Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie
XII. Zur Chemie der Rinden
3. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von
Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung zweier früherer Abhandlungen,[1] die sich mit der chemischen Zusammensetzung der Rinden befassen, und bringt weiteres Tatsachenmaterial zu einer vergleichenden Chemie der Rinde bei.

8. Hartriegel.
(Cornus sanguinea L.)

Bearbeitet von Riwka Fajner.

Die Rinde des zur Familie der Cornaceen gehörigen Hartriegels ist bisher chemisch noch gar nicht untersucht worden. Sonstige chemische Daten über *Cornus* finden sich bei Wehmer.[2] Das Material war am Bisamberg bei Wien gesammelt worden; es wog lufttrocken 4 *kg*. Der Untersuchungsgang war im allgemeinen der gleiche wie in früheren Fällen.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne, klebrige Masse dar, die eine Säurezahl von 15·1 und eine Jodzahl von 79 aufwies. Da eine direkte Aufarbeitung nicht gelang, wurde verseift und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise durch Ätherausschüttelung in einen unverseifbaren Anteil (A) und einen verseiften Anteil (B) zerlegt. Die Partie A, die zunächst einen rotgelben, bröckligen Kuchen bildete, wurde mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, wodurch die gefärbten, amorphen Begleitstoffe leicht beseitigt werden konnten. Das nunmehr farblose, krystallinische Substanzgemisch krystallisierte man anfänglich weiter aus relativ größeren Mengen Essigester um, bis der Fp. der Kopffraktion auf etwa 245° gestiegen war; dann folgte eine weitere Fraktionierung aus Petroläther, dem zur Erhöhung der Löslichkeit eine kleine Menge Alkohol zugesetzt wurde; schließlich blieb der Schmelzpunkt bei 251° konstant.

Der so isolierte Stoff krystallisiert gut, aus Alkohol läßt er sich in Nadeln von 1 *cm* Länge gewinnen, auch aus Essigester

---

[1] Monatshefte für Chemie, *44*, 261 (1923) und *46* (1925).

[2] Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 566.

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

und Aceton scheidet er sich in nadeligen Krystallen ab. In den genannten Lösungsmitteln wie auch in Äther und besonders in Petroläther ist er in der Kälte schwer löslich, hingegen sehr leicht löslich in Chloroform. Eine halbprozentige Lösung in Essigester erwies sich als optisch inaktiv; die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski fielen negativ aus.

Analyse:

3·988 *mg* Substanz gaben 12·365 *mg* CO_2, 4·29 *mg* H_2O, daher C = 84·56%, H = 12·04%.

4·299 *mg* Substanz gaben 13·290 *mg* CO_2, 4·57 *mg* H_2O, daher C = 84·31%, H = 11·90%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·456 *mg* Substanz gaben 3·969 *mg* Kampfer, Depression 10°, M = 459·6.

0·3735 *mg* Substanz gaben 4·925 *mg* Kampfer, Depression 7°, M = 433.

Diese Zahlen würden etwa der Formel $C_{30}H_{52}O$ (C = 84·54%, H = 12·15%, M = 428) entsprechen.

Daß die vorliegende Substanz wirklich einheitlich ist, geht unter anderem auch aus dem Umstande hervor, daß das aus den ersten Mutterlaugen gewonnene Produkt schließlich denselben Fp. und die gleiche Zusammensetzung aufwies wie die Kopffraktion.

Analyse:

3·937 *mg* Substanz gaben 12·15 *mg* CO_2, 4·23 *mg* H_2O, somit C = 84·17%, H = 12·02%.

3·595 *mg* Substanz gaben 11·12 *mg* CO_2, 3·89 *mg* H_2O, daher C = 84·36%, H = 12·11%.

Der Körper ist acetylierbar. Das in gebräuchlicher Weise gewonnene Acetylprodukt, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet lange, matte Nadeln vom Fp. 237°

Analyse:

3·133 *mg* Substanz gaben 9·325 *mg* CO_2, 3·197 *mg* H_2O, daher C = 81·18%, H = 11·44%.

4·096 *mg* Substanz gaben 12·192 *mg* CO_2, 4·140 *mg* H_2O, somit C = 81·14%, H = 11·24%.

Legt man die obige Formel $C_{30}H_{52}O$ zugrunde, so würde dem Acetylprodukt die Formel $C_{32}H_{54}O_2$ mit den Werten C = 81·63% und H = 11·56% zukommen; die gefundenen C-Werte sind aber um etwa ein halbes Prozent niedriger und würden besser auf eine etwas kleinere Formel stimmen.[1]

Der Stoff ist ungesättigter Natur; er addiert in Chloroformlösung Brom; das dabei entstehende Produkt, aus Petroläther umgefällt, bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver, das luft- und lichtempfindlich ist und bei etwa 202° schmilzt.

Gegen Oxydationsmittel ist der Körper auffallend resistent; so wird er z. B. von konzentrierter Salpetersäure nur langsam beim

[1] Vgl. Monatshefte für Chemie, *46* (1925).

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

Kochen angegriffen; hingegen wirkt festes Permanganat in Eisessiglösung ein und liefert Oxydationsprodukte von niedrigerem Schmelzpunkt, die jedoch nicht näher untersucht werden konnten.

Der vorliegende Stoff zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von Röglsperger[1] und Weiß[2] in den Erlenrinden gefundenen Alnulin; die Zusammensetzung ist die gleiche, Aussehen und Löslichkeit ganz ähnlich, der Schmelzpunkt der Acetylprodukte derselbe, auch das Fehlen optischer Aktivität ist gemeinsam. Hingegen zeigen die Schmelzpunkte der Stammkörper eine Differenz von 10° und der Mischschmelzpunkt liegt zwischen denen der Komponenten, besagt also nichts Deutliches. Die Frage nach der Identität der Stoffe muß somit vorläufig noch offen bleiben.

Die verschiedenen Mutterlaugen, die sich bei der Isolierung des obigen Körpers ergaben, wurden von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand zunächst mit kaltem Petroläther behandelt, wobei noch kleine Mengen des Körpers vom Fp. 251° ungelöst blieben. Die in Lösung gegangene Substanz nahm man nach dem Abdestillieren des Petroläthers in heißem Alkohol auf und ließ erkalten; es schied sich einerseits ein undeutlich krystallinischer Niederschlag, andrerseits eine in Blättchen krystallisierende Substanz ab; erwärmte man nun vorsichtig auf dem Wasserbade, so löste sich der wolkige Niederschlag auf, während man die Blättchen durch rasches Filtrieren isolieren konnte. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Prozedur resultierte ein Körper, der zunächst bei 128—130°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132° schmolz und sich als das weitverbreitete Hesse'sche Phytosterin erwies.

