Friedrich Oelze: Beiträge zur chemischen Kenntniss der Familie der Ericaceen, speciell der Preisselbeere, Vaccinium vitis idaea.

Die Pflanzenfamilie der Ericaceen, welche wiederholt Gegenstand der Untersuchung von Seiten der Chemiker war, enthält in ihren einzelnen Gattungen nach den bisherigen Erfahrungen Bestandtheile gemeinschaftlich, wie Arbutin und andere Glycoside, deren Existenz jedoch fraglich erscheinen muss, wenn die Literaturangaben berücksichtigt werden.

Ebenso zeigen andere Bestandtheile, welche die Literatur für diese Pflanzenfamilie aufweist, keine allzugrosse Selbständigkeit, aus welchen Gründen jeder Versuch, in dieser Richtung aufklärend zu wirken, von Erfolg begleitet sein musste. Die Gattung Vaccinium speciell, welche in ihren Species Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere) und Vaccinium vitis idaea (Preisselbeere) allgemein verbreitete Repräsentanten liefert, deren Früchte als Genussmittel, wie zur Darstellung von Conserven, Wein etc. allgemeines Interesse bieten, hat bis jetzt noch keine eingehende Bearbeitung gefunden.

Veranlasst von Herrn Professor Dr. Hilger unternahm ich eine Versuchsreihe, welche beabsichtigte, die Preisselbeere einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, besonders die Existenzberechtigung von Vacciniin. Ursol festzustellen, gleichzeitig auch Blüthen und Früchte in verschiedenen Reifestadien zu untersuchen, vor Allem auch die Bestandtheile der steifen, lederartigen Blätter festzustellen, um hierbei, wie anzunehmen war, einen Beitrag zur Zusammensetzung des Pflanzenwachses zu liefern.

Die ersten Arbeiten über den Bitterstoff der Preisselbeere rühren von L. E. Claassen[1]) her. Derselbe stellte ihn in der

1) Amer. Journ. of Pharmac. 1870, 297.

Weise dar, dass er die frische Pflanze unter Zusatz von Aetzkalk auskochte, den Auszug mit Bleizucker fällte, und das entbleite Filtrat zum Syrup verdunstete. Den nach einigen Tagen gebildeten Krystallbrei presste er ab und krystallisirte ihn aus kochendem Alcohol um. Claassen nannte den auf diese Weise dargestellten Körper Vacciniin.

Durch die Arbeiten von H. Oppermann[1]) wurde die Ansicht Claassen's, dass die von ihm aus den Blättern von Vaccinium vitis idaea erhaltene Substanz Vacciniin sei, widerlegt. Wenn man nämlich Claassen's Verfahren mit demjenigen Zwenger's zur Bereitung der Chinasäure vergleicht, so wird man dieselben übereinstimmend finden, ausgenommen, dass Claassen die schliessliche Behandlung mit Schwefelsäure unterlassen und es daher wahrscheinlich gemacht hat, dass sein Vacciniin nichts anderes, als chinasaurer Kalk sei. Diese Vermuthung wird zur Gewissheit, wenn man die Eigenschaften des Vacciniins mit denen des chinasauren Kalks vergleicht, wobei nur der Unterschied zu finden ist, dass der letztere fast geschmacklos ist, während das Vacciniin etwas bitter schmeckt. Dann hat Claassen auch die Abwesenheit des Kalkes in seinem Präparate nicht bewiesen; denn er sagt nur, dass die Krystalle in starker Hitze verkohlt werden. Der Verfasser kommt dann zu dem Schlusse, dass in den Vaccineen Chinasäure enthalten ist, während sich in den Ericineen statt derselben Arbutin findet.

Die in neuerer Zeit von Claassen[2]) wiederholten Versuche haben dargethan, dass das Vacciniin mit dem Arbutin identisch sei. Diese Beobachtung sei insoferne interessant, als hierdurch die Ansicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass das Arbutin nicht nur unter den Ericineen und Pyrolaceen, sondern auch in den Vaccinieen vorkommt und somit in der ganzen natürlichen Familie der Ericaceen verbreitet erscheint.

Graeger[3]) untersuchte die Früchte von Vaccinium vitis idaea und fand darin 1,3—1,7% Zucker, $1^1/_4$%—$1^1/_3$% Citronensäure und $^1/_4$%—$^1/_3$% Aepfelsäure.

O. Loew[4]) fand in den Früchten Benzoësäure.

---

1) Arch. Pharmac. VIII, 90 (1876).
2) Arch. Pharmac. XXIII, 805 (1885).
3) Jahrb. Pharmac. 39, 193; 36 208.
4) J. pr. chem. (2) 20, 312.

Nach A. Ferdinand[1]) enthalten die Früchte der Preisselbeere 1,141% Citronensäure.

Nach einer neueren Untersuchung von Graeger[2]) bestehen die Früchte aus folgenden Stoffen:

Freie Säure als Aepfelsäurehydrat . . .	1,9750
Fruchtzucker	5,1850
Gerbsäure	0,4760
Proteinstoffe, Pectinstoffe, Fett etc. . .	2,3330
Kali	0,0580
Kalkerde	1,1280
Talkerde	0,0114
Eisenoxyd	0,0186
Wasser	89,8150.

I. Die Blüthen der Preisselbeere.

Die weissen, glockenförmigen Blüthen, die nur in verhältnissmässig geringer Menge zur Verfügung standen, wurden hauptsächlich auf ihren Gehalt an Säuren und Zucker geprüft. Zur Charakterisirung der Säuren wurden 100 Gramm der Blüthen mit Wasser wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden nun der Destillation im Dampfstrome unterworfen und zum Theil abdestillirt, um auf diese Weise eine Trennung der freien flüchtigen Säuren von den nicht flüchtigen herbeizuführen. Das Destillat reagirte jedoch weder sauer, noch gab es, mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, irgend welche Reaktion auf flüchtige Säuren. Darauf wurde der Destillationsrückstand in einer Schale bis zu einem dünnen Syrup eingeengt, filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Die ausgeschiedenen Bleisalze wurden abfiltrirt, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach der Entbleiung wurde das Filtrat nun behufs Trennung der freien Säuren in folgender Weise behandelt. Zunächst wurde die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Verdunstungsrückstand mit Wasser aufgenommen. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Ammon wurde Eisenchlorid zugesetzt, wobei jedoch keine Ausscheidung erfolgte. Hierauf wurde die mit Aether ausgeschüttelte Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, Kalkwasser beigefügt und mit einem Ueberschuss von Calciumchlorid versetzt. Es entstand

1) J. pharm. 1880, 66.
2) N. Jahrb. d. Pharmacie XXXVI, 208.

ein geringer Niederschlag von weinsaurem Calcium. Das Filtrat wurde nun in der Siedhitze concentrirt, wobei keine Ausscheidung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde darauf weiter concentrirt und nach dem Erkalten mit Weingeist gemischt. Nach kurzer Zeit entstand ein weisser Niederschlag von apfelsaurem Calcium. Um die Aepfelsäure rein zu erhalten, wurde das Calciumsalz in das Bleisalz übergeführt, und letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die resultirende Lösung wurde nun vorsichtig eingedampft, und die erhaltene freie Aepfelsäure in einem einseitig zugeschmolzenen Glührörchen vorsichtig erwärmt. Es traten die für die Aepfelsäure charakteristischen Sublimationserscheinungen von Maleïnsäureanhydrid ein, während Fumarsäure zurückblieb. Es waren somit in den Blüthen eine geringe Menge Weinsäure und Aepfelsäure nachgewiesen.

