

Beitrag zur Kenntniss des Harzes von *Doona zeylanica* Thw.

von

E d u a r d V a l e n t a.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1891.)

Im Jahre 1887 war auf der Londoner „Colonial International Exhibition“ unter anderen überseeischen Drogen ein schönes, dem Damar ähnliches Harz ausgestellt. Hiezu war bemerkt: „This gum is colourless and of resinous nature and when dissolved in turpentin or spirits makes an excellent and useful varnish.“

Das Harz sollte von einer in Hinterindien heimischen Diptero-carpee, *Doona cordifolia* Dhn., abstammen.¹ Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die untenstehend mitgetheilte mikroskopische Untersuchung der Einschlüsse lehrt, sondern stammt das Harz zweifellos von *Doona zeylanica* Thw. Thwites beschreibt in seiner „Enumeratio Plantarum Zeylanicae“² sieben Species der Gattung *Doona*, deren eine, „*Doona zeylanica*“, er ausdrücklich als harzliefernd bezeichnet. Er sagt von derselben: „A large quantity of colourless gum-resin exsudes from the trunk and branches of this fine tree, wich, when dissolved in spirits of wine or turpentine makes an excellent varnish“ und bemerkt, dass der „Doone-gass“ vulgär bezeichnete Baum in der Centralprovinz von Ceylon bis zu einer Höhe von 4000 Fuss fortkommt.

Das Harz scheint mit dem unter dem Namen Dhoona im englischen Handel vorkommenden Saulharze,³ wie mit dem

¹ Nach einer Privatmittheilung von Th. Schuchardt in Görlitz an Director Eder in Wien.

² S. 35.

³ Siehe J. Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869, S. 136.

von *Shorea rubifolia* herrührenden Chaïharze verwandt zu sein, ist jedoch mit keinem dieser beiden Harze identisch und meines Wissens nach bisher ebensowenig als das Chaïharz näher untersucht worden.

Die mir zur Untersuchung vorliegenden Proben des Harzes von *Doona zeylanica* Thw. bestanden aus nuss- bis faustgrossen Stücken von flachgedrückter Form, meist schwach gelblich gefärbt, klar und durchsichtig bis durchscheinend. Einzelne Stücke waren farblos, andere wenige grünlich bis smaragdgrün gefärbt. Der Geruch des Doona-Harzes ist ein sehr schwacher, angenehmer und tritt beim Reiben oder Erwärmen deutlich hervor. Geschmack zeigt es gar keinen und klebt beim Kauen nicht an den Zähnen.

Wolkig getrübbte Stücke sind seltener als völlig klare, durchsichtige und rührt die Trübung von dem Vorhandensein zahlreicher kleiner Luftbläschen her, neben welchen sich kleine Bläschen vorfinden, welche eine stark lichtbrechende Flüssigkeit (ätherisches Öl) enthalten.

Der Bruch des Doona-Harzes ist glasig und muschelrig, der Strich weiss. Die Oberfläche der einzelnen Stücke lässt einerseits deutlich jene Stellen erkennen, mit welchen dieselben auf der Rinde der Stammpflanze hafteten, andererseits zeigt die stalaktitische Form dieser Stücke, wie dieselben durch Übereinanderfliessen der aus den Rissen der Rinde tretenden Harzmassen gebildet wurden. Die Oberfläche der Stücke ist meistens von feinem Harzstaube bedeckt, weist jedoch keinerlei Structur auf, wie dies bei gewissen Copalen und beim Sandarac der Fall ist.

