

632. R. Majima und S. Ohō: Ueber einen Hauptbestandteil des japanischen Lackes.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

Der japanische Lack (Kiurushi) ist ein flüssiges Sekret aus dem im Sommer zu seiner Sammlung absichtlich verletzten Stamm einer Art von Pflanzen (*Rhus vernicifera* Dc.), welche meistens in Ostasien gedeiht. Es ist wohlbekannt, daß die Flüssigkeit ein vorzügliches, gegen die gewöhnlichen Reagenzien widerstandsfähiges Anstreichmittel darbietet. Daher werden besonders in Japan verschiedene Geschirre, Möbel etc. damit lackiert, und manchmal mit so großer Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgearbeitet, daß die Lackwaren als Erzeugnisse eines der schönsten Kunstgewerbe Japans überall bewundert werden.

Die Natur dieser wichtigen Substanz aufzuklären, ist für die japanischen Chemiker eine wichtige Aufgabe, und schon früher haben sich J. Hiraga, H. Yoshida¹⁾, K. Miyama²⁾ nach einander damit beschäftigt.

Auch unter europäischen Chemikern haben Bertrand³⁾, Tschirch und Stevan⁴⁾ einige Untersuchungen darüber veröffentlicht.

Die erste grundlegende Arbeit ist von Yoshida gemacht. Er hat den Lack in zwei Teile — in einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen — getrennt. Den ersteren, welcher in der alkoholischen Lösung, mit Metallsalzen behandelt, die die betreffenden Metalle enthaltenden Niederschläge bildet, hat er als eine Säure angenommen und ihm einen Namen, Urushinsäure, gegeben, während er den letzteren hauptsächlich als eine Mischung eines die Oxydation einleitenden 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 seine Aufmerksamkeit.

Urushinsäure macht 60—80 % der Lackflüssigkeit aus, je nach den Pflanzenarten, der Jahreszeit und der Herkunft. Sie gibt dem Lack die vortrefflichen Eigenschaften als Anstreichmittel. Daher haben

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, 472.

²⁾ Der japanische Amtsbericht 1906, 27. Okt. (Nr. 7000).

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 12, 115 [1898]; Bull. soc. chim. [3] 11, 614 und 717 [1894].

⁴⁾ Tschirch und Stevan, Arch. d. Pharm. 243, 504 [1905].

In dieser Abhandlung befindet sich eine ausführliche Beschreibung über die früheren Untersuchungen dieser Substanz. Sie zu lesen, empfehlen wir den Herren, welche noch eingehendere Kenntnisse erlangen wollen.

Yoshida, Tschirch und Stevan, sowie Miyama diese Säure mehr oder weniger eingehend untersucht. Aber die Säure ist nicht destillierbar, nicht krystallisierbar, und auch krystallisierbare Derivate sind aus ihr nicht zu erhalten, d. h. alle gewöhnlichen 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 geglaubt, 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 trockne Destillation, Oxydation, Kalischmelze etc. des sicher noch nicht einheitlichen Körpers einen Einblick in seine Natur zu gewinnen. Aber es ist ihnen nicht gelungen, schon bekannte einfachere Körper aus den Zersetzungsprodukten zu isolieren.

Wir haben auch aus dem gleichen Grunde direkt die sogenannte Urushinsäure untersucht, immer größere Mengen davon benutzt und etwas genauer gearbeitet. So konnten wir einige wohldefinierte Substanzen isolieren.

Unser Untersuchungsmaterial wurde im Sommer 1906 aus der Plantage in Hatanomura, Kanagawaken, ca. 40 Meilen westlich von Yokohama (Japan), unter passender Aufsicht gesammelt. Zur Reinigung haben wir ungefähr die gleiche Methode wie Miyama benutzt, d. h. die durch absoluten Alkohol ausgezogene rohe Urushinsäure wurde nach Abdestillieren des Alkohols wieder mit einer größeren Menge Petroläther behandelt. Der darin lösliche Teil wurde untersucht. Wir haben dabei ungefähr doppelt so viel Petroläther als Miyama gebraucht.

Die Säure hat folgende Zusammensetzung¹⁾: 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 rührt vielleicht von kleinen Verschiedenheiten im Reinigungsverfahren und vom Ausgangsmaterial her und stellte uns einen weiteren Beweis für die Nichteinheitlichkeit dieser Substanz dar.

