielen Bemühungen gelang es dem Botanischen Garten in Buitenzorg gutes Herbariummaterial aus Sumatra zu erhalten, welches von den Herren Dr. Valetton und Dr. Smith be-

stimmt wurde. Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß als Stammpflanzen des dickflüssigen Lagam-Balsams genannt werden können: *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. und *Dipterocarpus trinervis* Bl., Bäume, welche so wenig verschieden sind, daß sie von mehreren Botanikern für eine Art gehalten werden.

Es sei uns gestattet, den Herren J a n s s o n i u s, B o o r s m a, V a l e t o n und S m i t h auch hier zu danken für die Mühe, welche sie sich gegeben haben, um diese Sache zur Klarheit zu bringen.

Der Balsam bildete eine Masse, welche fast nicht auszuzugießen war, und hatte die Konsistenz des weichen Elemis mit eingebetteten körnigen Teilen; die Farbe war schmutzig weiß, der Geruch unangenehm, einigermaßen wie Kopaivabalsam; der Balsam war mit Holz- und Rindenstückchen durchsetzt. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurden keine Krystalle beobachtet; der Balsam hatte eine emulsionsartige Beschaffenheit und hielt wahrscheinlich etwas Wasser eingeschlossen. Daher stimmen die Zahlen für das ätherische Oel, welche durch Austrocknen bei 105° erhalten wurden, nicht gut mit denjenigen überein, welche durch Destillation mit Wasser bestimmt wurden. Der Gehalt an ätherischem Oel wurde durch Austrocknen zu ungefähr 28% gefunden; bei der Wasserddestillation konnten nur 10,5% gefunden werden (in einem zweiten Muster 22%).

Die Säure- (20,8) und die Verseifungszahl (25) haben nur orientierenden Wert, da die beigemischten Gewebeteile das Abwägen einer genauen Menge Balsams nicht gestatten.

Das beste Lösungsmittel ist Chloroform; aus der Lösung setzen sich neben Gewebeteilen nur einige Flocken ab. Mit Spiritus (95%), Aether und Schwefelkohlenstoff werden stark trübe Lösungen erhalten; aus der Lösung in Petroläther fiel ein weißes Pulver aus.

Das ätherische Oel war farblos, dickflüssig und hatte einigermaßen den Geruch des Kopaivabalsams. Es hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht	0,9132 (15°/15°)
nd _{16,5°}	1,50137
Drehung im 100 mm-Rohr	— 9,75° (15°)

Bei der Rektifikation des Oeles wurde Wasser abgespaltet. Das Oel wurde daher einige Zeit mit metallischem Natrium erhitzt und dann destilliert. Das jetzt übergehende Oel siedete zwischen 261° und 264°, und hatte:

Spezifisches Gewicht	0,9065 (15°/15°)
nd _{16,5°}	1,50029
Drehung im 100 mm-Rohr	— 8,9° (15°)

Auch dieses Oel bestand also aus Caryophyllen, welches durch die Bildung des blauen Nitrosits mit dem Schmelzpunkte 112—113° weiter bestätigt wurde.

Sowohl der Balsam von *Canarium eupteron* als derjenige von *Dipterocarpus trinervis* lieferten also ein ätherisches Oel, das fast ganz aus Caryophyllen besteht.

Die quantitative Zusammensetzung des Dipterocarpusbalsams ergibt sich aus folgenden Zahlen, welche alle berechnet sind auf den ursprünglichen Balsam. Daß dieser aber nicht immer dieselbe Zusammensetzung hat, geht hervor aus dem Unterschied in der Konsistenz der verschiedenen Muster, so daß die Mengen ätherischen Oeles und der anderen Bestandteile wechselnd sind.

Wird der Balsam mit der vierfachen Menge Petroläther angerührt, so gehen 66% in Lösung; von diesen können 22% ätherischen Oeles mit Wasserdampf erhalten werden. Der in Petroläther nicht lösliche Teil löst sich bis auf 0,7% Unreinheiten in kochendem starken Spiritus. Aus dieser Lösung setzen sich bei der Abkühlung 19% eines gut krystallisierenden Phytosterols ab.