Der Körper gibt die Reaktionen nach Liebermann, Hesse-Salkowski, Mach und Hirschsohn, ist linksdrehend und liefert bei der Analyse die zu erwartenden Werte.

Analyse:

3·725 *mg* Substanz gaben 11·022 *mg* CO_2, 4·01 *mg* H_2O, somit C = 80·70%, H = 11·96%.

Ber. für $C_{26}H_{44}O + H_2O$: C = 80·00%, H = 11·79%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Phytosterin aus dem Huflattich *(Tussilago Farfara)* ergab keine Depression.

In den Mutterlaugen des Phytosterins fanden sich wachsartige Stoffe vor. Reichlicher sind diese in jenem Substanzgemisch vorhanden, das sich beim Ausschütteln des verseiften Rohfettes mit Äther an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten als eine in Wasser und Äther wenig lösliche, gallertige Masse abscheidet. Die letztere wird abfiltriert, zur Entfernung der Seifen gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und zunächst aus Aceton umkrystallisiert, wobei sich ein krystallisierender Stoff und eine Gallerte abscheiden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *44*, 261 (1923).

[2] *46* (1925).

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

Der erstere ist identich mit dem Körper vom Fp. 251°; die Gallerte wird in Petroläther gelöst und dadurch von dem in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen krystallisierenden Stoff getrennt. Nach Beseitigung des Petroläthers folgt eine Fraktionierung aus Alkohol, die aber infolge zu geringer Substanzmengen nicht bis zu Ende geführt werden konnte, sondern bei zwei Endfraktionen von den Fp. 71° und 82° abgebrochen werden mußte. Wahrscheinlich liegt ein schwer trennbares Gemisch eines Kohlenwasserstoffes mit Cerylalkohol vor. Der oben erwähnte verseifbare Anteil (B) wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt und das ausgeschiedene Substanzgemisch nach dem Trocknen mit Petroläther behandelt, um die Fettsäuren auszuziehen. Die Menge der letzteren war zu gering, um eine Trennung durchzuführen, in den festen Fettsäuren scheint eine Säure mit dem Fp. 75° zu überwiegen.

2 Der Ätherauszug, der eine grüne, pulverige Masse darstellt, wurde ebenfalls mit alkoholischer Lauge verseift. Als das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, ging in das letztere Lösungsmittel nur wenig Substanz über; hingegen schied sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gallertige Masse (C) ab, die durch Filtration von der wässerigen Seifenlösung (D) getrennt und hierauf mit warmem Wasser gut gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde der Stoff (C), der eine Kaliumverbindung darstellt, in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von etwas Mineralsäure zerlegt, wobei die kalifreie Verbindung ausfällt. Diese wird in Äther gelöst und durch Schütteln mit einprozentiger Lauge wieder in das Alkalisalz zurückverwandelt. Diese Prozedur wird wiederholt und schließlich der Körper durch Umlösen aus schwach salzsaurem Alkohol rein erhalten. Sein Krystallisationsvermögen ist gering, er neigt, namentlich in unreinem Zustand, sehr zur Gallertenbildung. Die Kaliumverbindung zeigt ähnliche Eigenschaften; sie bildet in reinem Zustand mikroskopische Nadeln; durch Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie gespalten. Der Körper selbst zersetzt sich bei etwa 280°, ist löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, unlöslich in Petroläther, gibt die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski und ist in halbprozentiger Lösung optisch inaktiv.

Analyse:

4·174 *mg* Substanz gaben 11·76 *mg* CO_2, 4·06 *mg* H_2O, somit C = 76·84%, H = 10·86%.

4·273 *mg* Substanz gaben 12·03 *mg* CO_2, 4·22 *mg* H_2O, somit C = 76·78%, H = 11·05%.

Molekulargewichtsbestimmung:

0·407 *mg* Substanz gaben 4·233 *mg* Kampfer, Depression 9·5°, M = 404·6.

0·3775 *mg* Substanz gaben 4·570 *mg* Kampfer, Depression 8°, M = 413.

Diesen Werten würde die Formel $C_{24}H_{40}O_3$ (C = 76·60%, H = 10·64%, M = 376) entsprechen.

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

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Analyse:

4·197 *mg* Substanz gaben 11·360 *mg* CO_2, 3·493 *mg* H_2O, somit C = 73·82%, H = 9·31%.

3·766 *mg* Substanz gaben 10·222 *mg* CO_2, 3·265 *mg* H_2O, daher C = 74·03%, H = 9·71%.

Die Zahlen stimmen nicht scharf. Für $C_{26}H_{42}O_4$ würde sich C = 74·66%, H = 10·02% berechnen.

Der Körper ist ungesättigter Natur. Brom wird leicht addiert Das Bromprodukt schmilzt bei 213° und wird an der Luft gelblich Die Oxydation des Stoffes in Eisessiglösung mit Permanganat lieferte ein Produkt von niedrigerem Schmelzpunkt als der des ursprünglichen Körpers.

Die Substanz zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der von Dora Ziffer aus der Platanenrinde isolierten Platanolsäure.[1] Die Zusammensetzung, die Löslichkeit und die sonstigen Eigenschaften der Körper selbst wie auch ihrer Derivate stimmen so miteinander überein, daß an der Identität wohl kaum gezweifelt werden kann.

Die Seifenlösung (D) ergab bei der Zersetzung eine nicht unerhebliche Menge von Harzsäuren, die sich zunächst in weißen Flocken abschieden, sich aber bald trotz der Anwendung des Vakuums und der Verdunkelung beim Trocknen braun färbten und bei der Fraktionierung nach Tschirch[2] keine Produkte ergaben, die eine weitere Verarbeitung gelohnt hätten.

3. Im Alkoholauszug fanden sich wie in den anderen bisher untersuchten Rinden hauptsächlich Phlobaphene, Gerbstoffe und Zucker vor, deren Trennung und Reinigung in der bereits mehrfach beschriebenen Weise erfolgte. Die Phlobaphene bilden getrocknet ein rotbraunes Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin lieferte. Die Gerbstoffe wurden als eine rotbraune, zähe, etwas hygroskopische Masse erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum in Wasser ziemlich schwer löslich war. Die Kalischmelze ergab ebenfalls Brenzkatechin.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und schwarzgrüne Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzbaryt: braune Niederschläge; Bromwasser, salpetrige Säure, Uranylacetat: gelbe bis gelbrote Fällungen; Brucin, Kochsalz-Gelatine, Formalin-Salzsäure: graugelbliche bis graubraune Niederschläge; Bleizucker: gelbe Fällung; Alkalien: rotgelbe Färbung.

