

## Ueber den Hauptbestandteil des japanischen Lacks.

Von

R. Majima, *Rigakushi* und S. Chō, *Rigakushi*.

Der japanische Lack (*Kiurushi*) ist ein flüssiges Exsudat aus dem im Sommer zwecks dieser Gewinnung absichtlich verletzten Stamme eines Baumes (*Rhus vernicifera* Dc.), welche meistens in Ostasien gedeiht. Es ist wohlbekannt, dass die Flüssigkeit ein vorzügliches, gegen die gewöhnlichen Reagentien widerstandsfähiges Anstreichmittel darbietet. Daher werden besonders in Japan verschiedene Gefässe, Möbel etc. damit lackiert und zwar manchmal mit so grosser Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgearbeitet, dass die Lackwaren als Objekte eines der schönsten Kunstgewerbe Japans überall bewundert werden.

Die Natur dieser wichtigen Substanz aufzuklären, ist für die japanischen Chemiker ein interessanter Gegenstand, und schon früher haben sich Y. HIRAGA, H. YOSHIDA,<sup>(1)</sup> K. MIYAMA<sup>(2)</sup> nach einander damit beschäftigt. Auch unter europäischen Chemikern haben BERTRAND,<sup>(3)</sup> TSCHIRCH und STEVAN<sup>(4)</sup> einige Untersuchungen

---

(1) Jour. Chem. Soc. 1883, p. 472.

(2) Japanischer Amtsbericht, No. 7000 (herausgegeben im 27. October, 1906).

(3) Ann. Chim. Phys. 7<sup>s</sup>, 12, (1897) p. 115.

Soc. Chim. d. Paris, 3<sup>s</sup>, 11, (1894) p. 614 et 717.

(4) Archiv. d. Pharmacie, Bd. 243, (1905) 504.

In dieser abhandlung befindet sich eine ausführliche Beschreibung über die früheren Untersuchungen dieser Substanz. Sie zu lesen, empfehlen wir den Herrn, welche noch eingehendere Kenntnissē bekommen wollen.

darüber veröffentlicht. Die erste grundlegende Arbeit ist von YOSHIDA geliefert worden. Er hat den Lack in zwei Teile—einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen—getrennt. Den ersteren, welcher, in der alkoholischen Lösung mit Metallsalzen behandelt, die betreffenden Metalle enthaltenden Niederschläge bildet, hat er als eine Säure angenommen und ihm einen Namen, Urushinsäure, gegeben, während er den zweiten in der Hauptsache als eine Mischung eines die Oxydation einführenden Enzyms und einer Art von Gummi nachgewiesen hat. BERTRAND nannte die in Alkohol lösliche Substanz Laccol, und das Enzym Laccase, aber nur auf die Wirkung dieser Oxydase lenkte er ausschliesslich seine Aufmerksamkeit.

Urushinsäure macht 60–80% der Lackflüssigkeit aus, je nach den Pflanzenarten, der Jahreszeit und der Herkunft. Sie giebt dem Lack die vortrefflichen Eigenschaften als Anstreichmittel. Daher haben YOSHIDA, TSCHIRCH und STEVAN, und MIYAMA diese Säure mehr oder weniger eingehend untersucht. Aber die Säure ist nicht destillierbar, nicht krystallisierbar, und krystallisierbare Derivate sind nicht zu erhalten, d. h. alle gewöhnliche Reinigungsmethoden versagen. Nach der Arbeit von TSCHIRCH und STEVAN scheint dieser Körper eine Mischung entweder von verschiedenen Polymeren oder von Produkten verschiedener Oxydationsstufen zu sein, welche sich durch ihre Löslichkeit von einander unterscheiden. BERTRAND und MIYAMA haben gedacht, dass die Säure ein Phenol sei. Während TSCHIRCH und STEVAN durch die Unterschiede der Löslichkeit ihre Trennung versuchten, wollten sich YOSHIDA und MIYAMA mit der schwierigen Reinigung nicht lange aufhalten und haben sich bestrebt, durch trocken Destillation, Oxydation, Kalischmelze etc. des sicher noch nicht einheitlichen Körpers einen Einblick in seine Natur zu gewinnen.