Ueber Dipterocarpol.

Von L. van Itallie.

Das Phytosterol aus dem Balsam von *Dipterocarpus Hasseltii* resp. *Dipterocarpus trinervis* konnte nicht mit einem der bekannten Phytosterole identifiziert werden, so daß ich hierfür vorläufig den Namen Dipterocarpol vorschlagen möchte.

Das rohe Phytosterol schmilzt bei 128°. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 134—135° und blieb dann konstant.

Um ganz sicher zu sein, daß hier kein Ester vorlag, wurde das Dipterocarpol eine Stunde mit alkoholischer Kalilauge gekocht; bei der Abkühlung schied sich Dipterocarpol wieder unverändert ab.

Dipterocarpol bildet farblose, stark polarisierende, zweiachsige Krystalle, welche gerade auslöschen, und die bei 134—135° zu einer isotropen Flüssigkeit schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Alkohol, Chloroform, Aether und Essigäther. Aus diesen Lösungen krystallisiert Dipterocarpol wasserfrei.

0,7494 g Dipterocarpol während drei Stunden bei 130° getrocknet, verloren 0,0011 g an Gewicht. Die Substanz ist also frei von Krystallwasser.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. 0,1261 g Substanz gaben 0,3734 g CO_2 und 0,1289 g H_2O .
2. 0,2043 g Substanz gaben 0,6044 g CO_2 und 0,2083 g H_2O .
3. 0,3219 g Substanz gaben 0,9522 g CO_2 und 0,3294 g H_2O .
4. 0,2148 g Substanz gaben 0,6342 g CO_2 und 0,2180 g H_2O .

Bei den Analysen 1 und 2 geschah die Verbrennung mittels Kupferoxyds, bei den beiden letzteren mittels Bleichromats.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$:
C	80,78	80,68	80,69	80,53	80,59%
H	11,43	11,41	11,45	11,35	11,44%

Die Molekulargewichtsbestimmung, die durch Gefrierpunkts-erniedrigung mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, ergab: 0,104 g Substanz, Benzol 15,000, Depression $0,080^\circ$. Berechnetes Molekulargewicht: 433.

Die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$ verlangt 402. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung sind mit dieser Formel genügend in Uebereinstimmung.

Die Lösung von 1,199 g Dipterocarpol in Chloroform (1,199 bis 50 ccm) lenkte im 2 dm-Rohr das Licht um $+3,20^\circ$ ab. Das Drehungsvermögen ist also $\alpha_D = +64,6^\circ$.

Dipterocarpol gibt folgende Cholestolreaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Sofort gelb, allmählich durch Rotbraun in Dunkelrot übergehend.
2. Hesse'sche Reaktion. Schwefelsäure: Schwach gelb, nach 18 Stunden schwach-gelb, nach 36 Stunden braungelb. Chloroform: Farblos, nach 18 Stunden rosa, nach 36 Stunden blau.
3. Mach'sche Reaktion: Violett.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: Anfänglich schwach rosa, dann gelblich, nach 24 Stunden schwach gelbbraun.
5. Tschugaeff'sche Reaktion: Rosa, dunkelbraunrot, rotbraun.

Bei allen Reaktionen mit Ausnahme der Mach'schen wurde schöne grüne Fluoreszenz beobachtet.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Werden 2 g Dipterocarpol mit 2 g wasserfreiem Natrium-acetat und 20 g Essigsäureanhydrid während zwei Stunden gekocht und die Mischung dann in Wasser gegossen, so scheidet sich eine öltartige Masse ab, aus welcher kein krystallisiertes Produkt erhalten werden kann.

Auch wenn das Kochen kürzere Zeit (1—5—10—30 Minuten) stattfindet, entsteht kein krystallisiertes Acetylderivat. Beim Kochen während 1—5 Minuten wird das Dipterocarpol unverändert zurückgewonnen, bei längerer Erhitzung treten öartige Massen auf.