In einzelnen Stücken des Harzes wurden organisirte Einschlüsse (Rindentheile, Holzstückchen, Blatttheile) gefunden. Über Veranlassung des Herrn Prof. J. Wiesner wurden diese Einschlüsse vom Herrn Assistenten Dr. Fridolin Krasser am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität einer mikroskopischen Untersuchung und Vergleichung mit den entsprechenden Theilen eines Herbarexemplares von *Doona zeylanica* Thw. unterzogen, über deren Ergebniss Herr Dr. F. Krasser wie folgt berichtet :

„In dem zu untersuchenden Harze, ich will es kurz Doona-Harz nennen, eingeschlossen fanden sich vor: Ein Rindenbruchstück von $1\frac{1}{2}$ mm Dicke, einige sehr dünne und zu gleicher Zeit

sehr zerfaserte Holzstückchen, sowie ein Fragment der Lamina eines Blattes. Diese vermuthlichen Doona-Reste wurden einer anatomischen Untersuchung und Vergleichung mit den analogen Theilen von *Doona zeylanica* Thw.¹ unterzogen. In der That zeigte sich völlige Übereinstimmung zwischen den Harzeinschlüssen und *Doona zeylanica* Thw., insoweit als die Vergleichung überhaupt möglich war. Unter den Harzeinschlüssen waren nämlich keine Fragmente von Markgeweben enthalten, es konnte also nicht näher untersucht werden, ob die Stammpflanze der in Rede stehenden Einschlüsse des Doona-Harzes, wie es der *Doona zeylanica* Thw. zukommt, Harzgänge im Marke besitze.

Das im Doona-Harze vorgefundene Rindenbruchstück lässt die im Folgenden beschriebenen anatomischen Verhältnisse erkennen. Die äusseren zerrissenen Zellreihen setzen sich aus collabirten, tangential abgeplatteten, relativ dünnwandigen, von einer rothbraunen Masse erfüllten Zellen zusammen, darauf folgen etwa 40 Reihen von einseitig sklerotisirten (Verdickung nach innen) Korkzellen. In diese Reihe eingestreut und auch an dieselbe unmittelbar anschliessend, sowie im geschichteten Phloëm finden sich grosse, schön geschichtete Sklerenchymzellen mit verzweigten Porencanälen. Die Schichtung des secundären Phloëms wird durch die Alternative von Phloëm- und Bastzone hervorgerufen. Im Querschnittsbilde erscheinen auch Züge obliterirter Siebröhren, scharf gegen das übrige Gewebe differenzirt. Genau dieselben anatomischen Verhältnisse zeigte die Rinde des Herbarexemplares von *Doona zeylanica* Thw., nur dass dieselbe, da sie im minder vorgeschrittenen Stadium des Dickenwachsthumes stand wie die im Doona-Harze vorgefundene, eine geringere Korkentwicklung aufweist.

Die mikroskopische Untersuchung der im Doona-Harze eingeschlossenen Holzspänchen lehrte, dass letztere von einem Stamme herrührten, der vorwiegend aus, in alternirenden Zonen angeordneten Libriform und Holzparenchym zusammengesetzt ist. Die Gefässe sind rund im Querschnitte und besitzen einfach runde Membranperforation. Sie treten isolirt und ausschliesslich in den

¹ Das Herbarexemplar von *Doona zeylanica* Thw. verdanken wir der Leitung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums, welche uns ein Zweigstückchen, sowie ein Blatt der genannten Pflanze zur Untersuchung überliess.

Holzparenchymzonen auf. In letzteren finden sich auch krystallführende, gefächerte Elemente. Alle angeführten Merkmale des Holzes treffen auch bei dem Herbarexemplar von *Doona zeylanica* Thw. zu.