Aber es war ihnen nicht gelungen, die schon bekannten einfacheren Körper aus den Zersetzungsprodukten zu isolieren.

Wir haben auch aus dem gleichen Grunde direkt die sogenannte Urushinsäure untersucht, immer grössere Menge davon benutzt und etwas genauer gearbeitet. So konnten wir einige wohl definierte Substanzen isolieren.

Unser Untersuchungsmaterial wurde im Sommer 1906 aus der Plantage in Hatanomura, Kanagawaken, ca. 40 Meilen westlich von Yokohama, unter passender Aufsicht gesammelt. Zur Reinigung haben wir ungefähr die gleiche Methode wie MIYAMA benutzt, d. h., die durch abs. Alkohol ausgezogene rohe Urushinsäure wurde nach Abdestillieren des Alkohols wieder mit einer grösseren Menge Petroläthers behandelt. Der darin lösliche Teil wurde untersucht. Wir haben dabei ungefähr doppelt so viel Petroläther als MIYAMA gebraucht. Die Säure hat folgende Zusammensetzung,<sup>(1)</sup> C 79.65%, H 9.75%, während die Säure von MIYAMA etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthält (C 78.25%, H 9.60%). Dieser Unterschied kommt vielleicht von kleinen Verschiedenheiten im Reinigungsverfahren und vom Ausgangsmaterial und gibt uns einen weiteren Beweis für die Nichteinheitlichkeit dieser Substanz.

Die alkoholische Lösung der Urushinsäure reduciert Silberlösung, Bleiessig erzeugt einen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Sie wird durch Alkali auch schwarzgrün gefärbt und an der Luft leicht oxydiert. Sie liefert Acetyl- und Benzoylderivate.<sup>(2)</sup> Diese Eigenschaften erinnern uns an diejenigen der mehrwertigen Phenole.

---

(1) Der von TSCHIRCH und STEVAN gefundene Stickstoff (ca. 1.5%) hat sich nach MIYAMA als Kohlenoxyd erwiesen. Wir werden bis uns eine noch bessere Reinigung gelingt, und wir diese Frage endgültig entscheiden können, vorläufig nach MIYAMA diesen Körper stickstofffrei annehmen.

(2) Nach MIYAMA (l. c.).

Die Trockendestillation der Urushinsäure<sup>(1)</sup> geht glatt von statten und liefert uns verschiedene Kohlenwasserstoffe und mehrwertige Phenole, die Anwesenheit von Methan, Hexan, Hexylen, Heptan, Heptylen, Octan, Octylen,  $C_{14}H_{28}$ ,  $C_{14}H_{26}$  und Brenzcatechin wurde wahrgenommen. Daneben entsteht noch eine sehr geringe Menge von Kohlensäure und Fettsäuren. Es ist bemerkenswert, dass wir keinen einfachen aromatischen Kohlenwasserstoff und gewöhnliches Terpen gefunden haben.

Die Säure wird leicht durch Salpetersäure oxydiert, und aus den Oxydationsprodukten haben wir Korksäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure isoliert. Wenn wir noch genauer gearbeitet hätten, könnten wir vielleicht noch andere, zwischen Korksäure und Oxalsäure stehende Dicarbonsäuren und vielleicht sogar auch einige Nitroverbindungen gefunden haben.

Dann haben wir zum ersten Mal die Methylierung der Urushinsäure versucht und eine Substanz bekommen, die nicht mehr die phenolartigen Reaktionen des Ausgangsmaterials zeigt, durch alkoholische Kalilauge nicht mehr leicht verseift und durch Salpetersäure auch nicht mehr leicht oxydiert wird. Die Methoxylbestimmung nach ZEISEL scheint uns zu zeigen, dass ungefähr ein Sechstel des gesammten Sauerstoffes noch nicht methoxyliert ist. Aber zur Zeit kann man noch nicht entscheiden, ob sich in diesem Falle ein Teil der vorhandenen Methoxylgruppe nach ZEISEL überhaupt nicht nachweisen lässt oder wirklich ein Teil des Sauerstoffes noch nicht methoxyliert ist.

