©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Untersuchung des Sandelholzes.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

Von **H. Weidel.**

Über die färbenden Bestandtheile des rothen Sandelholzes liegen eine Anzahl älterer Untersuchungen vor [1]), die einer Revision um so bedürftiger erschienen, als die Chemie der Farbstoffe durch die erfolgreichen Arbeiten der letzten Jahre zu erhöhtem wissenschaftlichen Interesse und größter practischer Bedeutung gelangt ist.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, besonders das rothe krystallisirte Santalin, welches L. Meier zuerst beschrieben, das Weyermann und Häffely analysirt haben, näher zu studiren, allein die Veränderung meines Wohnortes unterbrach diese Arbeit vor ihrer Vollendung, und da ich sie in der nächsten Zeit nicht wieder aufnehmen kann, so möge es entschuldigt sein, wenn ich für dieses Mal nur meine vorläufigen fragmentarischen Resultate mittheile.

L. Meier [2]) zog das Holz mit Äther aus und reinigte den krystallinischen Verdunstungsrückstand des Auszuges zuerst durch Auskochen mit Wasser, dann durch Auflösen des in Wasser unlöslichen Theiles in Alkohol, Fällen dieser rothen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure.

Dasselbe Verfahren haben Weyermann und Häffely [3]) benützt.

Ich bin, zunächst um den großen Aufwand von Äther zu umgehen, der zum Extrahiren von beiläufig zwanzig Pfund Holz, die ich

---

1) Ein übersichtliches Referat über dieselben enthält das Handwörterbuch der Chemie Bd. VII, pag. 228.

2) Arch. d. Pharm. (2.) Ad. LV. X. 285. ff. u. Bd. LVI. S. 49 ff.

3) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 226 ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in Arbeit nahm, nöthig schien, von dieser Vorschrift abgewichen und habe das gemahlene Holz mit siedendem Wasser, dem etwas Ätzkali zugesetzt war, behandelt, die tiefrothe Flüßigkeit abgeseiht und mit Salzsäure neutralisirt. (Die Holzrückstände wurden ausgepreßt.)

Der durch die Neutralisation entstandene Niederschlag, welcher voluminös und von ziegelrother Farbe war, wurde durch Decantation gewaschen und nach dem Abtropfen auf einem Seihetuche in der Presse ausgepreßt, hierauf getrocknet, zerrieben in mehrere gläserne Extractionsapparate vertheilt und darin mit kaltem käuflichen Äther ausgezogen.

Der Äther färbte sich dunkelfeuerroth. Die Auszüge wurden aus Kolben im Wasserbade abdestillirt, die Rückstände mit Alkohol verdünnt und in offenen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Auf diese Weise erhielt ich zunächst einen Körper, der allen früheren Untersuchern entgangen war.

In der Regel nach einem bis zwei Tagen fanden sich am Boden der Schale krystallinische Ausscheidungen eines, nach dem Abspülen mit verdünntem Weingeist, farblosen Körpers.

Man bringt diese Krystalle auf Leinwand und wäscht sie zunächst mit kaltem Weingeist.

Die immer dicker und dunkler werdenden Mutterlaugen geben bei weiterem Stehen neue Mengen, allein es wurde nie beobachtet, daß aus diesen ersten ätherischen Auszügen auch das rothe Santalin Meier's krystallisirt wäre. Zur weiteren Reinigung dieses ungefärbten Körpers genügte ein wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Alkohol.

Er löst sich selbst beim Sieden nur allmählig auf und fällt aus der gelblichen Flüssigkeit fast sogleich wieder in viereckigen, hübsch irisirenden Blättchen heraus.

Hat man die siedende alkoholische Lösung mit siedendem Wasser so weit verdünnt, als es ohne eine bleibende Trübung zu erzeugen angeht, und läßt dann ganz ruhig erkalten, so erreichen diese Blätter und Tafeln eine ziemlich beträchtliche Größe und erinnern in ihrem Aussehen an Benzoesäure.

Sie haben einen großen Glanz, den sie auch nach dem Trocknen beibehalten, sind geruch- und geschmacklos, lösen sich weder in heißem noch kaltem Wasser, auch wenig in kaltem Alkohol, und es

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ist die Substanz, einmal krystallisirt, auch in Äther schwer löslich; Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sowie Benzol sind keine Lösungsmittel für dieselbe.

Sie ist nicht identisch mit einem schon bekannten Körper und ich will sie, so lange ihre rationelle Zusammensetzung noch nicht sicher erforscht ist, unter dem Namen „Santal" weiter beschreiben.