Der Gehalt der Blüthen an Zucker ist nur sehr gering, und wurde derselbe in folgender Weise bestimmt:

50 Gramm der Blüthen wurden einige Zeit auf dem Wasserbade mit Alcohol nach vorsichtiger Neutralisation am Rückflusskühler extrahirt. Der Alcohol wurde darauf vollständig abgepresst und in einem Kölbchen verdampft. Sodann wurde der trockene Rückstand mit heissem Wasser behandelt und die erhaltene Lösung bis zur Entfärbung mit frisch geglühter Thierkohle erwärmt. Das farblose Filtrat wurde sodann mit destillirtem Wasser auf 200 ccm gebracht und in zwei gleiche Theile getheilt, wovon der eine Theil vor der Inversion, der andere nach derselben nach der Soxhlet-Allihn'schen Methode auf Zucker untersucht wurde. Der Gehalt der Blüthen an Zucker betrug 0,595%. Derselbe war nur in Form von Invertzucker zugegen, da die Menge des gefundenen Zuckers sowohl vor der Inversion als auch nach derselben eine gleich grosse war.

Die frischen, lufttrockenen Blüthen enthielten 73,3% Wasser und 1,08% Asche.

Letztere konnte nur qualitativ untersucht werden, da nur eine geringe Menge zur Verfügung stand.

Dieselbe enthielt folgende Bestandtheile: Kali, Natron an Chlor, Phosphorsänre, Schwefelsäure, Kohlensäure gebunden, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan an Kohlensäure, Phosphorsäure gebunden. Zu bemerken ist noch, dass die Phosphorsäure sowohl an Ca, Mg, Fe, Mn, als auch an die Alkalimetalle gebunden war.

II. Die Früchte der Preisselbeere.

Die Früchte sind, wie aus der oben angeführten Literatur hervorgeht, schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Allein dieselbe erstreckte sich bisher nur auf die reifen Früchte. Im vorliegenden Falle wurden verschiedene Reifestadien der Früchte untersucht, um einen Massstab für die allmälige Veränderung der wesentlichsten Bestandtheile der Früchte, der Zuckerarten und der Säuren, mit zunehmender Fruchtreife zu bekommen. Es wurde besonders auf das Vorhandensein von Rohrzucker neben Invertzucker, beziehungsweise Dextrose, Rücksicht genommen. Bei dieser Arbeit wurde vor Allem darauf geachtet, die gewonnenen Auszüge, welche für die Zuckerbestimmungen benutzt wurden, möglichst rasch zu neutralisiren, um jede Inversion des etwa vorhandenen Rohrzuckers auszuschliessen. Zum quantitativen Nachweise des Zuckers wurden 50 Gramm der Früchte jeden Reifestadiums mit Alcohol nach vorsichtiger Neutralisation vollständig extrahirt. Das neutrale, alcoholische Filtrat wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der erhaltene Rückstand, mit heissem Wasser aufgenommen, lieferte nach der Entfärbung mit frisch geglühter Thierkohle eine Lösung, welche direct sowohl vor der Inversion, als auch nach derselben nach der Soxhlet-Allihn'schen Methode auf Zucker untersucht wurde.

Bemerkt sei noch, dass die verschiedenen Stadien der Früchte an demselben Standort gesammelt wurden.

In 100 Theilen der lufttrockenen Früchte waren enthalten:

	I. Stadium gesammelt 15. 7. 88 Früchte grün	II. Stadium gesammelt 29. 7. 88 Früchte sehr schwach geröthet	III. Stadium gesammelt 18. 8. 88 Früchte grösstentheils geröthet	IV. Stadium gesammelt 1. 9. 88 Früchte hellroth	V. Stadium gesammelt 15. 9. 88 Früchte vollständig reif
Invert-Zucker	0,794	1,959	4,728	5,118	5,549
Rohr-Zucker	0,238	0,221	—	—	—

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, findet sich in den beiden ersten Reifestadien, in denen die Früchte noch grün waren, Rohrzucker neben Invertzucker, während er in den drei letzten Stadien vollständig fehlt.

Die Trennung der organischen Säuren wurde nach der bei den Blüthen angegebenen Methode ausgeführt.

Es wurden gefunden: Citronensäure, Aepfelsäure.

Dagegen konnte Benzöesäure, wie von O. Loew angegeben, nicht aufgefunden werden. Da der Gehalt der Früchte an Aepfelsäure grösser war, als der an Citronensäure, so wurden bei der quantitativen Bestimmung die Säuremengen auf Aepfelsäure berechnet. Die quantitative Bestimmung der Säuren wurde ebenfalls in allen fünf Stadien der Reife ausgeführt, um auch wiederum einen Massstab für die Abnahme der Säuren mit zunehmender Fruchtreife zu haben. Zur Bestimmung derselben wurden 15 Gramm der Früchte mit Wasser von etwa 50° vollständig extrahirt. Die vereinigten Filtrate wurden nun soweit eingedampft, dass die Flüssigkeit nach dem Erkalten 200 cbcm betrug. In je 50 cbcm derselben wurde mittelst Titration mit $^1/_{10}$ Normal Alkali der Gehalt an freier Säure bestimmt und aus den erhaltenen Zahlen das arithmetische Mittel genommen. Die erhaltene Grösse wurde sodann auf Procente berechnet.

Das Resultat war folgendes:

I. Stadium gesammelt 15. 7. 88	II. Stadium gesammelt 29. 7. 88	III. Stadium gesammelt 18. 8. 88	IV. Stadium gesammelt 1. 9. 88.	V. Stadium gesammelt 15 9. 88
2,166	2,108	2,026	2,015	2,010

Der Wassergehalt der lufttrockenen Früchte betrug 86,760/0, der Aschengehalt 0,350/0.

Die qualitative Untersuchung der Asche ergab Folgendes:

CO_2, SiO_2, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4

Ka, Na, Ca, Mg, Fe, Mn.

Die Phosphorsäure war sowohl an Alkalimetalle, wie an Ca Mg und Fe, Mn gebunden.

III. Die Blätter.

Die Untersuchung der Blätter erstreckte sich zunächst auch auf das Vorhandensein der Zuckerarten und Säuren.

Neben Spuren von Weinsäure fand sich in den Blättern namentlich reichlich Chinasäure. Behufs Nachweisung derselben wurden die Blätter ebenfalls nach der bei den Blüthen angegebenen Methode untersucht. Ausser Spuren von weinsaurem

Kalke erfolgte weder eine Abscheidung von citronensaurem Kalke, noch von apfelsaurem Kalk. Das klare Filtrat lieferte jedoch nach mehrstündigem Stehen eine ziemlich reiche Ausscheidung von chinasaurem Kalk. Derselbe wurde in Wasser gelöst, darauf durch eine entsprechende Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Kalke getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der syrupdicke Rückstand wurde in Weingeist gelöst und nach dem Verdunsten der Lösung krystallinische Ausscheidungen von Chinasäure gewonnen. Dieselbe besass alle Eigenschaften der Chinasäure. Mit Mangandioxyd und Schwefelsäure erwärmt, entwickelte sie den charakteristischen Geruch nach Chinon.