Wir haben auch die Säure acetyliert. Es geht sehr leicht, und eine leicht gefärbte, durch alkoholische Kalilauge leicht verseifbare Substanz resultiert. Aber die Acetylbestimmung stösst

---

(1) Für diesen Versuch und die Oxydation mit Salpetersäure (s. u.) haben wir das noch nicht mit Petroläther behandelte rohe Material gebraucht.

auf Schwierigkeiten, da die Urushinsäure selbst durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auch eine Veränderung erleidet und flüchtige Säuren liefert. Aber es ist sicher, dass der grössere Teil des Sauerstoffs acetyliert ist.

Wir glauben, dass die oben skizzirten Resultate, obwohl sie noch in vielen Punkte zu flüchtig bearbeitet sind, folgende Schlüsse zu ziehen gestatten: (1) wenigstens der grössere Teil des Sauerstoffs in der Urushinsäure befindet sich in der Form von phenolischem Hydroxyl, (2) die Urushinsäure enthält eine grosse Kohlenwasserstoffgruppe.

Wir wollen noch andere Verfahren für ihre Reinigung versuchen, aber auch gleichzeitig die Oxydation der methylierten Säure ausführen, um damit möglichst schnell noch mehr Licht in die Zusammensetzung dieser Substanz bringen zu können. Einer von uns hat sich schon in dieser Richtung beschäftigt.<sup>(1)</sup>

## EXPERIMENTELLES.

### 1. Die Reinigung der Urushinsäure.

Der japanische Lack, welche eine dicke Flüssigkeit bildet, wurde durch ein leinenes Tuch gepresst, das Filtrat mit ca. 10 Teilen abs. Alkohols versetzt, gut geschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert. Das alkoholische Filtrat wurde aus dem Wasserbade erst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem

---

(1) Die Destillation mit Zinkstaub wurde in kleinem Maasstabe versucht, aber nicht weiter fortgesetzt, weil sie keinen grossen Unterschied zu der Trockendestillation zu haben scheint. Die Kalischmelze dieses Körpers wurde auch nicht eingehend verfolgt, weil sie nur eine geringe Menge von phenolartigen Krystallen (ca. 0.02 g. aus 50 g. Säure) lieferte, und meistens ohne bemerkenswerte Veränderung bleibt.

Druck eingengt. Der Rückstand bildet die rohe Urushinsäure und wurde für die Trockendestillation und Oxydation sofort benutzt.

Für die weitere Reinigung wurde die rohe Säure in ca. 2 Teilen Petroläthers gelöst, wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Zur filtrierten Lösung wurde noch mehr Petroläther gesetzt. Wenn die Menge der zugesetzten Flüssigkeit ca. 8 Teile der Säure überschreitet, entsteht eine Trübung, welche mit der Menge des Petroläthers immer zunimmt. Nach der Einführung von ca. 50 Teilen des Lösungsmittels wurde das Gemisch über Nacht ruhig stehen gelassen und dann filtriert. Das Filtrat wurde erst aus dem Wasserbade unter gewöhnlichem dann aus dem Oelbade (bis 150° in Bad) unter vermindertem, Drucke abgedampft. Wir haben dabei bemerkt, dass das Filtrat sich beim Erwärmen wieder trübt, aber diese Trübung verschwindet wieder beim Erkalten. Der Rückstand hat folgende Zusammensetzung:

	Subst.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C	H
1.	0.1673	0.4897	0.1480	79.81	9.90
2.	0.2137	0.6234	0.1836	79.49	9.60
			Im Mittel	79.65	9.75

Wenn man ihn vorläufig als einheitlichen Körper annimmt und seine Formel berechnet, bekommt man C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> (C 79.72%, H 9.63%).<sup>(1)</sup> Wie haben für Methylierung und Acetylierung diese Substanz gebraucht.