Das Santal ist eine Verbindung, deren chemischer Charakter nicht scharf ausgesprochen ist, und es ist mir nicht gelungen, dasselbe in andere Verbindungen überzuführen, die zur sicheren Feststellung seines Moleculargewichtes hätten benützt werden können. Nur verdünnte Lösungen ätzender Alkalien lösen es leicht auf; diese Lösungen sind zunächst lichtgelb, verändern sich jedoch in Berührung mit Luft sehr rasch und werden roth. Am besten beobachtet sich diese Erscheinung auf einem Uhrglas, wo man dann rothe Ränder, Furchen und Streifen sich bilden sieht, die ein immer schöneres Kirschroth annehmen, bis zuletzt die ganze Flüssigkeit so gefärbt erscheint. Die Farbe ist übrigens nicht beständig und geht bei längerem Stehen in Grün und zuletzt in eine bräunliche Mißfarbe über. Ätzammoniak löst das Santal nur in kleinen Mengen auf, Kalk, Barytwasser und Sodalösung fast gar nicht. Versetzt man eine mit ausgekochtem Wasser und einer Spur reiner Ätzlauge bereitete Lösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, so erhält man anfänglich fast ungefärbte Niederschläge, die sich aber trotz aller Vorsicht so überaus schnell färben und verändern, daß es unmöglich erscheint sie rein darzustellen; indeß zeigen sie doch, daß das Santal die Natur einer schwachen Säure hat, etwa wie die Pyrogallussäure.

Eine alkoholische Lösung des Santals reagirt neutral und färbt sich auf den Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citronengelber Farbe auf; ein Braunsteinzusatz macht dasselbe braun. Salpetersäure gibt schnell eine olivenfarbige Lösung, aus der Wasser schmutzig gelbe Flocken fällt.

Das Santal verliert beim Trocknen (100—110°) Wasser, wird glanzlos und erhält einen Stich in's Schwefelgelbe.

Die Analysen der getrockneten Substanz gaben:

I. 0·2885 Grm. Substanz gaben 0·682 Grm. CO_2 und 0·1135 Grm. H_2O.

II. 0·2955 Grm. Substanz gaben 0·6993 Grm. CO_2 und 0·1140 Grm. H_2O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

III. 0·3605 Grm. Substanz gaben 0·8460 Grm. CO_2 und 0·1310 Grm. H_2O.

Die zur Analyse Nr. III verwendete Substanz stammte von einer anderen Bereitung.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	64·47	64·49	63·99
H	4·36	4·29	4·00

Diesen Zahlen entspricht am Besten die Formel $C_8H_6O_3$, welche verlangt:

	Berechnet	Mittel der Versuche
C	64·0	64·31
H	4·0	4·21

Der durch Trocknen gefundene Wassergehalt betrug im Mittel von drei Versuchen 5·2%, die Formel $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 5·3%.

Das Santal läßt sich bromiren und das Product bildet kleine, in Alkohol schwer lösliche, krümmliche, körnige Krystalle.

Der Versuch konnte nur mit geringen Mengen Substanz ausgeführt werden, und die Brombestimmungen sind wohl nur aus diesem Grunde nicht scharf ausgefallen.

Sie machen aber doch eine Vertretung von zwei Atomen Wasserstoff durch Brom wahrscheinlich.

Die wichtigste Reaction, die sich zur Beurtheilung der Natur des Santals anführen läßt, ist die Oxydation desselben durch schmelzendes Ätzkali.

Erhitzt man mit diesem so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst nicht mehr die rothe Farbenreaction gibt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt von einigen braunen ausgeschiedenen Flocken ab, und schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Äthers eine reichliche Krystallisation, die durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten werden kann. Dieses gereinigte Product ist nichts anders als Protocatechusäure, deren Identität durch vergleichende Reactionen leicht festzustellen war; auch beweist sie sich noch durch die Analyse:

0·3285 Grm. Substanz gaben 0·6630 Grm. CO_2 und 0·1190 Grm. H_2O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
C	55·06	C	54·55
H	4·02	H	3·89

sowie durch das bei der Trocknung gefundene Krystallwasser.

	Gefunden		Berechnet
H_2O	10·62%	H_2O	10·55%.

Die Protocatechusäure scheint neben Kohlensäure das einzige wesentliche Zersetzungsproduct zu sein, und in der That läßt sich ihre Bildung bei Annahme der Formel $C_8H_6O_3$ leicht deuten:

$$C_8H_6O_3 + 3O = C_7H_6O_4 + CO_2.$$

Fittig und Mielck[1]) haben kürzlich unter dem Namen Piperonal ein aus der Oxydation der Piperinsäure hervorgehendes Zersetzungsproduct beschrieben, welches gleichfalls die Formel $C_8H_6O_3$ hat.

Das Piperonal ist der Aldehyd der Piperonilsäure $C_8H_6N_4$ und es ist kaum zu zweifeln, daß diese beiden Verbindungen mit schmelzendem Kali oxydirt gleichfalls Protocatechusäure liefern werden, da, wie man durch Strecker weiß, die Protocatechusäure aus der Piperinsäure bei dieser Behandlungsweise das Hauptproduct der Zersetzung ist.