Die grünen lufttrockenen Blätter hatten einen Wassergehalt von 34,5%, während der Aschengehalt 1,744% betrug.

Die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile wurde nach der Bunsen'schen Methode mit den Abänderungen von A. Hilger ausgeführt.

Das Resultat war folgendes:

Reinasche

In Wasser löslicher Theil 40,96%	In Salzsäure löslicher Theil 59,04%		
	Filtrat des Ammoniak-Niederschlages	Essigsaure Lösung des Ammoniak-Niederschlages	In Essigsäure unlöslicher Theil des Ammoniak-Niederschlages
HCl 0,194%	CaO 23,187%	CaO 0,187%	Fe_2O_3 1,106%
SO_3 13,884 „	MgO 6,530 „	MgO 0,071 „	Mn_2O_3 0,553 „
MgO 0,349 „		P_2O_5 0,243 „	P_2O_5 1,467 „
K_2O 21,280 „			
Na_2O 0,032 „			
CO_2 5,220 „			

In der Reinasche waren die in dem Filtrate des Ammoniak-Niederschlages gefundenen Basen, Calcium und Magnesium-Oxyd, in Form ihrer Carbonate enthalten, und betrug die Menge der durch dieselben gebundenen Kohlensäure 25,393%.

Es war nun meine nächste Aufgabe, festzustellen, ob Vacciniin identisch mit Arbutin sei.

Nach verschiedenen Vorversuchen, die behufs Reindarstellung des Vacciniins angestellt wurden, erschien folgendes Verfahren als das geeignetste. Zunächst wurden die zerschnittenen Blätter mit dem doppelten Gewichte kalten Wassers einige Tage stehen

gelassen. Nach der Filtration des kalten Auszuges wurden die Blätter solange mit heissem Wasser behandelt, bis dasselbe nicht mehr gefärbt erschien. Die vereinigten Auszüge wurden nun bis auf ungefähr 500 cbcm eingedampft und behufs Fällung der Farbstoffe etc. mit basisch essigsaurem Blei versetzt. Das vom Niederschlage getrennte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach der Entfernung des ausgeschiedenen Schwefelblei's eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schieden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Das nach dieser Methode dargestellte sogenannte Vacciniin bildet einen aus weissen seide-glänzenden Büscheln bestehenden Körper, der sich in Wasser leicht löste, bitteren Geschmack und neutrale Reaktion zeigte. Der Schmelzpunkt lag bei 170°. Der Körper war stickstofffrei.

Die wässerige Lösung desselben gab mit Fehling'scher Lösung beim Kochen keine Reduktion. Wurde dieselbe aber zuvor mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und darauf mit Fehling erhitzt, so trat eine starke Reduktion ein. Mit Mangandioxyd und Schwefelsäure erwärmt, entwickelte der Körper den unverkennbaren Geruch nach Chinon. Die wässerige Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Färbung, die auf Zusatz einer grösseren Menge in Grün überging.

Beim Trocknen der Krystalle bei 100° verloren dieselben Wasser.

Die Elementaranalyse des getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

0,2564 Gr. Subst. lieferten { 0,1366 H_2O / 0,4962 CO_2

0,2480 „ „ „ { 0,1314 H_2O / 0,480 CO_2

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_7$		Gefunden	I	II	Mittel
C	52,94	C	51,850	52,886	52,868
H	5,88	H	5,928	5,930	5,929

Die Elementaranalyse sprach also mit Sicherheit für einen Körper von der procentischen Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_7$. Diese Formel stimmt nun mit der für das Arbutin angenommenen überein.

Wie schon erwähnt, zerfällt das Vacciniin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und einen anderen Körper, der, wie sich später herausstellte, mit Hydrochinon

identisch ist. Da nun auch Arbutin bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Glycose und Hydrochinon zerfällt, so ist ein weiterer Beweis für die Identität beider Körper erbracht. Um gleichzeitig die Formel für den Zerfall des Vacciniins festzustellen, wurde der Versuch quantitativ ausgeführt.

0,250 g des Vacciniins wurden in 20 ccm Wasser gelöst, darauf mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die Umwandlung des Vacciniins in Glycose und Hydrochinon vollzogen. Die Flüssigkeit wurde nun einige Male mit Aether im Schüttelcylinder extrahirt, wodurch das Hydrochinon der wässerigen Lösung entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb es als eine weisse, krystallinische Masse, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alcohol in schönen Blättchen erhalten wurde.

0,250 g Vacciniin lieferten bei der Spaltung 0,166 g Hydrochinon.

Für die Identität dieses Spaltungsproduktes mit dem Hydrochinon sprechen folgende Reactionen:

Mit MnO_2 und H_2SO_4 erhitzt, gab derselbe die Chinonreaction. Der Schmelzpunkt lag bei 169°. Die wässerige Lösung wurde erst bei Gegenwart von Ammoniak weiss gefällt.

Alkalische Silberlösung wurde reducirt.

Zur Bestimmung der gebildeten Glycose wurde die wässerige Lösung behufs Abstumpfung der Schwefelsäure mit Natriumcarbonat fast neutralisirt, und nun der Gehalt an Zucker nach der Soxhlet-Allihn'schen Methode bestimmt.

Es wurde gefunden: 0,100 g Glycose.

Die 0,250 g Vacciniin bei der Spaltung 0,166 g Hydrochinon und 0,100 g Glycose lieferten, so muss dieselbe im Sinne folgender Gleichung erfolgt sein:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2.$$

Die Ausbeute bei der Darstellung des Vacciniins betrug nie mehr als 0,5%. Classen erhielt jedoch 1%.

Allein wenn man sich der Vorschrift desselben zur Darstellung des Vacciniins bedient, nämlich Extraction der Blätter nach vorhergehendem Zusatz von Aetzkalk, so erzielt man allerdings ebenfalls eine Ausbeute von 1%. Bei näherer Untersuchung stellt sich jedoch heraus, dass das nach dieser Vorschrift dargestellte Vacciniin nicht rein, sondern ein Gemenge mit

chinasaurem Kalk ist. Löst man nämlich dasselbe in verdünntem Alcohol und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Calciumsulfat ein. Wenn man nun zu dem Filtrate mit der Vorsicht $BaCl_2$ hinzufügt, dass kein Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt wird, so resultirt nach der Filtration eine Lösung, die beim Eindampfen Krystalldrusen von reinem Vacciniin liefert. Die Ausbeute beträgt nur ungefähr 50% des angewandten unreinen Vacciniins. Dass die Verunreinigung des Classen'schen Vacciniin chinasaurer Kalk ist, wird einleuchtend, wenn in Erwägung gezogen wird, dass der Gehalt der Blätter an Chinasäure durchaus nicht unbedeutend ist.

Ed. N. Smith[1]) untersuchte verschiedene Ericaceen und fand in denselben neben Arbutin und anderen Stoffen stets Urson. Derselbe Bitterstoff wurde von H. Trommsdorf[2]) in den Blättern von Arbutus uva ursi, später von Rochleder und Tenner[3]) auch in den Blättern einer neu holländischen Epacris-Art aufgefunden.