Was endlich die anatomische Vergleichung des im Harze eingeschlossenen mit dem aus dem Herbar stammenden Blatte anbelangt, so sei bemerkt, dass analoge Durchschnitte durch diese Blätter nicht zu unterscheiden waren. Es wurde constatirt: Die Zellen der Epidermis der Blattoberseite sind doppelt so hoch als breit, nach aussen stark cuticularisirt, mit deutlicher Cuticula. Darauf folgt ein fünfschichtiges Pallisadenparenchym mit deutlichen „Aufnahmszellen“, auf dieses ein weitmaschiges Schwammparenchym. Die Epidermis der Unterseite besteht aus abgeplatteten Zellen, welche sich in Bezug auf die Membran denen der Oberseite gleich verhalten. Die Gefässbündel sind von Bast umschlossen. Auffällig sind die in manchen Partien des Blattes reichlich vorhandenen Secretgänge von runder Querschnittform. Sie fanden sich knapp unter der Epidermis im Pallisadenparenchym. Suchen wir nun angesichts des mitgetheilten anatomischen Befundes das Endergebniss abzuleiten, so werden wir sagen müssen, dass die Vermuthung, die Harzeinschlüsse seien Theile von *Doona zeylanica* Thw., vollauf Bestätigung findet. Dieses Ergebniss tritt umso klarer hervor, wenn man weiss, dass sich die, *Doona* nächstverwandte Gattung *Shorea* im anatomischen Bau des Blattes ganz anders verhält.

Schnitte durch ein Blatt von *Shorea robusta* Gärt. zeigen Folgendes: Auf die Epidermis der Oberseite, deren Zellen nahezu isodiametrisch und nach aussen verdickt sind, folgt ein zweischichtiges Pallisadenparenchym, auf dieses ein sehr lockeres Schwammparenchym, dessen Zellen doppelt so lang als breit erscheinen. Die Epidermiszellen der Blattunterseite sind nicht auffallend kleiner als die der Blattoberseite. Die Gefässbündel besitzen wenig auffallende Bastbelege, Secretgänge fehlen.“

Hiermit schliessen die interessanten Mittheilungen des Herrn Dr. F. Krasser.

Betrachtet man einzelne Stücke des Harzes bei gekreuzten Nicols, so zeigen sich an manchen Stellen Farbenerscheinungen,

meist verhält sich das Harz isotrop. Die Dichte des Doona-Harzes wurde bei $17.5^{\circ}\text{C.} = 1.1362$ ¹ gefunden. In der Wärme wird das Harz weich und klebrig, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und bräunt sich unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. An der Luft entzündet, verbrennt es mit stark russender, leuchtender Flamme. Der Aschengehalt beträgt 0.007% . Die gelbliche Asche enthält neben den Carbonaten des Kalkes und der Alkalien geringe Mengen Eisenoxyd.

Das Doona-Harz ist in Toluol und Xylol vollkommen löslich, es gibt mit diesen Lösungsmitteln, sowie mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Terpentinöl und Aceton, in welchen es sich zum grössten Theile löst, mehr oder weniger feste, harte und glänzende Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz in der Kälte mit granatrother Farbe auf, die Farbe der Lösung verändert sich bei längerem Stehen und wird braun. Mit viel Wasser zusammengebracht, fällt das gelöste Harz aus der Lösung wieder heraus. Kalte concentrirte Salpetersäure greift nur schwer an, beim Erwärmen oder bei Anwendung von rother rauchender Säure findet eine heftige Einwirkung statt. Trägt man das Doona-Harz vorsichtig in kleinen Portionen in eine kalt gehaltene Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich langsam unter Bildung von Nitroproducten mit brauner Farbe auf.

Durch successives Behandeln des Doona-Harzes mit verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich drei verschiedene Harze daraus abscheiden, von denen das eine, wir wollen es α -Harz nennen, den Charakter eines sauren Harzes zeigt, während die beiden anderen (β - und γ -Harz) indifferente Harze sind.

α -Harz kann erhalten werden, wenn man das feingepulverte Doona-Harz mit der 4—5fachen Menge 90% igen Alkohols bei circa $30—35^{\circ}\text{C.}$ längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt, wobei es in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wird durch ein Filter abgessen, der nicht gelöste Antheil des Harzes mehrermale mit 90% igem warmen Alkohol ausgewaschen und das Filtrat vom Alkohol durch Abdestilliren des letzteren befreit.

¹ Dichtebestimmung wurde mit Berücksichtigung der im Harze enthaltenen Luftbläschen vorgenommen.