Offenbar wären sonach Piperonal und Santal einander sehr nahe stehende Verbindungen.

Für das Piperonal vermuthen Fittig und Mielck eine chinonähnliche Constitution.

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\shortparallel}{O_2} \\ CH_2CHO \end{array} \right. \quad \text{oder} \quad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\shortparallel}{O_2} \\ CH_3 \\ CHO \end{array} \right.$$

Angenommen, Piperonal und Santal wären isomer, so hätte sich vermuthen lassen, daß das letztere nach der Formel

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ COHO \end{array} \right.$$

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869. 326.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zusammengesetzt wäre, einen der Aldehyde der Phtalsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} COHO \\ COHO \end{cases}$$

darstellt, und bei dieser tiefer eingreifenden Zersetzung in Protocatechusäure

$$C_6H_3 \begin{cases} COHO \\ HO \\ HO \end{cases}$$

übergeht.

Allein es ist mir eben so wenig gelungen, das Santal zu Phtalsäure zu oxydiren als die Phtalsäure in Protocatechusäure umzuwandeln, Versuche, denen ich allerdings wegen der beschränkten Menge Material keine große Ausdehnung geben konnte. Es bleibt daher einer späteren Untersuchung vorbehalten die Formel $C_8H_6O_3$ für das Santal näher aufzuhellen oder nachzuweisen, ob sie nicht vielleicht ein Vielfaches derselben ist.

Die Ausbeute an Santal, die ich erhielt, war nie groß, das angewandte Verfahren lieferte etwa anderthalb Gramme vom Pfunde Holz.

Setzt man das Ausziehen des rothen rohen Sandelharzes aus dem Sandelholze mit Äther sehr lange fort, so beobachtet man, daß während die ersten Ätherauszüge Santal auskrystallisiren lassen, aus den späteren, die ihrer Farbe nach kaum verschieden sind, sich ein zinnoberrothes Pulver absetzt, welches mit Weingeist abgespült, schon mit freiem Auge oft eine krystallinische Structur zeigt.

Die Ausbeute an diesem Körper, der mit kaltem Weingeist möglichst gereinigt, unter dem Mikroskop keine Beimengung von Santal wahrnehmen läßt, ist leider noch kleiner als die von Santal selber; und die verfügbare Menge reichte eben nur zu wenigen Versuchen hin.

Er ist von prächtig feuriger Farbe und zeigt einen grünen metallischen Reflex.

Er löst sich selbst in heißem Weingeist nur schwer; die Lösungen sind feuerroth und Wasser fällt daraus die Substanz in rothen amorphen Flocken; beim freiwilligen Verdunsten trocknen die Lösungen carthaminartig ein.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Äther löst den Körper sehr wenig, Wasser, selbst siedendes, gar nicht, Alkalien und Ammoniak mit purpurrother Farbe. Die letztere Lösung wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium violettroth gefällt; Schwefelsäure gibt eine gelbrothe Lösung, aus welcher Wasser fast vollständig die Substanz in dunkelrothen Flocken wieder fällt; gegen Essigsäure verhält sie sich ähnlich.

Es scheint nicht, daß dieser zinnoberrothe Körper ganz identisch mit dem rothen Santalin oder der Santalsäure Meier's ist.

Es ist von dieser Verbindung gesagt, sie sei im Weingeist leicht löslich und zwar mit blutrother Farbe. Auch thut weder Meier noch Weyermann und Häffely des schönen metallischen Reflexes Erwähnung, der ihr und noch mehr ihren eingetrockneten Lösungen eigen ist. Allein sie steht doch wahrscheinlich in einer sehr einfachen Beziehung zu dem Santalin, wie sich aus den Analysen berechnen läßt.

Die von mir gewonnene Substanz enthält kein durch Trocknen bei 100—110° austreibbares Wasser.

Ihre Analysen gaben: (Zu jeder derselben diente Substanz von neuer Bereitung.)

I. 0·2905 Grm. Substanz gaben 0·7332 Grm. CO_2 und 0·1295 Grm. H_2O.

II. 0·2780 Grm. Substanz gaben 0·6999 Grm. CO_2 und 0·1310 Grm. H_2O.

oder in 100 Theilen:

	I		II
C	68·81	C	68·64
H	4·95	H	5·10

Nach Weyermann und Häffely enthält das Santalin:

C	65·8	65·9
H	5·2	5·2

Sie berechnen darauf die Formel $C_{15}H_{14}O_5$; diese Formel verlangt

C 65·7 und H 5·1.