Dieselben stellten den Bitterstoff in der Weise dar, dass sie die Blätter mit dem gleichen Gewichte Aether auszogen, das aus dem dunkelgrünen Auszuge sich abscheidende, krystallinische Pulver mit Aether nachwuschen und darauf aus Alcohol umkrystallisirten. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass dieser Bitterstoff, falls er überhaupt existirt, was aus später angeführten Gründen bezweifelt werden muss, sich auch in dem mit arbutus uva nrsi sehr nahe verwandten Vaccinium finden müsse.

Es wurde eine grössere Menge frisch gesammelter Blätter (60 Kilogr.) in der chemischen Fabrik von Dr. Schuchardt, Görlitz, mit Aether extrahirt, um einerseits das aetherische Extract auf Urson zu prüfen, andererseits überhaupt die wachsartigen Stoffe in demselben einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Zunächst behandelte ich einen Theil des aetherischen Auszuges behufs Gewinnung des Urson's in der von H. Trommsdorf angegebenen Weise. Das durch Eintrocknen des concentrirten, aetherischen Auszuges erhaltene dicke Extract wurde mit Aether bis zur hellgrünen Farbe nachgewaschen. Es hinterblieb jedoch kein Krystallpulver, wie in der Vorschrift erwähnt,

1) Wiggers und Husemann 1881—82, 141.
2) Arch. pharmac. (2) 80, 279.
3) Rochleder und Tenner, Journ. pract. chem. 98, 208.

sondern ein wachsähnlicher Körper. Derselbe löste sich nur in sehr grossen Mengen siedenden Alcohols und gelangte nach dem Erkalten desselben vollständig wieder zur Abscheidung. Durch wiederholtes Lösen und Abscheiden aus Alcohol wurde ein fast weisses Präparat erhalten. So gereinigt, stellte der Körper kein Krystallpulver, sondern eine amorphe, sich fettig anfühlende Masse dar, welche einen Schmelzpunkt von 72° hatte, während das Urson, bei 198°—200° schmelzen soll. Das Verhalten gegen Alcohol liess darauf schliessen, dass der Körper ein wachsähnlicher sein könnte. Wenn man nun in Erwägung zieht, dass die Blätter der Preisselbeere, wie der Bärentraube einen starken Wachsüberzug enthalten, und dass dieser bei einer Extraction mit Aether vor Allem gelöst werden muss, so ist es nicht recht einzusehen, wie oben erwähnte Autoren bei der Extraction der erwähnten grünen Pflanzen mit Aether direct ein krystallinisches Pulver von Urson habe erhalten können.

Wie später näher ausgeführt werden wird, findet sich in den alcoholischen Mutterlaugen nach der Abscheidung des Wachses allerdings ein krystallinischer Körper; derselbe hat jedoch ganz andere Eigenschaften, wie die dem Urson zugeschriebenen und ist derselbe aus den später angeführten Gründen als ein Phenol anzusprechen.

Die Bestandtheile des Aetherauszuges der Blätter.

(Das Wachs.)

Wie schon im Eingange erwähnt, bestand die Absicht, bei der Untersuchung der Blätter von Vaccinium vitis idaea dem jedenfalls reichlich vorhandenen Wachskörper grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden, weshalb auch der aetherische Auszug der Blätter vor Allem einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Das aetherische Extract wurde behufs Trennung der wachsartigen Körper vom Chlorophyll in folgender Weise behandelt.

Zunächst wurde dasselbe mit grossen Mengen Alcohol am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht, bis nach und nach sämmtliches Extract in Lösung gegangen war. Diese alcoholischen Auszüge erstarrten nach dem Erkalten zu einem dicken Brei, der auf Filter gebracht wurde. Das Wachs hatte sich in dem heissen Alcohol gelöst und schied sich beim Erkalten desselben wieder aus, während ein grosser Theil des Chlorophylls in

Lösung blieb. Durch vorsichtiges Auswaschen der sehr voluminösen, breiartigen Wachsmasse wurde ein grosser Theil des Chlorophylls entfernt. Um die Entfernung desselben noch besser zu erreichen, wurde das noch feuchte Wachs auf poröse Thonteller gestrichen und vollständig austrocknen gelassen. Auf diese Weise resultirte ein sehr leicht zerreibliches, hellgrün gefärbtes Wachs. Um dasselbe vollständig rein zu erhalten, wurde es nach und nach durch Behandeln mit Aether in der Wärme am Rückflusskühler in Lösung gebracht und die erhaltenen Lösungen bis zur vollständigen Entfärbung mit gereinigter und frisch geglühter Thierkohle unter häufigem Umschütteln am Rückflusskühler erwärmt. Die entfärbten Lösungen wurden sodann filtrirt und der Aether abdestillirt. Bemerkt sei noch, dass die Thierkohle einen Theil des Wachses zurückhält, und es daher nothwendig ist, dieselbe wiederholt mit Aether auszuziehen. Das nach der Destillation der aetherischen Lösung zurückbleibende Wachs zeigte nach dem Erkalten die Eigenthümlichkeit, dass der untere Theil desselben zu einer festen, schwach grünlich-weissen Masse erstarrt war, während ein darüber stehender geringer Antheil halbflüssig war und ein weisses, linimentartiges Aussehen hatte. Das Ganze hatte einen charakteristischen balsamisch-scharfen Geruch und griff beim Erhitzen die Augen und Respirationswerkzeuge merklich an. Dieser Theil enthielt flüchtige Bestandtheile und wurde zunächst möglichst mechanisch von dem eigentlichen Wachskörper getrennt und gesondert untersucht, wie weiter unten besprochen werden soll.

Der Wachskörper wurde zunächst durch Erhitzen im Wasserdampfstrome von den flüchtigen Bestandtheilen befreit. In dieser Weise behandelt, stellte das Wachs nach dem Trocknen und Umschmelzen einen Körper von fester Consistenz, grünlich-weisser Farbe und schwach balsamischem Geruch dar.

Das spec. Gewicht betrug 0,986 bei 15°. Der Schmelzpunkt lag bei 72°. Derselbe wurde nach längerem Trocknen zwischen 90° und 100° mit dem filtrirten Wachse bestimmt.

Um nun über die Natur des Wachses einen annähernden Aufschluss zu bekommen, wurde eine Probe desselben (4 Gramm) in einem etwa 400 ccm fassenden Kölbchen mit 50 Gramm Aethylalcohol am Rückflusskühler erhitzt. Sobald das Wachs vollständig geschmolzen war, wurde neutrales, durch einige Tropfen Alkali eben gefärbtes, Phenolphtalein in nicht zu geringer Menge zugefügt, und tropfenweise unter gutem Um-

schütteln alcoholisches $^1/_{10}$ Normalkali bis zur bleibenden Röthung zugesetzt. Nach Ablesung des zur Sättigung der freien Säure verbrauchten Volumens alcoholischer Kalilauge wurde ein Ueberschuss der letzteren (50 cbcm) zugefügt, und das Ganze wiederum am Rückflusskühler heftig gekocht. Nach einer Stunde war die Lösung ziemlich klar, und wurde nun der Ueberschuss des zugesetzten Alkali's mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurückfiltrirt. Das Ergebniss der Analyse war folgendes:

Angewandte Menge des Wachses	Die zur Sättigung der freien Säuren erforderlichen ccm alcohol. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge	Die zur Zersetzung der verseifbaren Substanzen erforderlichen ccm alcohol. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge
4 Gramm	11 ccm der $^1/_{10}$ N. Lauge = 0,451 Cerotinsäure = 11,30%	45 ccm der $^1/_{10}$ N. Lauge = 76% Myricin = 91% Cerotinsäure-Myricylester.