Der in Petroläther unlösliche Teil bildet ungefähr den achte Teil der gesammten Säure und ist ziemlich unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Aether.

---

(1) Das Molekulargewicht dieses Körpers ist nach MIYAMA 509.

## 2. Die Trockendestillation der Urushinsäure.

In eine gläserne Retorte wurden 200 g. der Säure eingeführt und mit direkter Flamme schnell erhitzt. Gegen 280° (Thermometer in der Flüssigkeit) fängt die Zersetzung an, und nach ca. 20–30 Minuten dauerndem Schäumen siedet der Retorteninhalt ruhig. Dabei bleibt die Temperatur lange zwischen 370°–390°. Eine braun gefärbte Flüssigkeit und ein farbloses Gas sind die Hauptprodukte. Das entwickelte Gas wurde durch einen langsamen Strom des Kohlensäuregases<sup>(1)</sup> erst durch Brom und conc. Kalilauge gewaschen und dann in einem Gasometer aufgefangen. Nach der Destillation bleibt in der Retorte eine schwarze, pechartige Substanz zurück, welche ungefähr den vierten Teil der angewandten Säure beträgt. Wir haben dieses Verfahren wiederholt und aus ca. 800 g. der Säure ca. 600 g. flüssiges Destillat, ca. 18 Liter Gas und ca. 60 g. Bromverbindungen erhalten.

Wie haben das wie Kohlensäuregas riechende und etwas schwerer als Luft wiegende (sp. G. 1.14, Luft=1.) Gas mit flüssiger Luft kondensiert und dann in drei Teile fractioniert. Der flüchtigste Teil ist fast reines Methan und der Rest eine Mischung von höheren Kohlenwasserstoffen.

Die Bromverbindung wurde erst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Sie geht meistens zw. 80°–200° über, von 170° an aber unter Abgabe von Bromwasserstoff. Es war uns nicht gelungen, durch Fraktionierung einige bedeutend überwiegende

---

(1) Die Existenz der Kohlensäure in den gasförmigen Zersetzungsprodukte ist als ganz geringfügig vorher geprüft.

Fraktionen zu erhalten. Der dem Bromäthylen (siede p. 131°) entsprechende Teil ist sehr gering.

Das flüssige Destillat, welches das Hauptzersetzungsprodukt bildet, wurde etwas eingehender untersucht. Es ist rötlich braun gefärbt und wird beim Aufbewahren an der Luft allmählich dunkler. Es wurde zuerst mit Wasser gut geschüttelt, wodurch das Wasser schwach saure Reaktion annimmt, aber schon durch ca. 15 ccm. n. Natronlauge wird es neutral. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung bleibt eine ziemlich grosse Menge braungefärbter Krystalle zurück. Man kann sie leicht durch Destillation unter vermindertem Druck und darauf folgende Umkrystallisation aus Benzol reinigen. Sie schmelzen dann zw. 102°–104° und zeigen alle Reaktionen des Brenzcatechins. Auch stimmt die Analyse darauf,

Subst.	0.0864 g	CO <sub>2</sub>	0.0419 g	H <sub>2</sub> O	0.2060 g
	gef.	C	65.03%	H	5.39%
	als C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ber.	„	65.43 „	„	5.49 „

Wir haben dann das mit Wasser gewaschene Oel der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der mit Dampf leicht übergehende Teil beträgt ca. 120 g. Der Destillationsrückstand enthält noch etwas Brenzcatechin und daneben ca. 8 g. in Wasser löslicher, aber nicht krystallisierbarer Phenole, deren Natur aber noch nicht weiter untersucht wurde. Die gesammte Menge des gereinigten Brenzcatechins beträgt ca. 30 g.