Die von mir gefundenen Zahlen lassen sich mit einer Formel von diesem Kohlenstoffgehalt nicht vereinigen. Indessen bleibt eine jede andere so lange empirisch und willkürlich, als nicht charakteri-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stische Zersetzungen für den Körper aufgefunden sind. Es sei darum nur mit allem Vorbehalt bemerkt, daß unter der Annahme der Formel $C_{14}H_{12}O_4$ sich folgender Zusammenhang ergäbe:

Berechnet		Gefunden		
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}O_4\\C_{14}H_{12}O_4\end{matrix}\right\}H_2O$		Weyermann & Häffely		
C	66·4	C	65·8	65·9
H	5·1	H	5·2	5·2
$C_{14}H_{12}O_4$		Weidel		
C	68·6	C	68·81	68·64
H	4·9	H	4·95	5·10
$C_{14}H_{11}BaO_4$		Weyermannn & Häffely [1]		
C	53·9	C	53·7	53·2
H	3·5	H	3·5	4·6
Ba	21·9	Ba	20·5	20·5
$C_{14}H_{11}PbO_4+PbHO$		Weyermann & Häffely		
C	35·98	C	37·0	35·3
H	2·57	H	2·8	2·8
Pb	44·3	Pb	41·5	41·7

Die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ unterschiede sich von der des Alizarins $C_{14}H_8O_4$ nur durch einen höheren Wasserstoffgehalt, und in der That ist man in den Reactionen des Santalins etwas an das Alizarin erinnert.

Eine spätere Untersuchung müßte hier wieder anknüpfen, und es würde sich wohl auch eine Methode finden lassen, diesen Körper in größeren Mengen darzustellen. Es scheint, daß er in dem rothen Harze, welches bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren die Hauptmenge der Ausbeute ausmacht, noch in bedeutender Menge enthalten ist.

---

[1]) Diese Barytverbindung ist von W. und H. durch Fällung einer ammoniakalischen Santalinlösung mit Chlorbarium erhalten. Die Bleiverbindung ist der in einer alkoholischen Santalinlösung mit Bleizucker entstehende Niederschlag.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dasselbe ist spröde, zerreiblich, zeigt grünen metallischen Glanz und ähnelt dem Aussehen nach der käuflichen Rosolsäure.

Es löst sich in Schwefelsäure, und die durch Wasser entstehende Fällung gleicht äußerlich sehr derjenigen, die man erhält, wenn man die von mir analysirte reine Substanz ebenso behandelt.

Aus früheren Untersuchungen von Bolley[1]) liegen mehrere Analysen solchen gereinigten Harzes vor, die ähnliche Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff ausweisen, wie meine und Weyermann und Häffely's Analysen der krystallisirten Substanzen[2]).

Das Alizarin liefert bekanntlich mit Zinkstaub reducirt Anthracen; zerriebenes Sandelharz mit Zinkstaub in einer Retorte erhitzt, gab eine kleine Menge eines öligen Destillates, worin sich inzwischen Anthracen nicht auffinden ließ. Der größte Theil der Zersetzungsproducte bestand aus uncondensirbaren weißen Dämpfen.

Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes in verdünnten Alkalien entfärbt sich bis zum strohgelben, wenn man sie bei Luftabschluß mit Natriumamalgam kocht, allein die Reindarstellung des gebildeten luftempfindlichen Reductionsproductes, welches sich wieder mit der größten Leichtigkeit verharzt, bot unüberwindliche Schwierigkeiten.

Behandelt man das rothe Harz mit schmelzendem Ätzkali, in der Weise wie Hlasiwetz bei seiner Untersuchung über die Harze verfuhr, so bilden sich als Hauptproducte der Reaction Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt wurden.

Beide wurden außer durch ihre Reactionen auch noch durch die Analyse verificirt. Das Resorcin gab

0·3157 Grm. Substanz gaben 0·7512 Grm. CO_2 und 0·1600 Grm. H_2O.

oder in 100 Theilen

			$C_6H_6O_2$
C	64·86	C	65·45
H	5·63	H	5·45

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII. 162.

[2])

	Weingeistiges Extract			mit Ätzkali ber. Extract	
	der hellen Sorte	der dunkeln			
C	67·16	65·28	66·18	64·26	64·65
H	6·02	5·55	5·43	5·27	4·88

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Für das Brenzcatechin ergab die Analyse:

0·2970 Grm. Substanz gaben 0·7102 Grm. CO_2 und 0·1521 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

C	65·25
H	5·72.

Offenbar ist das Brenzcatechin hier ein secundäres, aus der Protocatechusäure entstehendes Product, und verdankt seine Entstehung einem Gehalte des Harzes an Santal. Daß das Santal selbst zu der Santalsäure oder dem Santalin in einer genetischen Beziehung steht, wird durch die Leichtigkeit mit der es sich in alkalischer Lösung zu einem rothen Körper oxydirt, sehr wahrscheinlich.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Weidel H.

Artikel/Article: Untersuchung des Sandelholzes. 388-397