Wie aus diesem Resultate ersichtlich, enthält dieses Wachs neben freier Säure noch Ester von sehr hohem Moleculargewicht, da nur 45 ccm einer $^1/_{10}$ Normallauge zur Verseifung desselben erforderlich waren. Auf Myricin berechnet, würden 4 g Wachs bei einem Gehalte von 88,7% rund 53 ccm einer $^1/_{10}$ Normallauge zur Verseifung bedürfen. Da nun die Zerlegung eine vollständige war, so muss man annehmen, dass das Wachs neben freier Cerotinsäure zum grössten Theile aus Cerotinsäure-Melissylester besteht, eine Vermuthung, die durch später folgende Erörterungen bewiesen wird.

Zur weiteren Orientirung wurde ein Theil des Wachses (100 Gramm) mit alcoholischem Kali verseift, die erhaltene Seife mit verdünntem Weingeist wieder aufgenommen, und das überschüssige Alkali durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Obschon das eigenthümliche Verhalten des Verseifungsproduktes darauf hinwies, dass das vorliegende Wachs kein Glycerin sein konnte, da sich das Verseifungsprodukt nach dem Erkalten des Alcohols fast vollständig abgeschieden hatte, so wurde es dennoch auf Glycerin, sowie auf Anwesenheit etwa vorhandener Fett- und Oelsäuren geprüft. Zu diesem Zwecke wurde die Seife nach der Extraction der Wachsalcohole mittelst Petroleumaether in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden

wiederholt aus Wasser umgeschmolzen und getrocknet. Behufs Darstellung der Bleisalze wurde die verdünnte, heisse, alcoholische Lösung mit einer ebenfalls heissen, alcoholischen Bleiacetatlösung vollständig gefällt, das erhaltene Bleisalz mit heissem Alcohol wiederholt ausgewaschen und bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Sodann wurde dasselbe im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Da jedoch nicht die geringsten Spuren der Bleisalze darin löslich waren, so war die Abwesenheit der Oelsäuren constatirt.

Das nach der Abscheidung der Säuren erhaltene Filtrat wurde nun auf Glycerin untersucht. Nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat, wurde dasselbe auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und wiederholt mit einem Gemisch aus 3 Theilen Aether und 1 Theile Alcohol ausgezogen. Nach geeignetem Verdunsten dieser Lösung hinterblieb ein ganz geringer Rückstand, der, mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen, mit Kupfersulfat und Kalilauge schwache Glycerinreaction und mit $KHSO_4$ erhitzt, schwachen Acroleingeruch gab. Es war somit die Gegenwart einer geringen Menge Glycerin nachgewiesen. Nach diesen Vorversuchen wurde die ganze Menge des vorhandenen Wachses mit alcoholischem Kali verseift. Da die Verseifung nur schwierig von Statten ging, so musste die Einwirkung des alcoholischen Kali's einige Tage fortgesetzt werden. Die Seife wurde sodann mit heissem, verdünntem Weingeist aufgenommen, Kohlensäure bis zur Sättigung des überschüssigen Alkali's eingeleitet und unter Zusatz einer geringen Menge gereinigten Sandes zur Trockne verdampft. Die vollständig trockene Seife wurde nun mit rectificirtem Petrolaether bis zur völligen Erschöpfung extrahirt, und zwar in der Weise, dass die Extraction allmälig stattfand und die in bestimmten Zwischenräumen erhaltenen Petroleumaetherauszüge getrennt sich selbst überlassen wurden, um die beim Stehen und Erkalten sich bildenden Ausscheidungen einer Prüfung zunächst auf ihren Schmelzpunkt zu unterziehen.

Folgende Uebersicht giebt die erhaltenen Resultate:

I.	Extract.	1/2	Std.	Schmelzp.	50°	V.	Extract.	10	Std.	Schmelzp. 73°
II.	,,	1/2	,,	,,	55°	VI.	,,	10	,,	,, 80°
III.	,,	1	,,	,,	57°	VII.	,,	20	,,	,, 86°
IV.	,,	1	,,	,,	60°					

A. **Die nicht sauren Bestandtheile des Pflanzenwuchses.**

Obgleich durch die fraktionirte Extraction eine gewisse Trennung der Wachsalcohole erzielt war, so waren die in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Körper doch durchaus nicht rein, da dieselben beim Umkrystallisiren aus Alcohol in mehrere Körper von verschiedenem Schmelzpunkt zerfielen; so z. B. schied sich aus der Lösung der ersten Fraktion vom Schmelzpunkt 50° in heissem Alcohol nach dem Erkalten ein Körper vom Schmelzpunkt 67° aus, während nach dem Verdunsten des klaren alcoholischen Filtrats eine weiche, harzartige Masse zurückblieb. Weitere Versuche, eine Trennung der Alcohole durch fractionirtes Umkrystallisiren, sowie fraktionirtes Lösen in Petroleumaether herbeizuführen, blieben ebenfalls erfolglos, da die Löslichkeit derselben in den verschiedenen Lösungsmitteln eine ziemlich gleiche war. Es wurde daher folgendes Verfahren eingeschlagen.

Zunächst wurden die verschiedenen Fraktionen mit heissem Alcohol behandelt. Die Wachsalcohole schieden sich nach dem Erkalten wieder aus und wurden abfiltrirt, während der oben erwähnte harzartige Körper gelöst blieb. Die vereinigten Wachsalcohole wurden sodann getrocknet, umgeschmolzen und aus einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase unter stark vermindertem Drucke der Destillation unterworfen. Die Retorte war mittelst einer Erlenmeyer'schen Flasche, die als Vorlage diente, mit einer gut funktionirenden Saugpumpe in Verbindung gesetzt, und wurde so durch starkes, permanentes Saugen ein stark luftverdünnter Raum hergestellt. In den Tubus der Retorte war ein Thermometer luftdicht eingesetzt. Die Alcohole mit hohem Moleculargewicht sind bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt flüchtig, während sie unter stark vermindertem Druck, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren. Die Destillation begann bei 180°. Während der grösste Theil sich im Halse der Retorte condensirte, ging ein Theil in die Vorlage über. Es war dieses, wie sich später herausstellte, das Cholesterin, welches leichter flüchtig ist, wie die hohen Wachsalcohole. Die Destillation wurde zweimal unterbrochen, und die Alcohole durch Erwärmen aus dem Retortenhalse entfernt, da die Temperatur allmälig auf 240° stieg.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren der verschiedenen Fraktionen, sowie des leichter flüchtigen, in die Vorlage übergegangenen Antheiles, aus heissem, absolutem Alcohol wurden folgende Körper als rein erhalten:

I. Ein Körper vom Schmelzpunkt 55°
II. „ „ „ „ 79°
III. „ „ „ „ 85°
IV. „ „ „ „ 145°.

Die Reinheit dieser Körper war dadurch erwiesen, dass sich die Schmelzpunkte derselben nach dem Umkrystallisiren nicht mehr veränderten.