Das Filtrat von den Bleiniederschlägen der Gerbstoffe wurde mit H_2S entbleit und mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd geklärt. Es enthielten nicht unbedeutende Mengen Invertzucker.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *46* (1925).

Archiv d. Pharm., 1902, 202.

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

Nachweis:

Reduktion der Fehling'schen Lösung, α-Naphtholreaktion, Osazon vom Fp. 204°. Eine Lösung, die pro 100 cm^3 9·810 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierte, zeigte im 2 dm-Rohr eine Drehung von — 5° Ventzke. Daraus folgt nach bekannter Rechnung, wenn x die Glukose, y die Fruktose in 100 cm^3 bedeutet: $1 \cdot 8564\,x + 1 \cdot 7185\,y = 9 \cdot 81$ und $x : 0 \cdot 3268 - y\ 0 \cdot 1838 = -5$, somit $x = 2 \cdot 916\,g$ und $y = 2 \cdot 558\,g$.

4. Im Wasserauszug fanden sich pektinartige Polysaccharide, die bei der Hydrolyse Galaktose (nachgewiesen durch Oxydation zu Schleimsäure) und Pentosen (Furolreaktionen) lieferten.

5. Mit verdünnter Salzsäure läßt sich schließlich Oxalsäure extrahieren, die in der Rinde in Form des Kalksalzes enthalten ist

Quantitative Bestimmungen:

1. 12·9804 g Trockensubstanz ergaben 0·4790 g in Petroläther, 0·5432 g in Äther und 2·832 g in 96prozentigem Alkohol lösliche Stoffe. 2. 14·4397 g wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung ergaben 0·3675 g Trockenrückstand und 0·0217 g Extraktasche; 200 cm^3 derselben Lösung ergaben 0·1428 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 50 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 1·37 cm^3 0·1 norm. Lauge (Faktor 1·120); 90 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm^3 gebracht und in dem entbleiten Filtrate der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt, wobei 0·03025 g Cu = 0·0161 g Glukose gefunden wurden; 100 cm^3 derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten nach den nötigen Korrekturen 0·1802 g Rückstand, somit 0·1873 g Gerbstoffe. 3. 3·0410 g Trockensubstanz gaben 0·9521 g Rohfaser. 4. 1·2413 g Trockensubstanz hinterließen 0·0768 g Asche. 5. 1·2489 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 8·05 cm^3 0·5 norm. Schwefelsäure.

In 100 Teilen:

Petrolätherextrakt	3·69	Reduzier. Zucker	1·23
Ätherextrakt	4·19	Polysaccharide	4·94
Alkoholextrakt	21·81	Freie Säure (als KOH)	1·19
In Wasser lösl. Stoffe	25·48	Gesamtstickstoff	1·80
Extraktasche	1·50	Rohfaser	31·30
Gerbstoffe	12·97	Gesamtasche	6·18

9. Linde.

(Tilia platyphyllos Scop.)

Bearbeitet von Guido Pelikant.

Die Rinde unserer heimischen Lindenarten ist schon öfter Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, über welche noch unten zu sprechen sein wird. Das von uns verarbeitete Material war in dankenswerter Weise von der Wiener städtischen Gartenbaudirektion kostenlos beigestellt worden; es entstammte von jüngeren Ästen und wog lufttrocken 5 kg.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine grüne, fettige Masse, deren Säurezahl 18·7, Verseifungszahl 105 und Jodzahl 106 beträgt. Man verseifte mit alkoholischer Lauge, nahm den Rückstand

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

mit Wasser auf und schüttelte mit Äther aus, um die unverseifbaren Stoffe (M) von den Seifen (N) zu trennen.

Der Anteil (M) wurde wie gewöhnlich zunächst einige Male aus Essigester umgelöst, um die rotgelben amorphen Begleitstoffe abzutrennen, was unschwer gelang. Nun folgte eine systematische Fraktionierung mit Essigester. Dabei reicherte sich in den Kopffraktionen (*a*) ein niedrig schmelzender Stoff an (Fp. 75 bis 80°), während die Endfraktionen (*b*) hohe Schmelzlinien (200 bis 220°) aufwiesen.

Die Partien (*a*) krystallisierte man solange aus verschiedenen Lösungsmitteln (Petroläther, Essigester) um, bis der konstante Fp. 79° erreicht war.

Der Körper zeigt nur geringes Krystallisationsvermögen, namentlich aus Alkohol und Holzgeist fällt er gallertig aus; er ist optisch inaktiv und gibt keine Phytosterin- oder Harzreaktionen. Die Analyse zeigte, daß es sich um Cerylalkohol handelt.

Analyse:

3·720 *mg* Substanz gaben 11·19 *mg* CO_2, 4·68 *mg* H_2O, somit C = 82·04%, H = 14·08%.

4·185 *mg* Substanz gaben 12·59 *mg* CO_2, 5·19 *mg* H_2O, daher C = 82·05% H = 13·88%.

Ber. für $C_{27}H_{56}O$: C = 81·82%, H = 14·15%.

In den Mutterlaugen fanden sich ebenfalls ganz überwiegend Cerylalkohol vor, daneben aber in kleinerer Menge ein anderer Stoff, der aus Alkohol in deutlichen Blättchen krystallisierte. Die Abtrennung dieses Körpers ist nicht leicht; am besten verfährt man so, daß man das Substanzgemisch in der Kälte mit kleinen Mengen von Petroläther oder Essigester behandelt und rasch abdekantiert, wobei hauptsächlich der Cerylalkohol ungelöst bleibt. Durch Wiederholung des Verfahrens wurde der gut krystallisierende Anteil reiner erhalten und schmolz in diesem Zustand bei 127°; das von Klobb[1] aus der Lindenrinde erhaltene Phytosterin schmolz ebenfalls bei 126°; diese Produkte sind aber noch nicht rein, denn es gelang durch weiteres Umkrystallisieren den Schmelzpunkt bis auf 132° zu erhöhen. Materialmangel hinderte die völlige Reindarstellung. Die Analyse zeigte, daß das Produkt noch immer Cerylalkohol enthielt.

Analyse:

1·401 *mg* Substanz gaben 4·23 *mg* CO_2 und 1·60 *mg* H_2O, somit C = 82·34%, H = 12·78%, während sich für $C_{26}H_{44}O$ die Werte C = 83·87% und H = 11·82% berechnen. Allerdings mußte die Analyse mit einer ungewöhnlich kleinen Substanzmenge ausgeführt werden, so daß die Differenzen vielleicht auf diesen Umstand zurückzuführen sind.