Die alkoholische Lösung der Urushinsäure reduziert Silberlösung, Bleiessig erzeugt einen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Sie wird durch Alkali ebenfalls schwarzgrün gefärbt und an

¹⁾ Der von Tschirch und Stevan gefundene Stickstoff (ca. 1.5 %) hat sich nach Miyama als Kohlenstoffmonoxyd erwiesen. Wir werden, bis uns eine noch bessere Reinigung gelingt, und diese Frage endgültig entschieden werden kann, vorläufig nach Miyama diesen Körper als stickstofffrei annehmen

der Luft leicht oxydiert. Sie liefert Acetyl- und Benzoylderivate. Diese Eigenschaften erinnern uns an diejenigen der mehrwertigen Phenole.

Die trockne Destillation der Urushinsäure¹⁾ ging glatt vonstatten und lieferte 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 festgestellt. Daneben entsteht noch eine sehr geringe Menge von Kohlensäure und Fettsäuren. Es ist bemerkenswert, daß wir keinen einfachen aromatischen Kohlenwasserstoff oder ein 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, würden 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 der sechste Teil des gesamten Sauerstoffs nicht methoxyliert ist. Aber zurzeit kann man noch nicht entscheiden, ob sich in diesem Falle ein Teil der vorhandenen Methoxylgruppen nach Zeisel überhaupt nicht nachweisen läßt oder wirklich ein Teil des Sauerstoffs nicht methoxyliert ist.

Wir haben auch die Säure acetyliert. Dies geht sehr leicht, und es resultiert eine schwach gefärbte, durch alkoholische Kalilauge leicht verseifbare Substanz. Aber die Acetylbestimmung stößt auf Schwierigkeiten, da die Urushinsäure selbst durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auch eine Veränderung erleidet und flüchtige Säuren liefert. Doch ist es sicher, daß der größere Teil des Sauerstoffs acetyliert ist.

Wir glauben, daß die oben skizzierten Resultate, obwohl sie noch in vielen Punkten zu flüchtig bearbeitet sind, folgende Schlüsse zu ziehen gestatten. 1. Wenigstens der größere Teil des Sauerstoffs in der Urushinsäure ist in der Form von phenolischem Hydroxyl vorhanden. 2. Die Urushinsäure enthält eine große Kohlenwasserstoffgruppe.

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

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. Der eine von uns hat sich schon in dieser Richtung beschäftigt. Hoffentlich können wir bald über die Resultate eingehendere Mitteilungen machen.

Chem. Institut, Universität Tokyo.

638. N. J. Demjanow: Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette $\text{CH}_2\text{.NH}_2$.

Über den Alkohol aus dem Amin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

(Eingegangen am 28. Oktober 1907.)

Vor einigen Jahren habe ich gefunden, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die cyclischen Amine mit der Seitenkette $\text{CH}_2\text{.NH}_2$ eine Ringerweiterung stattfindet und neben Kohlenwasserstoffen sich Alkohole des nächst höheren Ringsystems bilden. So wurden von mir Cyclopentanol aus Tetramethylen-methylamin¹⁾, Suberylalkohol aus Hexamethylen-methylamin²⁾ und endlich Tetramethylenalkohol aus Trimethylen-methylamin erhalten, worüber ich schon im Jahre 1905 in einer Sitzung der Russisch. Physikalisch-chemischen Gesellschaft eine Mitteilung machte³⁾. In den oben zitierten ausführlichen Abhandlungen, die in russischer Sprache erschienen sind, habe ich auch meine Meinung über den Mechanismus dieser merkwürdigen Umlagerungen ausgesprochen. Dieselbe besteht darin, daß dabei bicyclische Verbindungen eine wichtige Rolle spielen. Hierbei wurde auch auf die Analogie dieser Erscheinungen mit der Reaktion von Buchner (Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol u. a.) hin-

¹⁾ Über die Produkte der Einwirkung salpetriger Säure auf Tetramethylenmethylamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$. N. J. Demjanow u. S. N. Luschnikow, Journ. d. Russ. Physik.-chem. Gesellsch. **35**, 26 [1903].

²⁾ Über das Nitril der Hexamethylencarbonsäure, das Amin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{.NH}_2$ und seine Isomerisation zu Suberylalkohol. N. J. Demjanow, ibidem **36**, 166 [1904].

³⁾ Über den Alkohol aus dem Amin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. N. J. Demjanow, ibidem **37**, 621 [1905].