Was nun das quantitative Verhältniss der einzelnen Fraktionen anbetrifft, so war der Körper vom Schmelzpunkt 85° in überwiegender Menge zugegen, während der Körper vom Schmelzpunkt 55° in so geringer Menge sich vorfand, dass von einer näheren Untersuchung desselben leider Abstand genommen werden musste.

1. Cerylalcohol.

Der Körper vom Schmelzpunkt 79° war auch nur in verhältnissmässig geringer Menge zugegen. Zu seiner Charakterisirung wurde das Verfahren von Hell[1]) benutzt, nach welchem die Wachsalcohole beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250—300° unter Wasserstoffentwicklung in die Natriumsalze der ihnen entsprechenden Säuren übergehen. Aus dem Volumen des entwickelten Wasserstoffes lässt sich dann unter Berücksichtigung der von Hell angegebenen Correction der entsprechende Alcohol berechnon. Der Versuch wurde genau in der von Hell angegebenen Weise ausgeführt. Das entwickelte Gas wurde gemessen und als reiner Wasserstoff erkannt.

Das Resultat war folgendes:

1. 0,5945 g Substanz
   Zimmertemperatur 14°
   Barometerstand 743 mm
   Abgelesenes Volumen 67 ccm
   Corrigirtes Volumen 61,5 ccm
   H = 0,00547 = 0,92%.
2. 0,5630 g Substanz
   Zimmertemperatur 14°
   Barometerstand 745 mm
   Abgelesenes Volumen 62 ccm
   Corrigirtes Volumen 57,4 ccm
   H = 0,005 = 0,905 %.

1) Annal. chem. 223.

Cerylalcohol entwickelt unter denselben Bedingungen 1,01% H. Denn

$$C_{26}H_{53}CH_2OH + NaOH = C_{26}H_{53}COONa + 2H_2$$

also
$$396 : 4 = 0{,}905 : x$$
$$x = 0{,}0092$$
$$= 1{,}009\%.$$

Da nun die theoretisch gefundene Menge Wasserstoff erfahrungsgemäss aus noch nicht bekannten Gründen die wirklich gefundene Menge stets um $^1/_{11}$ übersteigt, wie von C. Hell durch eine Reihe von Versuchen bestimmt nachgewiesen ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass der vorliegende Alcohol mit Cerylalcohol identisch ist, zumal da auch der Schmelzpunkt genau übereinstimmt.

2. Myricylalcohol.

Der Körper vom Schmelzpunkt 85° ist ebenfalls als rein anzusehen, da der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren sich nicht mehr veränderte. In einer genügenden Menge absoluten Alcohol's gelöst und längere Zeit bei Seite gestellt, krystallisirte er in den für Melissylalcohol charakteristischen Nadeln. Auch bei diesem Körper wurde das Erhitzen mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre ausgeführt. Das entwickelte Gas wurde in einem Eudiometer aufgefangen und als reiner Wasserstoff erkannt. Folgendes ist das quantitative Resultat:

Erster Versuch.

0,6050 g Substanz	
Zimmertemperatur	14°
Barometerstand	748 mm
Abgelesenes Volumen	69 ccm
Corrigirtes Volumen	62 ccm

$H = 0{,}005508 = 0{,}894\%.$

Zweiter Versuch.

0,586 g Substanz	
Zimmertemperatur	13°
Barometerstand	745 mm
Abgelesenes Volumen	68,5 ccm
Corrigirtes Volumen	61,5 ccm

$H = 0{,}005 = 0{,}856\%.$

Myricylalcohol entwickelte beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° 0,915%.

Gefunden	I	II	Mittel
	0,894	0,856	0,875

Da nun, wie oben erwähnt, die wirklich gefundene Menge H vor der theoretischen um etwa $^1/_{11}$ differirt, und der Schmelzpunkt mit dem des Myricylalcohols übereinstimmt, so ist die Identität des vorliegenden Alcohols mit dem Myricylalcohol als erwiesen zu betrachten.

3. Cholesterin.

Der Körper vom Schmelzpunkt 145° krystallisirte aus Eisessig in schönen langen Nadeln. Schon der hohe Schmelzpunkt liess schliessen, dass der vorliegende Körper kein eigentliches Wachsalcohol sein könne. Es wurde daher von der Hell'schen Methode Abstand genommen.

Um die procentische Zusammensetzung dieser Substanz festzustellen, wurde die Elementaranalyse ausgeführt; dieselbe ergab folgendes Resultat:

0,101 g Substanz gaben { 0,4076 CO_2 / 0,1264 H_2O

0,248 g „ „ { 0,760 CO_2 / 0,298 H_2O

Berechnet für $C_{26}H_{44}O$	Gefunden	I	II	Mittel
C = 83,90	C	83,70	83,82	83,76
H = 11,83	H	12,07	12,05	12,06.

Die Verbrennung sprach also mit Sicherheit für einen Körper von der procentischen Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$.

Die Formel, sowie der Schmelzpunkt stimmen nun genau mit den für Cholesterin gefundenen Werthen überein. Auch die Reaktionen, welche der Körper gab, bestätigen die Thatsache, dass derselbe identisch ist mit Cholesterin.

Auf einem Uhrschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, nahmen die einzelnen Krystalle eine hellrothe Färbung an; wurde nun Chloroform beigefügt und gut umgerührt, so nahm letzteres eine roth-violette Farbe an, welche nach dem Verdunsten des Chloroforms in blau überging.

Mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel verdunstet, hinterliessen die Krystalle einen gelben Fleck, der beim Uebergiessen mit Ammoniak eine hellrothe Farbe annahm.

B. Die Säuren des Pflanzenwachses.

Behufs Isolirung der Säuren wurde die durch Petrolaether extrahirte Seife wiederholt mit Wasser, dem nur einige Procente Alcohol zugesetzt waren, ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden nun siedend heiss mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten schieden sich auf der Oberfläche des Wassers die Fettsäuren als eine gelbe, körnige Masse aus. Dieselben wurden mehrere Male aus reinem Wasser umgeschmolzen und getrocknet.

Um nun das Gemenge der Säuren in die einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zunächst wurde das Gemisch der Säuren nach und nach in siedendheissem Alcohol gelöst und durch einen Warmwassertrichter filtrirt. Nach zweistündigem Stehen hatte sich der grösste Theil der Säuren wieder abgeschieden und zwar so vollständig, dass das alcoholische Filtrat auch nach mehreren Stunden sich nicht wieder trübte. Diess Verhalten gegen Alcohol liess schon darauf schliessen, dass ein grosser Theil der Säuren Cerotinsäure sein musste, zumal da eine sehr grosse Menge Alcohol zur Lösung angewandt war. Der Schmelzpunkt dieses Ausscheidungsproduktes lag bei 80°.

Nun wurde das alcoholische Filtrat der Destillation unterworfen, um die Hälfte des Alcohols abzudestilliren. Nach dem vollständigen Erkalten der so concentrirten Lösung trat wiederum eine Abscheidung ein. Dieselbe war nur sehr gering. Die Säure wurde gesammelt und zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 59°.

Der Rest des alcoholischen Filtrats wurde sodann bis auf etwa 100 ccm eingedampft und in einem Krystallisationsschälchen bei Seite gestellt. Nach dem Verdunsten des Alcohols hinterblieb eine Säure von blättrig-krystallinischer Natur; dieselbe hatte den Schmelzpunkt 50°.