Trotzdem ist nicht zu bezweifeln, daß hier das weitverbreitete Phytosterin mit dem Fp. 135° vorliegt, da die Krystallisationsart,

[1] Chem. Zentralbl., 1912, I, 81.

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

die Farbenreaktionen und die Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen.

Die oben erwähnten Fraktionen (*b*) boten ebenfalls der weiteren Verarbeitung erhebliche Schwierigkeiten. Nach mannigfachen Versuchen erwies es sich am günstigsten, die Substanz in kleinen Partien in viel Petroläther, worin sie sehr schwer löslich ist, bei Kochhitze zu lösen und die Lösung bei Zimmertemperatur und vollständiger Ruhe der Krystallisation zu überlassen, welche nach einigen Tagen eintritt. Es scheidet sich ein Stoff in einzelnen, langen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Petroläther den Fp. 275° zeigten; dieser Fp. änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr. Der erhaltene Stoff ist in Alkohol und Essigester leicht, in Äther, Chloroform und Eisessig mäßig, in Petroläther schwer löslich. Er gibt eine starke Liebermann'sche Reaktion.

Analyse:

4·188 *mg* Substanz gaben 12·93 *mg* CO_2, 4·44 *mg* H_2O, somit C = 84·20%, H = 11·86%.

3·467 *mg* Substanz gaben 10·74 *mg* CO_2, 3·77 *mg* H_2O, somit C = 84·48%, H = 12·17%.

Molekulargewicht:

0·366 *mg* Substanz gaben 3·132 *mg* Kampfer, Depression 12°, M = 390.

Diese Werte nähern sich sehr denen der Formel $C_{28}H_{48}O$ (C = 84%, H = 12%, M = 400).

Der Stoff ist acetylierbar; das gut krystallisierende Acetylprodukt schmilzt bei 261° Materialmangel verhinderte weitere Untersuchungen. In den Mutterlaugen fand sich wieder Cerylalkohol, der zweifellos den Hauptbestandteil der unverseifbaren Stoffe bildet und die Isolierung der Begleitkörper ungemein erschwert.

Die oben genannte Seifenlösung (N) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; das ausgeschiedene Gemisch von Fett- und Harzsäuren, das eine grünliche, halbfeste Masse darstellt, wurde im Vakuum getrocknet und hierauf, um die Fettsäuren abzutrennen, mit kaltem Petroläther behandelt. Die Petrolätherlösung lieferte nach dem Abdestillieren eine verhältnismäßig große Menge überwiegend flüssiger Fettsäuren. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Angabe A. Fischers,[1] wonach die Linde zu den sogenannten »Fettbäumen« gehört, bei welchen während der Winterruhe in der Rinde Fett auftritt, während die Stärke mehr oder weniger vollständig verschwindet; die Fettbäume sind in der Regel weichholzig, im Gegensatz zu den oft hartholzigen »Stärkebäumen« wie *Quercus*, *Corylus* u. a. Die Fettsäuren wurden zunächst nach der Varrentrapp'schen Bleimethode in flüssige und feste getrennt. Wie bereits erwähnt, überwiegen die ersteren. Die flüssigen Säuren

[1] Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 2. Aufl., I., 750.

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

unterwarf man der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Bauer-Hazura. Unter den Oxydationsprodukten ließen sich Dioxystearinsäuren nicht mit Sicherheit nachweisen. Dagegen gelang es leicht, Sativinsäure zu isolieren, die nach öfterem Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser rein mit dem Fp. 173° in Nadeln erhalten werden konnte.

Analyse:

3·766 *mg* Substanz gaben 8·66 *mg* CO_2, 3·54 *mg* H_2O, somit C = 62·71%, H = 10·52%.

4·042 *mg* Substanz gaben 9·26 *mg* CO_2 und 3·76 *mg* H_2O, daher C = 62·47%, H = 10·78%.

Ber. für $C_{18}H_{36}O_6$ C = 62·07%, H = 10·34%.

Aus den Mutterlaugen der Sativinsäure ließ sich ein Produkt gewinnen, das nicht ganz scharf bei 130 bis 133° schmolz, bei der Analyse aber nahezu dieselben Werte ergab wie die Sativinsäure. Wahrscheinlich lag ein Gemisch der letzteren mit relativ geringen Mengen Azelainsäure vor.

Analyse:

3·608 *mg* Substanz gaben 8·21 *mg* CO_2, 3·31 *mg* H_2O, daher C = 62·06%, H = 10·27%.

4·153 *mg* Substanz gaben 3·84 *mg* H_2O, 9·46 *mg* CO_2, daher C = 62·12%, H = 10·35%.

Linusinsäuren ließen sich nicht auffinden; die flüssigen Fettsäuren bestehen somit ganz überwiegend aus Linolsäure. Die festen Fettsäuren konnten ihrer geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden, doch dürfte, nach den Schmelzpunkten der Endfraktionen zu urteilen, ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure vorliegen.

2. Der Ätherauszug, eine braungrüne, feste Masse, mußte zum Zwecke der Aufarbeitung ebenfalls mit alkoholischem Kali verseift werden; das Reaktionsprodukt, mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, ergab drei Schichten, eine wässerige Seifenlösung (P), einen gallertigen Niederschlag (Q) und eine Ätherlösung (R). Die letztere ließ sich am leichtesten aufarbeiten; durch öfteres Umkrystallysieren aus Essigester konnte man einen Stoff vom Fp. 79° rein gewinnen, der sich als Cerylalkohol erwies; daneben waren noch sehr geringe Mengen jenes Stoffes bemerkbar, der als Kaliverbindung den Hauptbestandteil der Partie (Q) bildet und infolge von Hydrolyse in den Äther gelangt war. Die Partie (Q) bot der Reinigung ziemliche Schwierigkeiten. Zunächst wurde wie im analogen Falle bei *Cornus* verfahren: die Substanz abfiltriert, zur Beseitigung der Seifen gut mit warmem Wasser gewaschen und zur Zerlegung der Kaliverbindung in schwach salzsaurem, heißem Alkohol gelöst; den sich ausscheidenden Niederschlag löste man in Äther und schüttelte diesen mit einprozentiger Kalilauge

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

aus, wobei sich die Kaliverbindung wieder unlöslich abscheidet; diese Prozedur wiederholte man; hierauf kochte man den Stoff mit reichlichen Mengen Petroläther aus, worin er nahezu unlöslich ist, während merkliche Mengen des schwer abzutrennenden und die Krystallisation hindernden Cerylalkohols in Lösung gebracht werden. Nunmehr scheidet sich der Körper nach dem Auflösen in schwach saurem Alkohol beim Erkalten nicht mehr gallertig, sondern in feinen Krystallnadeln aus, die nach einigen Krystallisationen aus Alkohol rein sind. Die Substanz verfärbt sich im Kapillarrohr bei 278° und schmilzt unter Zersetzung bei 285°; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Essigester, nahezu unlöslich in Petroläther. Sie gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion (Rotfärbung) und ist optisch aktiv.