Das im Kolben zurückbleibende Harz wurde behufs Reinigung in 98%igem Methylalkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat zur Trockene am Wasserbade verdampft. Das reine α -Harz hinterbleibt nach dem vorsichtigen Trocknen als gelbe, spröde, dem lichten amerikanischen Colophonium ähnliche Masse. Es schmilzt bei 115° C. zu einer klaren gelben Flüssigkeit, ist geruch- und geschmacklos und kommt bezüglich seiner Härte dem Damarharze nahe.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{39}O_2$
C	80·18%	80·22%
H	10·82	10·86
O	9·00	8·92.

Einfachste mögliche Formel $C_{24}H_{39}O_2$.

Das α -Harz löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, ferner in Amylacetat, Amylnitrit, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Schwerer löslich ist es in Petroleumäther und Äther. In heißen fetten Ölen löst es sich, beim Erkalten scheidet sich ein Theil gallertartig als Trübung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit granatrother Farbe, die Lösung wird ebenso wie jene des Harzes in Eisessig beim Verdünnen mit Wasser gefällt. Die alkoholische Lösung des Harzes reagirt schwach sauer. 1 g des Harzes benöthigt 23 mg KOH zur Neutralisation. Es ist mir nicht gelungen, die Harzsäure zum Krystallisiren zu bringen, ebensowenig, ein krystallisirtes Salz daraus zu erhalten. Das Harz absorhirt in alkoholischer Lösung Jod. Die nach der Hübl'schen Methode¹ bestimmte Jodzahl wurde = 60 gefunden. Concentrirte kalte Salpetersäure wirkt nur langsam auf das Harz ein, dagegen reagirt warme Salpetersäure und kalte rauchende rothe Salpetersäure heftig damit.

Ein Gemenge von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchende rothe Salpetersäure wirkt, wenn das Harz in kleinen Portionen in die gekühlte Mischung eingetragen wird,

¹ Dingler, Polytechn. Journal, 253, 281.

nitrirend. Leichter gelingt es, Nitroproducte zu erhalten, wenn man ein Gemenge von 5 Theilen Eisessig und 1 Theil rauchende rothe Salpetersäure verwendet. Die Einwirkung geht in diesem Falle langsamer und gleichmässiger vor sich und man erhält eine klare dunkelfarbene Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag gibt, der, gut ausgewaschen und getrocknet, ein gelbes lockeres Pulver darstellt, welches sich in Alkalien leicht mit rothgelber Farbe löst.

Schmelzendes Kalihydrat wirkt nicht auf das Harz ein, wie es auch nicht auf das Doona-Harz als solches einwirkt.

An der Luft erhitzt, schmilzt das α -Harz, bräunt sich bei weiterem Erhitzen und verbrennt schliesslich mit leuchtender, stark russender Flamme unter Verbreitung eines an jenen von Räucherwerk erinnernden Geruches. Im luftverdünnten Raume der Destillation unterworfen, geht bei 110—140° C. und einem Drucke von 150mm Quecksilbersäule eine gelbe ölige Flüssigkeit, welche geringe Mengen Essig- und Ameisensäure enthält, über. Bei 180—200° C. erhält man festes Harz im Destillat. Dasselbe ist von lichtgelber Farbe und angenehmen Geruche, es reagirt in alkoholischer Lösung nicht sauer! Das zu Beginn der Destillation erhaltene Öl ist zähflüssig und zeigt grosse Neigung, an der Luft zu verharzen, es löst sich leicht in Äther und riecht angenehm.¹

Das Doona-Harz enthält circa 65%₀ des α -Harzes.

β -Harz. Zur Darstellung dieses Harzes wurde der Rückstand von der Bereitung des α -Harzes mit Äther behandelt, worin sich ein Theil löst, während die grössere Menge sich zusammenballt und ungelöst bleibt. Die Lösung wurde abgegossen, der Rückstand nochmals mit warmem Äther behandelt, bis er erschöpft war. Die ätherische Lösung wurde nun filtrirt und das β -Harz mit Alkohol ausgefällt.