Es waren somit durch die fraktionirte Ausscheidung aus starkem Alcohol zunächst drei Fraktionen erzielt.

Fraktion	a	Schmelzpunkt	80°
,,	b	,,	59°
,,	c	,,	50°.

Von diesen Fraktionen ist a die bei weitem grösste, während b sehr gering war und c etwa nur 3 Gramm betrug.

Diese drei Fraktionon waren jedoch noch nicht rein, da die Schmelzpunkte beim Umkrystallisiren nicht constant blieben.

Zur weiteren Trennung wurde das Verfahren der fraktionirten Fällung mittelst Baryumacetat angewandt. Von jeder Fraktion wurden die Schmelzpunkte der wieder freigemachten Säuren bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Fraktion a.

I.	Fällung	Schmelzpunkt	82°—84°
II.	,,	,,	80°
III.	,,	,,	78,5°
IV.	,,	,,	87°.

Die drei letzten Fällungen wurden vereinigt und aus denselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren eine Säure vom constanten Schmelzpunkt 79° erhalten. Die erste Fällung vom Schmelzpunkt 82—84° erwies sich nicht annähernd als rein; dieselbe wurde daher nochmals mit Baryumacetat gefällt und die Schmelzpunkte der wieder frei gemachten Säuren bestimmt.

I.	Fällung	Schmelzpunkt	87°
II.	,,	,,	86°
III.	,,	,,	85,5°.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petrolaether und absolutem Alcohol wurde eine Säure vom constantem Schmelzpunkt 87° erhalten.

Fraktion b.

Dieselbe war, wie schon erwähnt, in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden. Die fraktionirte Fällung lieferte folgende Resultate:

I.	Fällung	Schmelzpunkt	61,5°
II.	,,	,,	60°
III.	,,	,,	58
IV.	,,	,,	57,5°.

Die beiden ersten Fällungen sowohl, als auch die beiden letzten wurden vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Säure vom Schmelzpunkt 62,5°.

Fraktion c.

Die dritte Fraktion vom Schmelzpunkt 50° war in Alcohol leicht. Es musste daher, da die Gegenwart von Oelsäure schon in der Voruntersuchung negirt war, ein verhältnissmässig niedriger

Repräsentant der Fettsäuregruppe sein. Da die Säure durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten werden konnte, so wurde auch bei dieser die fraktionirte Fällung mit Baryumacetat ausgeführt. Die Schmelzpunkte der wieder frei gemachten Säuren waren folgende:

I.	Fällung	Schmelzpunkt	52°
II.	„	„	51,5°
III.	„	„	50°
IV.	„	„	49°.

Wiederum wurden die beiden ersten Fällungen, sowie die bei den letzten vereinigt und wiederholt aus absolutem Alcohol umkrystallisirt. Es resultirte eine Säure vom constanten Schmelzpunkt 52,8°.

Durch geeignete, fraktionirte Fällungen mit Baryumacetat waren somit die folgenden reinen Säuren gewonnen:

I.	Eine	Säure	vom	Schmelzpunkt	87°
II.	„	„	„	„	79°
III.	„	„	„	„	62,5°
IV.	„	„	„	„	52,8°.

Obschon auf den Schmelzpunkt der Fettsäuren mit hohem Moleculargewicht kein sehr grosser Werth gelegt werden kann, da dieselben, namentlich in ihren höchsten Gliedern, wahrscheinlich Gemenge mehrerer Säuren sind, so haben sich obige vier Säuren durch ihr ganzes Verhalten, namentlich den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber, so sehr als Melissin-Cerotin-, Palmitin- und Myristin-Säure erwiesen, dass die nähere Charakterisirung durch die Analyse einiger Salze als ausreichend erschien.

Von den betreffenden vier Säuren wurden die Baryum- sowie Bleisalze in der Weise dargestellt, dass sehr verdünnte, heisse alcoholische Lösungen mit einer ebenfalls heissen alcoholischen Baryum- resp. Bleiacetatlösung gefällt wurden. Die erhaltenen Niederschläge wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Alcohol zur Entfernung von etwa noch vorhandener, freier Säure gut ausgewaschen und bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Die Bestimmung des Baryum resp. Bleis wurde nach dem Verbrennen der fettsauren Salze als $BaSO_4$ resp. $PlSO_4$ in bekannter Weise ausgeführt.

1. Die Säure vom Schmelzpunkt 87° lieferte folgende Resultate:

0,2060 g Substanz ergaben 0,050 $BaSO_4$
0,5420 g „ „ 0,1327 „

Berechnet für Melissinsaures Baryum $(C_{30}H_{59}O_2)_2Ba$
Ba = 14,53%

Gefunden	I	II	Mittel
Ba	14,34%	14,55%	14,445%.

Die Säure ist demnach als Melissinsäure constatirt.

2. Von der Säure vom Schmelzpunkt 79° wurde sowohl das Baryum-, als das Blei-Salz analysirt. Dieselbe ist insofern von grösserer Bedeutung, als sie den vorwiegenden Bestandtheil der Säuren des Wachses ausmacht.

0,1430 g des Ba-Salzes gaben 0,041 $BaSO_4$
0,3340 g „ „ „ 0,067 „

Berechnet für Cerotinsaures Baryum $(C_{27}H_{53}O_2)_2Ba$
Ba = 16,780%.

Gefunden	I	II	Mittel
Ba	16,92%	16,81%	16,86%

Bleisalz. 0,2260 g Substanz gaben 0,0835 $PlSO_4$
0,1850 g „ „ 0,0682 „

Berechnet für $(C_{27}H_{53}O_2)_2Pb$
Pb = 25,30%

Gefunden	I	II	Mittel
Pb	25,21%	25,15%	25,18%.

Es ist hiernach nicht zweifelhaft, dass vorliegende Säure identisch ist mit Cerotinsäure.

Von der dritten Säure, die sich schon hinreichend als Palmitinsäure charakterisirt hatte, wurde nur das Baryumsalz untersucht.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,245 g Substanz lieferten 0,088 $BaSO_4$
0,211 g „ „ 0,080 „

Berechnet für palmitinsaures Baryum $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$
Ba = 21,16%

Gefunden	I	II	Mittel
Ba	21,12%	21,14%	21,13%

Die Analyse des Baryumsalzes der vierten Säure ergab folgendes Resultat:

0,3860 g Substanz lieferten 0,152 $BaSO_4$
0,2510 g „ „ 0,100 „

Berechnet für myristinsaures Baryum $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$

$Ba = 23,19\%$

Gefunden	I	II	Mittel
Ba	23,15%	23,20%	23,175%

Wie aus obigen Werthen ersichtlich, ist diese Säure mit Myristinsäure identisch.

Wie nun aus den erhaltenen Resultaten hervorgeht, besteht das Wachs neben freier Cerotinsäure aus Estern hoch molecularer Fettsäuren mit den eigentlichen Wachsalcoholen, gemengt mit einer nicht unbeträchtlichen Menge des Cholesterins.