0·726 *g* in 100 *cm*³ Chloroform drehten im 1 *dm*-Rohr 2·5° Ventzke (= 0·867 Kreisgrade) nach rechts, somit $[\alpha] = + 119 \cdot 4°$

Analyse:

3·664 *mg* Substanz gaben 10·18 *mg* CO_2, 3·53 *mg* H_2O, somit C = 75·80%, H = 10·78%.

3·346 *mg* Substanz gaben 9·265 *mg* CO_2, 3·20 *mg* H_2O, daher C = 75·54%, H = 10·70%.

Molekulargewicht:

0·758 *mg* Substanz gaben 3·925 *mg* Kampfer, Depression 24°, M = 322.
0·606 *mg* » 4·364 *mg* » 16°, M = 347.

Diesen Werten würde die Formel $C_{22}H_{38}O_3$ (C = 75·43%, H = 10·86%, M = 350) entsprechen.

Die reine Kaliverbindung krystallisiert ebenfalls in Nadeln. Der Körper selbst scheint acetylierbar zu sein, doch gab das bei etwa 267° schmelzende und gut krystallisierende Derivat nicht die zu erwartenden Resultate bei der Analyse. Eine Wiederholung der Reaktion war leider wegen Substanzmangels nicht ausführbar. Der Stoff ist ungesättigter Natur. Ein Versuch, ihn mit Alkohol und Natrium zu reduzieren, ergab ein Produkt, das bei 276° schmolz, bei der Analyse jedoch nicht die für die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ berechneten Werte, sondern nahezu die gleichen Werte wie die Stammsubstanz lieferte, so daß es fraglich erscheint, ob die Substanz auf diesem Wege hydrierbar ist.

3·525 *mg* Substanz gaben 9·845 *mg* CO_2, 3·43 *mg* H_2O, daher C = 76·16%, H = 10·90%.

Oxydationsmittel (rauchende Salpetersäure, Permanganat in Eisessiglösung) greifen nur langsam an und führen zu harzigen Produkten.

Die Seifenlösung (R) ergab beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine ziemlich reichliche Fällung von Harzsäuren neben etwas Phlobaphenen. Der Niederschlag wurde filtriert, gut gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung unterwarf man dem Tschirch'schen Ausschüttelungs-

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

verfahren mit einprozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und Natronlösung; die erhaltenen Fraktionen, welche alle starke Harzreaktionen gaben, waren amorph und färbten sich rasch dunkel, so daß von ihrer weiteren Verarbeitung Abstand genommen werden mußte.

In der sauren Unterlauge der Harzsäureabscheidung war ein deutlicher Vanillingeruch bemerkbar. Man schüttelte daher gründlich mit Äther aus, entzog der Ätherlösung das Vanillin mittels konzentrierter wässeriger Bisulfitlösung, zerlegte diese sodann mit Salzsäure und schüttelte neuerlich mit Äther aus. Es wurde eine kleine Menge eines weißen, krystallinischen Körpers erhalten, der zwischen 78 und 80° schmolz, mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, mit Bleiessig einen gelblich-weißen Niederschlag gab und starken Vanillegeruch zeigte. Zur Analyse reichte die gewonnene Menge nicht aus. Immerhin erscheint die Angabe von Bräutigam[1] dadurch bestätigt.

3. Der Alkoholauszug ergab keine charakteristischen Stoffe. Die Phlobaphene, in bekannter Weise gereinigt, bilden ein hellbraunes Pulver, die Gerbstoffe, nach der Rochleder'schen Methode durch die Bleisalze isoliert, sind eine braune amorphe Masse, die in der Kalischmelze Brenzketechin abspaltet.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: Grünfärbung, beim Kochen Fällung; Kupfersulfat: schwarzgrüner Niederschlag; Kupferacetat, Ammonmolybdat, Kaliumbichromat: braune Fällungen; Kalkwasser, Ätzbaryt, Bromwasser, Natriumnitrit und Salzsäure: gelbbraune Niederschläge; Kochsalzgelatine: weißliche Fällung; Brucin: grauer Niederschlag.

Im Filtrat von den Bleifällungen der Gerbstoffe fand sich Invertzucker.

Nachweis:

Darstellung des Glukosephenylosazons vom Fp. 204°. Reaktion nach Molisch positiv. Eine Lösung, die pro 100 cm^3 4·985 *g* Cu reduzierte, drehte im 2 *dcm*-Rohr 5·2° nach links. Daraus ergibt sich pro 100 cm^3 für Glukose 1·184 *g* und für Fruktose 1·621 *g*.

4. Im Wasserauszug fanden sich Polysaccharide, deren Hydrolyse nur wenig positive Resultate ergab; mit Sicherheit konnten nur Pentosen nachgewiesen werden, während es nicht glückte, Galaktose, Mannose oder Fruktose aufzufinden.

5. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Rindenpulver wurde noch mit heißer, sehr verdünnter Ätznatronlösung ausgekocht. In diesem Extrakt konnten nach dem Fleischer'schen Verfahren neben Schwefel- und Phosphorsäure noch Oxalsäure und Weinsäure (allerdings nur qualitativ) nachgewiesen werden.

---

[1] Arch. d. Pharmazie, 1900, *238*, 555.

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

Quantitative Bestimmungen:

1. 12·526 *g* Trockensubstanz lieferten 0·4818 *g* in Petroläther, 0·2873 *g* in Äther und 1·5374 *g* in 95prozentigem Alkohol lösliche Stoffe. 2. 16·940 *g* Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 *cm*³ gebracht; 100 *cm*³ dieser Lösung gaben 0·3061 *g* Gesamtrückstand und 0·0102 Extraktasche; 300 *cm*³ derselben Lösung gaben 0·0612 *g* Polysaccharide (nach Abzug der Asche; 100 *cm*³ derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 *cm*³ gebracht, 40 *cm*³ des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0215 *g* Cu; 100 *cm*³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation (Indikator: Phenolphtalein) 1·2 *cm*³ Lauge (1 *cm*³ = 0·02061 *g* KOH); 100 *cm*³ derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, hinterließen unter Berücksichtigung der Korrekturen 0·1826 *g* Rückstand, somit 0·1235 *g* Gerbstoffe. 3). 1·1458 *g* Trockensubstanz hinterließen 0·0219 *g* Asche. 4. 4·1275 *g* Trockensubstanz lieferten 2·0349 *g* Rohfaser. 5. 2·3002 *g* Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 6·2 *cm*³ H_2SO_4 (1 *cm*³ = 0·005734 *g* N).