Das mit Dampf leicht flüchtige Oel, welches schon bei 20° zu destillieren beginnt, wurde erst in drei Teile, von 20° bis 150°, 150°–200°, und über 200° fraktioniert. Der erste unterhalb 150° siedende Teil, welcher das Hauptdestillat bildet, wurde sorgfältig fraktioniert, wobei folgende vier Fraktionen genommen wurden:



60°–70° (7 g.), 90°–100° (14 g.), 120°–130° (12 g.), 140°–150° (11 g.).<sup>(1)</sup>

Bei der Rektifikation siedeten die einzelnen Fraktionen innerhalb dreier Grade: 66°–69°, 96°–99°, 122°–125°. Sie werden bei Schütteln mit conc. Schwefelsäure warm und teils braun gefärbt und haben folgende Eigenschaften:

	Sp. G. $\frac{17.5^\circ}{4^\circ}$ .	Mol. Gew. (nach Dampf-Dichte).		C: H (nach Elementar Analyse, kein Sauerstoff).	Prozent des Broms welche diese sättigt. <sup>(2)</sup>
		(1)	(2)		
66°–69°	0.6826	85,	86	1 : 2.04	61%
96°–99°	0.7126	99,	100	1 : 2.03	59 „
122°–125°	0.7392	111,	118	1 : 2	60 „

Nach den gewonnenen Resultaten ist es höchst wahrscheinlich, dass wir Gemische von Hexan und Hexylen, Heptan und Heptylen, Octan und Octylen in der Hand haben. Die durch conc. Schwefelsäure nicht angegriffenen Teile der Destillate von den Siedepunkten ca. 80°, 110° und 140° wurde durch Nitrieren, u. s. w. als frei von Benzol, Toluol und Xylol erkannt.

Bei der Fraktionierung des zw. 150°–200° siedenden Teiles konnten wir keine überwiegende Fraktion bekommen, deshalb haben wir das Destillat über 170° und das oberhalb 200° mit dem durch Wasserdampf schwer übergehenden Oele vereinigt.

Das in der Retorte zurückbleibende schwerer flüchtige Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet, unter 50 mm. Druck destilliert, wobei ungefähr die Hälfte zw. 80°–270° übergang. Da wir aber fanden, dass das Destillat einige in Wasser unlösliche Phenole enthält, wurde das unter 50 mm. Druck unterhalb 180° siedende Destillat (ca. 80 g.) wiederholt mit verd. Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über

(1) Auf wiederholter Fraktionierung siedete diese Teil unverändert.

(2) Die Brommenge, welche für die Sättigung dieser Kohlenwasserstoffe nötig ist, wenn man den Letzteren völlig als Homologe der Ethylenreihe annimmt, ist als 100 gesetzt.

Natrium unter gewöhnlichem Drucke sorgfältig fractioniert, wobei alles zw. 170–270° herausdestilliert. Ungefähr die Hälfte siedet zw. 240–255°. Es giebt keine andere überwiegende Fraktion. Bei der wiederholten Fraktionierung des Destillates 240°–250°, wo innerhalb dreier Grade aufgefangen wurde, ist es uns nicht gelungen, einen hervorragenden Teil zu erhalten. Eben sowie alle niedriger siedenden Destillate, addiert dieser hoch siedender Teil Brom, reagirt teilweise mit conc. Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung. Er hat folgende Eigenschaften :

Sp. G. $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ .	Mol. Gew.	C : H (nach Elementar Analyse, kein Sauerstoff).
0.8201	194.188	1 : 1.84

Nach diesem Resultate ist es sehr wahrscheinlich, dass wir hier auch ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vor uns haben und dass darin unter anderem solche von der Zusammensetzung von  $C_{14}H_{28}$ ,  $C_{14}H_{26}$ , etc. existieren werden. Dieser Teil wird noch eine genauere Untersuchung verdienen.

Die alkalische Waschflüssigkeit wurde angesäuert, mit Benzol durchschüttelt und die Benzollösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand unter 50 mm. Druck fraktioniert, wobei alles zw. 140°–195° übergeht. Eine bedeutend hervorragende Fraktion wurde nicht bemerkt. Die Fraktionen haben alle die Reaktionen der mehrwertigen Phenole.