Bei einem Vergleiche mit dem Bienenwachse fällt sofort die analoge chemische Zusammensetzung dieses Pflanzenwachses auf, welche allerdings kaum überraschen kann, da jedoch die Bienen der Pflanze das Wachs entnehmen und kaum in der Lage sind, in ihrem Organismus bedeutende Veränderungen des aufgenommenen Wachses zu veranlassen. —

Die bereits oben erwähnte Ausscheidung aus dem Aether, welche sich über der Wachsmasse ausgeschieden hatte, schloss noch etwas Wachs neben flüchtigen Bestandtheilen ein und wurde in folgender Weise untersucht.

Mit diesem Materiale wurde noch jene alcoholische Mutterlauge verarbeitet, welche entstand, nachdem das Wachs sich aus der heissen, alcoholischen Lösung abgeschieden hatte. Das gesammte Material wurde solange im Dampfstrome destillirt, bis die übergehenden Antheile nicht mehr opalisirten. Das Destillat war milchigtrübe und bildete auf der Oberfläche gelbe Oeltropfen. Behufs Gewinnung dieses in Wasser sich ölig abscheidenden Körpers wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und eine Probe desselben an der Luft verdunstet. Es hinterblieb auf dem Uhrgläschen ein ausserordentlich scharf riechendes gelbliches Oel, welches sich an der Luft unter Braunwerden — Verharzung — schnell zersetzte. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit wurde die aetherische Lösung des Körpers im CO_2-Strome destillirt, und das resultirende dickflüssige Oel sofort in ein gut schliessendes Gläschen gebracht. Schon die

leichte Flüchtigkeit, sowie der Umstand, dass der Körper an der Luft leicht verharzte, liessen darauf schliessen, dass derselbe ein Aldehyd sein könnte.

Was nun die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so war der Körper leicht in Alcohol, Aether, Chloroform, schwer dagegen in Wasser löslich. Zur näheren Charakterisirung wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zunächst wurde eine alcoholische Lösung allmälig mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, worauf eine sofortige Reduktion eintrat. Das resultirende Oxydationsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt, und die erhaltene aetherische Lösung auf einem Uhrglase verdunstet. Es hinterblieben weisse Krystalle, welche einen ähnlichen, jedoch schwächeren Geruch zeigten, wie das Aldehyd, sich jedoch auch verhältnissmässig rasch zersetzten. Eine zweite alcoholische Lösung des Körpers wurde mit durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung versetzt. Fast sofort trat eine sehr schöne, roth-violette Färbung der Lösung ein.

Eine schwach alkalische Silberlösung wurde besonders beim Erhitzen reducirt.

Sowohl mit Phenylhydrazin, als auch mit Natriumbisulfit entstanden unter den geeigneten Bedingungen die für Aldehyde charakteristischen, krystallinischen Fällungen. Nach allen diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass vorliegender Körper den Charakter eines Aldehydes hat. —

Um die procentische Zusammensetzung festzustellen, wurde die Elementaranalyse ausgeführt.

Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

0,1405 g Substanz lieferte { 0,124 H_2O / 0,3645 CO_2

0,138 g „ „ { 0,106 H_2O / 0,312 CO_2

Berechnet für C_5H_8O	Gefunden	I	II	Mittel
C = 71,43	C	71,26	71,28	71,270
H = 9,53	H	9,75	9,68	9,715

Die Elementaranalyse sprach also für einen Körper von der procentischen Zusammensetzung C_5H_8O.

Leider war es nicht möglich, die Moleculargrösse festzustellen, da sich die geringe Menge Substanz, die noch zur Verfügung stand, zersetzt hatte.

Ausser diesem Körper fand sich in dem alcoholischen Extract ein zweiter Körper, Hydrochinon.

Dasselbe wurde in folgender Weise gewonnen. Das Extract wurde zunächst vollständig eingetrocknet und darauf in einer Retorte unter stark vermindertem Drucke der Sublimation unterworfen. Schon bei 85° begann dieselbe; die Temperatur stieg jedoch nicht über 105°. Es resultirten lange, weisse, seideglänzende Nadeln von eigenthümlich phenolartigem Geruch. Am Lichte nahmen dieselben allmälig eine gelbe Farbe an.

Der Schmelzpunkt lag bei 169°. Die Verbrennung ergab Folgendes:

0,2343 g Substanz gaben { 0,561 CO_2 / 0,126 H_2O

0,1850 g „ „ { 0,379 CO_2 / 0,084 H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_2$	Gefunden	I	II	Mittel
C = 65,45	C	65,35	65,410	65,38
H = 5,55	H	6,01	5,912	5,96.

Die Elementaranalyse sprach also mit Sicherheit für einen Körper von der procentischen Zusammensetzung $C_6H_6O_2$.

Obgleich der Körper schwach sauer reagirte, war die Darstellung von Salzen nicht möglich. Dagegen gab er ausgesprochene Phenolreactionen.

Mit Eisenchlorid versetzt nahm die Lösung zuerst eine blaue, später eine grüne Färbung an.

Ausserdem gab er in sehr schöner Weise die Liebermann'sche Reaction.

Die Elementaranalyse, sowie der Schmelzpunkt sprachen für die Identität des Körpers mit dem Hydrochinon.

Das Auftreten des Hydrochinons im vorliegenden Falle ist jedenfalls durch das Vorhandensein von Arbutin in den zur Verwendung gekommenen alcoholischen Mutterlaugen zu erklären, da erfahrungsgemäss Arbutin durch Einwirkung der Wärme Hydrochinon abspaltet. Ob Hydrochinon als Bestandtheil der Blätter angenommen werden darf, ist nicht mit Sicherheit festzustellen.

Aus den im Obigen niedergelegten Resultaten der Untersuchung von Vaccinium vitis idaea dürfen wohl noch folgende als beachtenswerth nochmals zusammengefasst werden.

I. Die Blüthen enthalten Weinsäure in geringer Menge, Aepfelsäure und Invertzucker.

II. Die Früchte enthalten neben Citronensäure vorwiegend Aepfelsäure. Der Säuregehalt nimmt mit zunehmender Frucht reife ab. In den ersten Reifestadien, solange die Früchte noch grün sind, enthalten dieselben neben Invertzucker auch Rohrzucker, später nur Invertzucker. Der Zuckergehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife zu.

III. Vacciniin ist identisch mit Arbutin.

IV. Das Wachs der Blätter ergab bei der Untersuchung folgende Bestandtheile:

1. Ein Alcohol vom Schmelzpunkt 55°,
2. Cerylalcohol $C_{27}H_{56}O$ Schmelzpunkt 79°,
3. Myricylalcohol $C_{30}H_{72}O$ „ 85°,
4. Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ „ 145°,
5. Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ „ 52,8°,
6. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ „ 61,5°,
7. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ „ 79°,
8. Melissinsäure $C_{20}H_{60}O_2$ „ 87°,

und zwar ist ein Theil der Cerotinsäure in freiem Zustande vorhanden, während die übrigen Bestandtheile in Form von Estern vorliegen. Es würden demnach die Ceryl- und Melissyl-Ester der Cerotinsäure, Melissinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure zugegen sein. Bemerkt sei noch, dass die Ester der beiden letzten Säuren nur einen kleinen Procentsatz ausmachen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1889-1891

Band/Volume: 22

Autor(en)/Author(s): Oelze Friedrich

Artikel/Article: Beiträge zur chemischen Kenntniss der Familie der Ericaceen, speciell der Preisselbeere, Vaccinium yitis idaea. 17-42