Somit in 100 Teilen:

Petrolätherextrakt . .	3·85	Reduzier. Zucker	1·90
Ätherextrakt	2·29	Polysaccharide	1·20
Alkoholextrakt	. . 12·27	Freie Säure (als KOH) . . .	1·46
In Wasser lösl. Stoffe	18·07	Gesamtstickstoff	1·54
Extraktasche .	0·60	Rohfaser	. . 49·29
Gerbstoffe	7·29	Gesamtasche	1·91

Schließlich wäre noch zu bemerken, daß der von Bräutigam[1] isolierte, als Tiliadin bezeichnete Stoff der Lindenrinde von uns nicht aufgefunden werden konnte. Dem Tiliadin kommt der Fp. 228 bis 229° und die Formel $C_{21}H_{32}O_2$ zu, es ist nicht acetylierbar und gibt keine Phytosterinreaktionen. Ohne etwas Bestimmtes behaupten zu wollen, möchten wir doch auf die Möglichkeit hinweisen, daß das Tiliadin vielleicht ein Gemisch einiger der oben beschriebenen, aus dem Petroläther- und Ätherauszug gewonnenen Körper darstellt.

10. Weißbuche.

(Carpinus Betulus L.)

Bearbeitet von Klara Breyer.

Die zur Untersuchung verwendete Rinde war im Wienerwald zurzeit des Vorfrühlings gesammelt worden, und zwar gelangte nur Rinde von jungen, frischen Ästen zur Verarbeitung. Die Menge des lufttrockenen Materials betrug 6 *kg*.

1. Der Petrolätherauszug, eine dunkelgrün gefärbte Masse darstellend, zeigte folgende Kennzahlen: Säurezahl 28·8, Verseifungszahl 117 4 und Jodzahl 83·5 (nach Hübl). Man verseifte wie in früheren Fällen mit 6prozentiger, alkoholischer Lauge und trennte durch Ausschütteln mit Äther die unverseifbaren Stoffe (S) von den verseiften (T).

Die anfangs gelbrot gefärbte, krystallinische Partie (S) ließ sich durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigester von den

[1] Arch. d. Pharmazie, 1900, *238*,

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

färbenden Anteilen befreien und bildete eine weiße, pulverige Substanz mit langer Schmelzlinie (85 bis 205°). Zur Trennung dieses Gemenges löste man zunächst in siedendem Alkohol und ließ erkalten, wobei ein feinflockiger Niederschlag ausfällt. Sobald die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt ist, filtriert man im Warmwassertrichter den Niederschlag (I) ab, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petroläther ausgekocht; dabei geht ein Teil in Lösung (II), der andere ungelöst gebliebene Anteil (III) wird im Heißwassertrichter abfiltriert. Durch dieses Verfahren wird eine grobe Trennung der drei vorhandenen Stoffe erzielt. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man den Anteil (I) wiederholt aus Petroläther, Trichloräthylen und Essigester um, bis der konstante Fp. 79° erreicht ist. Aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel krystallisiert der Körper in glänzenden Blättchen, die keine Phytosterin- oder Harzreaktion geben. Der Analyse zufolge liegt Cerylalkohol vor.

Analyse:

4·599 *mg* Substanz gaben 13·822 *mg* CO_2, 5·930 *mg* H_2O, also C = 81·97%, H = 14·43%.

4·914 *mg* Substanz gaben 14·674 *mg* CO_2, 6·193 *mg* H_2O, also C = 81·44%, H = 14·10%.

Ber. für $C_{27}H_{56}O$: C = 81·82%, H = 14·15%;
$C_{26}H_{54}O$: C = 81·67%, H = 14·14%.

Der Anteil (II) wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mehrfach mit kleinen Mengen kalten Petroläthers behandelt, wobei der Cerylalkohol ungelöst bleibt, während das Phytosterin leicht löslich ist. Auch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol ist der Reinigung förderlich, da beim Erkalten sich Reste des Cerylalkohols in feinen Flocken abscheiden und durch rasches Filtrieren beseitigt werden können. Schließlich erhält man das Phytosterin rein (Fp. 134 bis 135°). Aus Alkohol fällt es in Blättchen, aus Essigester in flachen Nadeln aus, diese Krystallisationen enthalten Krystallwasser, aus Chloroform, Petroläther und trockenem Äther krystallisieren wasserfreie Nadeln.

Analyse:

Krystallwasserhaltige Substanz, 3·140 *mg* Substanz gaben 9·160 *mg* CO_2, 3·310 *mg* H_2O, daher C = 79·56%, H = 11·80%.

Wasserfreie Substanz, 3·173 *mg* Substanz gaben 9·69 *mg* CO_2, 3·42 *mg* H_2O, daher C = 83·29%, H = 12·06%.

Ber. für $C_{26}H_{44}O + H_2O$: C = 80·00%, H = 11·80%;
$C_{26}H_{44}O$: C = 83·87%, H = 11·82%.

Der Stoff gibt alle Phytosterinreaktionen. Das Acetylprodukt bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Fp. 117°

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

Analyse:

3·819 *mg* Substanz gaben 11·47 *mg* CO_2, 3·99 *mg* H_2O, daher C = 81·91%, H = 11·69%.

2·401 *mg* Substanz gaben 7·20 *mg* CO_2, 2·401 *mg* H_2O, somit C = 81·78%, H = 11·65%.

Ber. für $C_{26}H_{43}O.C_2H_3O$: C = 81·15%, H = 11·11%.

Die Zahlen stimmen nicht genau, wahrscheinlich war das Acetylprodukt noch nicht ganz rein.