Der flockige Niederschlag wurde mit 90%₀igem Alkohol gewaschen, um ihn von kleinen Mengen etwa noch anhaftenden α -Harzes zu befreien, in Äther gelöst und die ätherische Lösung verdampfen gelassen. Das in der Schale zurückbleibende gereinigte

¹ Nachdem es mir gelungen ist, mir ein etwas grösseres Quantum Doona-Harz zu verschaffen, denke ich die Nitroproducte und die Producte der trockenen Destillation im Vacuum in grösseren Mengen zu gewinnen und zu untersuchen. Über die Resultate werde ich zur Zeit berichten.

β -Harz stellt nach dem Trocknen eine farblose Masse dar, welche im geschmolzenen Zustande ein blassgelbes, dem Damar ähnliches Harz bildet.

Dasselbe ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 150 bis 160° C., während es schon bei 120° C. weich wird. Der Strich ist weiss, der Bruch glasig und muschelrig.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{33}O$
C	83·84%	83·72%
H	11·00	10·97
O	5·16	5·31.

Die einfachste Zusammensetzung des Harzes entspricht demzufolge der Formel $C_{21}H_{33}O$.

Das β -Harz ist ein indifferentes Harz, es löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Xylol und Toluol, ferner ist es in Amylalkohol, Amylacetat, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich ist es in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Eisessig. Mit den meisten der obgenannten Lösungsmittel gibt es schöne und brauchbare Lacke.

Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt langsam, kalte Salpetersäure wirkt fast nicht ein, während rothe rauchende Salpetersäure lebhaft einwirkt.

γ -Harz. Der in Alkohol und Äther unlösliche Antheil des Doona-Harzes wurde behufs Gewinnung des γ -Harzes getrocknet und nach dem Pulvern mit doppelt rectificirtem Petroleumäther behandelt, in welchem er sich bis auf die mechanisch beigemengten Verunreinigungen vollkommen löst. Die Lösung wurde filtrirt, vom Filtrate der Petroleumäther abdestillirt und der Rückstand getrocknet, d. h. durch vorsichtiges Erhitzen unter Anwendung eines Vacuums von den letzten Spuren Petroleumäther befreit. Man erhält auf diese Weise das γ -Harz als eine fast farblose, durchsichtige, spröde Masse. Geschmolzen ist es gelblich gefärbt, völlig durchsichtig, von glasig muschelrigem Bruche. Es ist geschmack- und geruchlos und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit russender, leuchtender Flamme.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{31}H_{49}O_1$
C	85·10%	85·13%
H	11·20	11·21
O	3·70	3·66

Die Zusammensetzung des γ -Harzes entspricht also am einfachsten der Formel $C_{31}H_{49}O$.

Es ist unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther, Eisessig und in Amylacetat, dagegen löst es sich in Petroleumäther, Toluol und Xylol. Die Lösung des Harzes in den beiden letzteren Lösungsmitteln hinterlässt beim Verdunsten an der Luft eine sehr feste Lackschichte, welche fast farblos und sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das γ -Harz langsam, gegen rauchende Salpetersäure verhält es sich wie die übrigen Harze der *Doona zeylanica* Thw. Vom β -Harze betrug die Ausbente auf das verwendete Doona-Harz bezogen bei 15, vom γ -Harze circa 20%.

Vergleicht man die Formeln, welche der einfachsten Zusammensetzung der beiden Harze (β und γ) entsprechen, so bemerkt man, dass sie um $C_{10}H_{16}$ differiren. Diese Formel entspricht der Zusammensetzung der Terpene. Man kann das γ -Harz $C_{31}H_{49}O$ auch durch das β Harz $C_{21}H_{33}O + C_{10}H_{16}$ ausdrücken, was nicht uninteressant ist.

Zum Schlusse komme ich noch der angenehmen Pflicht nach, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. J. Wiesner für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei dieser Arbeit mit seinem Rathe unterstützte, und seinem Herrn Assistenten Dr. Fridolin Krasser meinen besten Dank auszusprechen.