Die am höchsten siedenden Teile und der Rückstand bei der Destillation unter vermindertem Drucke wurden hauptsächlich als Gemische von Kohlenwasserstoffen und Phenolen erkannt. Aber die Trennung der beiden Körper wird dadurch erschwert, dass die Flüssigkeit beim Schütteln mit Kalilauge eine fast untrennbare Emulsion bildet, die in Aether oder Benzol vollständig

übergeht und keine Alkaliverbindung, ausser dem überschüssigen Kali in der wässrigen Lösung, zurücklässt. Es ist bemerkenswert, dass sich die Eigenschaften dieser Teile immer mehr der Urushinsäure selbst nähern, je nachdem der Siedepunkt steigt. Wahrscheinlich bilden diese Substanzen alle Stufen der unvollständigen Zersetzung der Urushinsäure. Zum Schluss wollen wir diese Resultate in einer Tabelle zusammenfassen :

Gas.	Urushinsäure (800 g.).			Festkörper.
	Flüssigkeit (600 g.).			
a) Methan und höhere gesät. Kohlenwasserstoff (18 Liter).	Löslich in Wasser.	Unlöslich in Wasser.		Pechartig.
	a) Geringe Menge der Säure.	Flüchtig mit Wasserdampf (120 g.).	Schwerflüchtig mit Wasserdampf.	
b) Ungesät. Kohlenwasserstoff (60 g. als Bromverbindung).	b) Brenzcatechin (30 g.).	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	a) C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> , C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> (40 g.).	
	c) Unkrystallisierbare Phenole (8 g.).	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> etc.	b) Phenole (15 g.). c) Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Sd. P. über 270°. (300 g.).	

### 3. Die Oxydation mit Salpetersäure.

Unter den vielen Oxydationsmitteln greift die Salpetersäure die Urushinsäure am heftigsten an. 20 g. Urushinsäure wird in 200 g. Salpetersäure (sp. G. 1.46), welche sich in einem ca. 1 Liter fassenden Kolben befindet, tropfenweise eingetragen, stark geschüttelt und gekühlt, wobei der Lack unter Wärme- und Nitrosedampfentwicklung stark aufschwillt. Wenn alles zugesetzt ist, wird die Salpetersäure mit 200 g. Wasser verdünnt und eine

Stunde lang auf Wasserbade erwärmt, wobei das Meiste in Lösung geht und nur ein kleiner Teil als ein in Wasser unlöslicher, rotbraun gefärbter, halbfester Körper zurückbleibt. Im ganzen wurden 100 g. Urushinsäure oxydiert.<sup>(1)</sup>

Der halbfeste Körper wurde von der Lösung getrennt, die dann auf Wasserbade eingedampft wurde. Zuerst haben wir den ersteren Körper untersucht. Er ist gegen Salpetersäure nicht ganz beständig, sondern wird allmählich von ihr gelöst. Sein Geruch erinnert an aromatische Nitroverbindungen. Er wurde mit überhitztem Dampf ausgetrieben und das Destillat ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt eine geringe Menge einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse zurück, welche nach dem Waschen mit Kalilauge und dem Umkrystallisieren aus Alkohol charakteristisch riechende, leicht gelb gefärbte, schuppenförmige Krystalle liefert. Aber die Menge war so gering (0.05 g.), dass eine weitere Untersuchung unmöglich war. Der mit überhitztem Dampf nicht flüchtige Rückstand ist in Alkohol und Aether leicht löslich und ist eine Säure, deren Kalium- und Ammonium-Salze in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich sind; die Calcium-, Barium-, Silber- und Kupfer-Salze sind in Wasser unlösliche, amorphe Körper. Das Kupfer-Salz wurde, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110°, analysiert,

Subst.	0.1228 g.	N (nass)	6.05 ccm., (21°, 766 mm.)
„	0.1468 „	H <sub>2</sub> O	0.0624 g., CO <sub>2</sub> 0.2420 g.
„	0.3295 „	CuO	0.0648 „
C 44.77%, H 4.74%, N 5.61%, Cu 15.71%, O 29.17%.			