Die Partie (III) enthielt den am höchsten schmelzenden Anteil des Stoffgemisches. Die Reindarstellung dieses Körpers bot infolge der Leichtlöslichkeit in den meisten gewöhnlich gebrauchten Solventien erhebliche Schwierigkeiten. Am besten verfährt man so, daß man das Produkt in viel Petroläther suspendiert (einige Zehntelgramme in einem halben Liter) und in die kochende Flüssigkeit tropfenweise Alkohol einfließen läßt, bis Lösung eintritt; ein Überschuß von Alkohol ist zu meiden, da die Krystallisation dadurch erschwert wird. Nach 4 bis 6 Tagen scheidet sich die Substanz in langen, öfters gebüschelten Nadeln aus. Diese Prozedur muß so oft wiederholt werden, bis das Produkt aus reinem Alkohol krystallisiert, denselben Fp. 249 bis 250° zeigt wie das aus dem Petroläther-Alkoholgemisch gewonnene. Da die völlige Abtrennung des Cerylalkohols recht schwierig ist, waren in unserem Falle etwa 50 Krystallisationen nötig (einschließlich der Aufarbeitung der Mutterlaugen).

Der nach Möglichkeit gereinigte Körper wurde analysiert.

Analyse:

3·440 *mg* Substanz gaben 9·660 *mg* CO_2, 3·620 *mg* H_2O, daher C = 76·59%, H = 11·78%.

3·423 *mg* Substanz gaben 9·583 *mg* CO_2, 3·465 *mg* H_2O, daher C = 76·35%, H = 11·33%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·572 *mg* Substanz, 2·538 *mg* Kampfer, Depression 28°, M = 322.

0·775 *mg* Substanz, 3·587 *mg* Kampfer, Depression 27°, M = 320.

Diesen Werten kämen die Formeln $C_{18}H_{34}O_2$ oder $C_{17}H_{32}O_2$ nahe, ohne indes scharfe Übereinstimmung zu zeigen.

Die Substanz ist, wie bereits erwähnt, in Äther, Aceton, Essigester und Chloroform sehr leicht, auch in heißem Alkohol gut und nur in Petroläther äußerst schwer löslich. Aus den meisten dieser Lösungsmittel krystallisiert sie in Nadeln, am besten aus Alkohol, aus Chloroform fällt sie pulverig.

Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle wurden krystallographisch untersucht. Herr Dr. C. Hlawatsch teilt darüber folgendes mit: »Längliche, farblose Blättchen, teils sechseckig, teils mit einseitiger, schiefer Abstutzung, Doppelbrechung mittelstark; durch die Blättchenebene erblickt man im konvergenten Lichte eine spitze Bisektrix γ, Achsenebene und α liegen senkrecht zur Längsrichtung, die Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes. Auf der Tafelfläche erblickt

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

man Ätz- oder Wachstumsfiguren, die antimetrisch gestaltet sind. Im Falle rhombischer Symmetrie müßten daher die Krystalle der bisphenoidischen Klasse angehören, sonst der sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems. Bei Annahme des rhombischen Systems führten die Messungen auf einen Prismenwinkel von $(110):(\bar{1}10) = 44°$ und einen Domenwinkel von $(011):(0\bar{1}1)$ von 58° 16′, daneben ist noch eine Pyramide (111) mit einer Poldistanz von 31°, daraus berechnet sich ein Achsenverhältnis von 2·475:1:0·57 oder in üblicher Aufstellung mit größerer *a*-Achse 0·404 1:0·23. Das Doma wird dann natürlich zu (101), der obige Prismenwinkel ist dann $(110):(1\bar{1}0)$. Die Winkel φ für das Prisma schwanken zwischen 20° 11′ und 23° 45′, ohne daß eine gewisse Verteilung der Abweichung vom Mittelwert mit Sicherheit auf monokline Symmetrie schließen ließe. Bei monokliner Auffassung gilt natürlich nur das zuerst angegebene Achsenverhältnis.«

Der Körper ist optisch aktiv.

1·60 *g* in 100 cm^3 Chloroform drehen im 1 *dm* Rohr 3·5° Ventzke (= 1·2138 Kreisgrade) nach rechts, daher $[\alpha] = +75·8°$.

Die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski sind schwach. Der Körper scheint acetylierbar zu sein, das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in derben, durchsichtigen Nadeln vom Fp. 217°; die Analyse ergab jedoch keine befriedigenden Werte (wahrscheinlich infolge unvollständiger Acetylierung). Der Stoff ist ungesättigt und addiert Brom in Chloroformlösung; das Bromprodukt ist undeutlich krystallinisch und schmilzt bei 117° Versuche mittels Dimethylsulfat und Diazomethan zu methylieren verliefen ergebnislos, was mit Rücksicht auf die Acetylierbarkeit auffallend ist. Hingegen zeigte sich, daß der Körper selbst Methoxyl enthält.

5·185 *mg* Substanz lieferten 2·085 *mg* AgJ, daher $CH_3O = 5·32\%$.
2·571 *mg* 0·912 *mg* AgJ, $CH_3O = 4·70\%$.

Im Mittel wurde somit 5·01 Methoxyl gefunden, also nur halb so viel als mindestens vorhanden sein müßte, wenn die obigen Formeln $C_{17}H_{32}O_2$ oder $C_{18}H_{34}O_2$ zu Recht bestünden, die erstere wörde 11·56%, die letztere 10·47% Methoxyl erfordern. Der Methoxylzahl würde somit ein doppelt so großes Molekulargewicht entsprechen. Nun liegt aber kein Grund vor, die wiederholt und sorgfältig bestimmten Molekulargewichtswerte zu bezweifeln, es sei denn, daß die Rast'sche Methode im vorliegenden Falle versagt, was bisweilen vorkommt. Diese Umstimmigkeiten aufzuklären fehlte es an Material.

Versuche, den Körper mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung zu reduzieren, verliefen negativ, die Substanz wurde unverändert zurückgewonnen. Hingegen wirken starke Oxydationsmittel, z. B. gepulvertes Kaliumpermanganat in Eisessiglösung ein. Im letzteren Falle scheinen mehrere Oxydationsprodukte zu entstehen, eines derselben ließ sich durch Fraktionierung aus Alkohol anscheinend in leidlich reinem Zustand gewinnen. Es schmolz bei

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

234 bis 236°, war nicht saurer Natur; die Analyse ergab Werte, die erkennen lassen, daß die Oxydation keine tiefgreifende war.

Analyse:

3·440 *mg* Substanz gaben 9·120 *mg* CO_2, 3·15 *mg* H_2O, somit C = 72·30%, H = 10·25%.

Aus dem ganzen Verhalten des Stoffes geht hervor, daß er chemischen Reaktionen ziemlich schwer zugänglich ist. Es muß noch erwähnt werden, daß er dem von Ch. Feinberg aus der Haselrinde isolierten und als Coryliresinol[1] bezeichneten Körper sehr ähnlich und vielleicht mit ihm identisch ist, was mit Rücksicht auf die systematische Verwandtschaft von Hasel und Weißbuche ganz gut möglich wäre. Auch Weiß[2] fand einen sehr ähnlichen Körper in der Schwarzerlenrinde und es erscheint somit nicht unwahrscheinlich, daß es sich hier um ein weiter verbreitetes chemisches Individuum handelt.