Ebenso führte Behandlung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure nicht zum Ziel.

Werden 2 g Dipterocarpol mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid dagegen 3 Stunden im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt, dann erstarrt bei Abkühlung der Inhalt des Rohres zu einer festen, krystallinischen Masse. Wird diese erst mit Wasser gewaschen und dann einige Male aus Alkohol krystallisiert, dann werden farblose, doppelbrechende, gerade auslöschende Krystalle erhalten vom Schmelzpunkt 69—70°. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab:

	1. 0,1671 g Substanz gaben 0,5192 g CO ₂ und 0,1766 g H ₂ O.		
	2. 0,1577 g Substanz gaben 0,4870 g CO ₂ und 0,1601 g H ₂ O.		
	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	Im Mittel:
C	84,74	84,20	84,47
H	11,82	11,36	11,59
			C ₂₇ H ₄₄ O:
			84,37%
			11,47%

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 160° wird also dem Dipterocarpol 1 Mol. Wasser entzogen.

Das Dipterocarpolanhydrid gibt folgende Cholestolreaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Sofort schön rot, nach 18 Stunden kirschrot.
2. Hesse'sche Reaktion: Schwefelsäure: Orangerot, nach 18 Stunden dunkelrot. Chloroform: Rosa, nach 18 Stunden rosa.
3. Mach'sche Reaktion: Violett.
4. Hirschsohn'sche Reaktion: Sofort karminrot (in konzentrierter Lösung: kirschrot), nach 24 Stunden schwach gelbbraun.
5. Tschugaeff'sche Reaktion: Schon in der Kälte rosa, dann schön rot, nach 24 Stunden dunkelbraun.

Auch hier wurde bei allen Reaktionen, der Mach'schen ausgenommen, schöne grüne Fluoreszenz beobachtet.

Einwirkung von Benzoylchlorid und von Benzoësäureanhydrid.

Zu einer Lösung von 2 g Dipterocarpol in 10 g Pyridin wurden tropfenweise und unter Kühlung 3 cem Benzoylchlorid gebracht und die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen. Beim Ausgießen in verdünnte Schwefelsäure schieden sich öartige Tropfen ab.

Es gelang nicht aus diesen Tropfen einen krystallisierbaren Körper zu erhalten.

Ebensowenig führte Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid zu einer krystallisierten Benzoylverbindung.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

Auf einem vorgewärmten Sandbade wurden 2 g Dipterocarpol und 1,2 g Phenylisocyanat 5 Minuten zusammen gekocht. Die heiße Flüssigkeit zeigte schwach blaugrüne Fluoreszenz. Bei Abkühlung krystallisierten erst farblose Blättchen aus; später erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Durch Mischen mit Benzol ging ein Teil in Lösung, der andere Teil blieb als schöne farblose Krystalle zurück. Die Krystalle wurden mit Benzol gewaschen. Aus den vereinigten Benzollösungen konnten mit Petroläther neue Krystalle erhalten werden.

Schon bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich, daß hier zwei verschiedene Verbindungen präzipitiert waren. Die Krystalle zeigten teils hohe Polarisationsfarben und schiefe Auslöschung, teils löschten die Krystalle gerade aus und waren die Polarisationsfarben nur schwach. Bei der Schmelzpunktbestimmung schmolz ein Teil bei ungefähr 145° , die größte Menge aber erst bei ungefähr 216° .

Die nähere Untersuchung ergab, daß die Krystalle der Hauptmenge nach aus Diphenylharnstoff bestanden, so daß vermutet wurde, daß Phenylisocyanat wasserentziehend auf Dipterocarpol eingewirkt hatte.

Die oben genannte Benzol-Petrolätherlösung wurde durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit. Es verblieb ein gelber, harziger Rückstand, welcher, mit wenig Alkohol angerührt, in kleine, farblose Krystalle verwandelt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt bei $69-70^{\circ}$ konstant geworden. Die Krystalle verhielten sich bei den verschiedenen Cholestolreaktionen wie das Dipterocarpolanhydrid.