(1) Die Urushinsäure wird schon durch verdünntere Salpetersäure (sp. G. 1.2) ziemlich stark angegriffen. Wir haben auch versucht mit solcher Säure 4 Tage lange den Lack zu oxydieren. Das Resultat war gleich, nur mit dem Unterschied, dass fast keine krystallisierbaren Nitrokörper entstehen.

Es ist wahrscheinlich, dass hier eine Mischung von Körpern vorliegt, welche aus den die Nitro- und Carbonsäuregruppe gleichzeitig enthaltenden grossen Molekeln bestehen.

Der in Salpetersäure löslich gewordene Teil giebt beim Abdampfen der Säure eine grosse Menge von Krystallen, welche meistens aus Oxalsäure bestehen, aber daneben noch andere Dicarbonsäuren enthalten. Zur Trennung derselben wurde zuerst der Krystallbrei von ihrer Mutterlauge (A) abgesaugt und der Rückstand aus möglichst wenig Wasser wiederholt umkrystallisiert, wobei leicht gelbgefärbte Krystalle vom Smp.  $135^{\circ}$ – $6^{\circ}$  isolirt wurden. Dieser Körper wird bei Anwendung von Tierkohle farblos, und nach wiederholter Umkrystallisation aus warmem Wasser schmilzt er schliesslich bei  $138$ – $9^{\circ}$  und bildet meistens kleine Nadeln, aber auch oft grössere Blättchen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Benzol. Er wurde als eine Säure erkannt, die Alkalisalze sind in Wasser löslich, das Silbersalz aber unlöslich. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse der Säure und des Silbersalzes deuten darauf hin, dass wir es hier mit der Korksäure zu thun haben.

Säure	0.1523 g.	CO <sub>2</sub>	0.3074 g.	H <sub>2</sub> O	0.1099 g.
gef.	C	55.04%	H	8.07%	
ber. (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )	„	55.17 „	„	8.05 „	
Silbersalz	0.4700 g.	Ag	0.2595 g.		
gef.	Ag	55.21%			
ber. (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> )	„	55.63 „			

Die Mutterlauge (A) trübt sich beim Verdünnen mit Wasser, und durch Extraktion mit Aether erhält man daraus ein gelbgefärbtes Oel, welches bei mehrtägigem Stehen teilweise krystallisiert. Diese Krystalle bestehen aus noch sehr unreiner

Korksäure, deren Menge zusammen mit der oben beschriebenen etwa 6 g. beträgt. Die ausgeätherte wässrige Lösung wurde mit Calciumcarbonat gekocht, filtriert und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt. Es wurde dann mit Bleiessig gefällt, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff gespalten. Die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung liefert beim Verdampfen eine geringe Krystallmenge, welche nach dem Trocknen auf Ton ca. 1 g. wiegt. Das Produkt wurde unter 25 mm. Druck destilliert und nach wiederholter Umkrystallisation des Destillats aus Wasser bei 105° getrocknet; Schmelzpunkt 150°–170°. Obwohl es noch unrein ist, wurde es als Silbersalz analysiert, weil die Menge schon stark verringert war:

Subst.	0.1754 g.	Ag	0.1086 g.
		Ag	61.92%.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass wir hier durch höheren Homologen verunreinigte Bernsteinsäure (Smp. 185°, Ag in Silbersalz 65%) in Händen haben.