Phenylisocyanat entzieht also dem Dipterocarpol 1 Mol. Wasser.

Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Wird zu einer Lösung von Dipterocarpol in Aceton eine Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton gebracht, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt; werden die Lösungen zusammen gekocht, so kann auch der größte Teil des Dipterocarpols unverändert zurückgewonnen werden.

Wird die Lösung von 2,2 g Dipterocarpol in Benzol während 6—7 Stunden mit 20,5 g der Kilia n i'schen Chromsäuremischung (60 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 80 H_2SO_4 und 270 H_2O) geschüttelt, so findet Oxydation des Dipterocarpons statt. Die Benzollösung wurde nacheinander gewaschen mit Wasser, Sodalösung und Wasser, und schließlich mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten Benzollösung verblieb ein harzartiger Rückstand, welcher durch Lösen in heißem Alkohol in Krystalle übergeführt werden konnte. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Das so erhaltene Keton, Di p t e r o c a r p o n, bildet schöne, farblose, zugespitzte, säulenförmige, rhombische Krystalle mit dem Schmelzpunkte 183—184°. Sie sind frei von Krystallwasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol löslich.

Werden die Krystalle in Benzol gelöst und nochmals sechs Stunden mit der Kilia n i'schen Mischung geschüttelt, so können sie aus der Benzollösung unverändert wieder erhalten werden (Analyse No. 3).

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1877 g Substanz gaben 0,5357 g CO_2 und 0,1750 g H_2O .
2. 0,1678 g Substanz gaben 0,5038 g CO_2 und 0,1678 g H_2O .
3. 0,1875 g Substanz gaben 0,5343 g CO_2 und 0,1726 g H_2O .

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	Im Mittel:
C	77,85	77,45	77,69	77,66
H	10,43	10,58	10,30	10,44
				$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$:
				77,88%
				10,66%

Bei der Molekulargewichtsbestimmung gaben 0,1992 g Dipterocarpin in 12,9465 g Benzol, eine Depression von 0,188°. Das Molekulargewicht berechnet sich hieraus zu 409; die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ verlangt 416.

Die Chloroformlösung, welche in 50 ccm 1,003 g Dipterocarpin enthält, lenkt im 2 dm-Rohr das Licht um + 2,85° ab. α_D ist also + 71,03°.

Dipterocarpin gibt folgende Cholestolreaktionen:

1. Liebermann'sche Reaktion: Sofort gelb, nach 24 Stunden gelbbraun.

2. Hesse'sche Reaktion: Schwefelsäure gelb, nach 36 Stunden braun. Chloroform: Farblos, nach 36 Stunden farblos.

3. Mach'sche Reaktion: Violett.

4. Hirschsohn'sche Reaktion: Farblos, auch nach 24 Stunden. Auf dem Wasserbade: schwach gelbrosa.

5. Tschugaeff'sche Reaktion: Anfänglich gelb, allmählich in Rotgelb, Gelb, schön Rot, Kirschrot übergehend. Nach 24 Stunden dunkel violettrot.

Bei diesen Reaktionen, der Mach'schen ausgenommen, trat wieder grüne Fluoreszenz auf.

Bei den Cholestolreaktionen, besonders bei den Reaktionen von Liebermann, Hesse und Hirschsohn, reagiert Dipterocarpol am schwächsten, Dipterocarpolanhydrid am stärksten.

Werden 2 g Dipterocarpol in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 1,5 g Kaliumhydroxyd und 750 mg Hydroxylaminhydrochlorid während einer Stunde im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich ein weißer Körper ab, welcher, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, sehr schwer in kochendem Alkohol löslich ist. Es ist das Dipterocarpoxim. Der Körper kann aus Eisessig, in welchem er leicht löslich ist, und auch aus Alkohol mit wenig Eisessig, in mikroskopisch kleinen, farblosen Krystallen erhalten werden.

Das Oxim schmilzt bei 249—250° unter Zersetzung.

Der Stickstoffgehalt wurde zu 3,5% gefunden; die Formel $C_{27}H_{44}O_2(NO_2H)$ verlangt 3,48%.

Obwohl es nicht gelang die Alkoholnatur des Dipterocarpols mittels Essigsäureanhydrids, Benzoylchlorid und Phenylisocyanat nachzuweisen, ergibt sich aus der Untersuchung des Oxydationsproduktes, daß Dipterocarpol eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten muß.

Bei der Oxydation des Dipterocarpols in essigsaurer Lösung mittels Chromsäure fand starke Einwirkung statt. Auch hier wurde Dipterocarpol gebildet.

Einwirkung von Halogenen.

Dipterocarpol ist eine ungesättigte Verbindung, welche leicht Halogenen addiert.

Bei der Einwirkung von 25 ccm der Jodmonochloridlösung nach W i j s auf 0,3023 g Dipterocarpol während 40 Minuten wurden 0,3047 g J (100,8%) gebunden.

Bei einem zweiten Versuch, bei welchem 25 ccm Jodmonochloridlösung während 50 Minuten auf 0,321 g Dipterocarpol einwirkten, wurden 0,3174 g J (98,88%) gebunden. Diese Zahlen stimmen mit ungefähr 3,1 Atomen J auf 1 Mol. Dipterocarpol.

Wird die jodierte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so treten Dämpfe von Halogenwasserstoff auf. Es hat also nicht allein Addition, sondern auch Substitution stattgefunden.

Versucht wurde auch zu einem krystallisierten Bromderivat zu gelangen, und zwar unter verschiedenen Bedingungen. Z. B. wurde zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 2 g Dipterocarpol in Chloroform tropfenweise eine Lösung von 0,8 g Brom in Eisessig gebracht. Das Brom wurde sehr leicht aufgenommen; die Flüssigkeit blieb anfänglich farblos, doch wurde dieselbe mit mehr Brom gelb, rosa, kirschrot und schließlich grün; zu gleicher Zeit fand Entwicklung von Bromwasserstoffsäure statt. Aus der Chloroformlösung schied sich bei Verdampfung eine harzartige Masse ab, welcher auf keine Weise ein krystallisierter Körper entzogen werden konnte.

Einwirkung von Wasserstoff.

Von Windaus und Hauth (Berl. Ber. 40, 3683, 1907) wird das Dihydrophytosterin als ein charakteristisches Reduktionsprodukt der Phytosterole bezeichnet.

Es wurde daher versucht zu Dipterocarpol unter gleichen Bedingungen (Lösen in Amylalkohol und Reduzieren mit metallischem Natrium) 2 Atome Wasserstoff zu addieren. Obwohl der Versuch verschiedene Male angestellt wurde, gelang es jedoch nicht, eine krystallisierte Dihydroverbindung darzustellen.

Zusammenfassung.

Unter dem Namen Minjak Lagam wurden zwei verschiedene Körper zusammengefaßt.

Der eine, flüssig, ist angeblich der Balsam von *Canarium eupteron* Miq. (Burseraceae); wahrscheinlich liegt hier aber der Balsam einer Dipterocarpus-Art vor. Der Balsam besteht zu mehr als der Hälfte aus Caryophyllen.

Der andere salbenartige Balsam stammt von *Dipterocarpus Hasseltii* Bl. und *D. trinervis* Bl. Er enthält 10—22% ätherisches Oel, welches zum größten Teil aus Caryophyllen zusammengesetzt ist, und ein schön krystallisierendes Phytosterol, Dipterocarpol.

Dipterocarpol hat die Formel $C_{27}H_{46}O_2$.

Mit Essigsäureanhydrid und auch mit Phenylisocyanat wird 1. Mol Wasser abgespalten und das Anhydrid $C_{27}H_{44}O$ gebildet.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird das Keton $C_{27}H_{44}O_3$ erhalten.

Leiden, Februar 1912.