#### 4. Die Methylierung der Urushinsäure.

1.8 g. Natrium (entsprechend den Sauerstoffatomen in der Urushinsäure) wurde in 40 ccm. abs. Alkohol gelöst und 10 g. Urushinsäure hinzu gegeben, wobei eine schwarzgrüne Lösung entstand. Dann wurden 20 g. Methyljodid in diese Lösung eingetragen, welche sich dabei durch die vorsichtige Reaktion erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann wurde der Alkohol und der Ueberschuss des Methyljodids abdestilliert. Der

Rückstand wurde in Aether gelöst, erst mit verd. Natronlauge,<sup>(1)</sup> dann wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Wenn der Aether abgedampft ist, bleibt ein Oel zurück, welches ungefähr gleiche Farbe und Geruch, wie die ursprüngliche Säure besitzt, dessen Löslichkeit in kalten Alkohol aber stark vermindert ist. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid oder Alkali nicht gefärbt. Es ist viel beständiger, als Urushinsäure, selbst gegen Oxydation, und sogar starke Salpetersäure (sp. G. 1.48) oxydiert es nur allmählich. Auch beim Erhitzen bis 300° (Temperatur des Bades) unter 30 mm. Druck destilliert es nicht. Die Analyse und die Methoxylbestimmung (nach ZEISEL) wurden ausgeführt.

	Subst.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C	H
1)	0.2030 g.	0.5960 g.	0.1806 g.	80.08%	9.95%
2)	0.1856 „	0.5431 „	0.1631 „	79.80 „	9.83 „
			Im mittel	79.94 „	9.89 „
	Vorläufig nach der Formel C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ber.			80.17 „	10.10 „

	Subst.	AgI	CH <sub>3</sub> %	
1)	0.2181	0.2705	7.92	} Im mittel 7.80%
2)	0.2041	0.2406	7.54	
3)	0.2270	0.2671	7.53	
4)	0.2071	0.2528	7.80	

Dass in der Urushinsäure selbst keine Methoxylgruppen vorhanden sind, ist durch einen besonderen Versuch konstatiert worden. Wenn man annimmt, dass alle Sauerstoffatome in Methoxylgruppen umgewandelt sind, so berechnet sich 9.13% für die

(1) Zuweilen wird die Lösung durch Waschen mit Natronlauge wieder schwarzgrün. Es ist dies das Zeichen der unvollständigen Methylierung, und man kann sie durch Wiederholung des obigen Verfahrens sicher vervollständigen.

Methylgruppe. Es ist bis jetzt unmöglich, zu entscheiden, ob diese Verschiedenheit aus der Anwesenheit unmethylierbaren Sauerstoffes, oder aus dem etwaigen Versagen der ZEISEL'schen Methode in diesem Falle herzuleiten ist.

### 5. Die Acetylierung der Urushinsäure.

10 g. Urushinsäure wurden in 60 g. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und nach dreistündigem Erhitzen der Ueberschuss des Anhydrids abdestilliert. Der Rückstand wurde dann in Benzol gelöst, wiederholt mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Wenn das Benzol abdestilliert ist, hinterbleibt eine weniger als Urushinsäure braun gefärbte, dicke Flüssigkeit. Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich und leicht verseifbar durch alkoholische Kalilauge. Die Analyse giebt folgendes Resultat:

Subst.	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C	H
1) 0.1335 g.	0.3634 g.	0.1018 g.	74.24 %	8.53 %
2) 0.1922 „	0.4686 „	0.1310 „	74.21 „	8.51 „
		Im mittel	74.23 „	8.52 „
Vorläufig als C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> ber.			74.75 „	8.63 „

Wir haben zur Acetylbestimmung das acetylierte Produkt mit alkoholischem Kali verseift, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Bariumhydroxydlösung neutralisiert, die Lösung eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und das geglühte Bariumsulfat gewogen. Aber das Resultat war leider ungenau, denn die Urushinsäure selbst liefert, wie in einen Parallelversuch festgestellt wurde, durch alkoholische Kalilauge wechselnde Mengen flüchtiger Säuren (vielleicht teilweise durch die Oxydation).



	Acetylurushinsäure	BaSO <sub>4</sub>	Urushinsäure	BaSO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O% (Corrigiert)
1)	0.4510	0.3569	0.4417	0.1466	19.04
2)	0.5355	0.4094	0.6801	0.0995	23.71
				Im mittel	21.38
	Vorläufig als C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> ber.				22.34

Aber wenigstens ist es sicher, dass die Sauerstoffatome der Urushinsäure zum grössten Teil acetyliert worden sind.