Die rotgelben Mutterlaugen von der anfänglichen Reinigung des unverseifbaren Anteils (S) unterwarf man einer ähnlichen Prozedur, wie sie seinerzeit Weiß (l. c.) bei der Schwarzerle angewandt hatte, und konnte dadurch noch erhebliche Mengen des oben beschriebenen Phytosterins gewinnen.

Die oben erwähnten Seifen (T) wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Masse abfiltriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet und sodann mit kaltem Petroläther ausgezogen, um die Fettsäuren von den Harzsäuren und Phlobaphenen zu trennen. Die Fettsäuren waren überwiegend (zu etwa 80%) flüssig; ihre relativ große Menge war auffallend, da die Buchen nach Fischer[3] zu den »Stärkebäumen« gehören. Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren erfolgte nach dem Verfahren von Kreis.[4] Die Fraktionierung der festen Fettsäuren ergab eine Endfraktion mit dem Fp. 61° (wahrscheinlich Palmitinsäure) und eine Kopffraktion mit dem Fp. 72°, wahrscheinlich Stearinsäure, die noch kleine Mengen einer höher molekularen Fettsäure enthielt und daher einen etwas überhöhten Schmelzpunkt zeigte. Damit stimmte der etwas erniedrigte Neutralisationswert überein.

13·226 *mg* Substanz verbrauchten 0·295 *cm*³ 0·1 norm. Kalilauge (Faktor 1·540), daher N = 192·7.

11·050 *mg* Substanz verbrauchten 0·245 *cm*³ der gleichen Lauge, daher N = 191·6.

Ber. für Stearinsäure: 197.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *44*, 261 (1923).

[2] *46* (1925).

[3] Czapek, Biochemie, I, 750.

[4] Chem. Zeitg., 1895, 451.

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

Die flüssigen Fettsäuren unterwarf man der Oxydation nach Hazura mit Permanganat. Aus dem in Äther leichter löslichen Anteil konnte man durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol eine in anscheinend rhombischen Täfelchen krystallisierende, bei 130° schmelzende Säure, Dioxystearinsäure, gewinnen.

Analyse:

1·964 *mg* Substanz gaben 4·890 *mg* CO_2, 1·94 *mg* H_2O, daher C = 67·91%, H = 11·06%.

Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: C = 68·35%, H = 11·39%.

Der in Äther schwer lösliche Anteil der Oxysäuren lieferte nach der Krystallisation aus Wasser, Eisessig und Alkohol Sativinsäure, die in weichen, seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln vom Fp. 173° erhalten wurde.

Analyse:

2·635 *mg* Substanz gaben 5·960 *mg* CO_2, 2·53 *mg* H_2O, somit C = 61·69%, H = 10·75%.

0·1168 *g* Substanz gaben 0·2649 *g* CO_2 und 0·1115 *g* H_2O, daher C = 61·85%, H = 10·67%.

Ber. $C_{18}H_{36}O_6$: C = 62·07%, H = 10·34%.

Linusinsäuren wurden nicht gefunden. Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 133, woraus folgt, daß Ölsäure und Linolsäure in nahezu gleicher Menge vorhanden waren.

Das saure Filtrat von der Abscheidung der rohen Fettsäuren ergab bei der Prüfung auf Phosphorsäure und Glyzerin positive Resultate, während sich Cholin nicht nachweisen ließ.

2. Der Ätherauszug, eine grüne, pulverige Masse bildend, wurde so wie der Petrolätherextrakt mit normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Beim Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Äther ging ein Teil der Stoffe in die Ätherlösung (U) über, während ein anderer Teil (V) in der wässerigen Flüssigkeit (W) suspendiert blieb. Der Anteil (U) ließ sich bald als ein Gemenge von Cerylalkohol und dem Körper vom Fp. 250° erkennen; der letztere war in relativ reichlicher Menge vorhanden; beide Stoffe wurden gereinigt und mit den betreffenden Anteilen des Petrolätherextraktes vereinigt. Den Teil (V) unterwarf man einem ähnlichen Reinigungsverfahren, wie es bei dem analogen Stoff der Lindenrinde beschrieben wurde, d. h. man filtrierte ab, wusch den Niederschlag gut mit warmem Wasser aus und löste in salzsaurem Alkohol; das ausgeschiedene gallertige Produkt wurde in Äther gelöst und durch Schütteln mit einprozentiger Kalilauge wieder in die schwerlösliche Kaliverbindung übergeführt; dieser Prozeß wurde einige Male wiederholt und hierauf der Körper mehrfach mit Petroläther gründlich ausgekocht, um ihn von den hartnäckig anhaftenden Resten des Cerylalkohols zu befreien.

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

Alsdann beseitigte man durch Auskochen mit Wasser das Chlorkalium, das infolge der Zerlegung des Kalisalzes mittels Salzsäure entstanden war, und löste aus Alkohol um. Nun schied sich der Körper unter günstigen Umständen krystallisiert aus. Es zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie bei der von D. Ziffer beschriebenen Platanolsäure.[1] Der Stoff ist löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und Alkohol und hat die Neigung als durchsichtige am Boden des Gefäßes haftende Gallerte sich auszuscheiden. Mitunter tritt unerwartet, unter nicht feststellbaren Bedingungen, Krystallisation ein, doch liefern die Lösungen des krystallisierten Stoffes häufig wieder amorphe Ausscheidungen. Auch Umlösen aus mineralsaurem Alkohol führte nicht mit Sicherheit (wie bei der Platanolsäure) zur Krystallbildung. Am besten noch bewährte es sich, eine konzentrierte alkoholische Lösung längere Zeit im Eisschrank aufzubewahren, wobei die Substanz in eigenartigen, perlmutterglänzenden, kleinen, muscheligen Gebilden ausfiel, die leicht als Krystallaggregate erkennbar waren.

Bezüglich der Krystallform teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit: »Farblose, sehr dünne Blättchen mit äußerst schwacher Doppelbrechung (bei gekreuzten Nikols keine Aufhellung). Auch im konvergenten Licht ist keine Interferenzfigur zu beobachten, mit Gipsblättchen ergibt sich eine Farbenverteilung, die auf eine positive Bisektrix schließen läßt. Die Blättchen zeigen sechsseitige, rhombische oder dreiseitige Umrisse mit zwei Winkeln von 62° und einem Winkel von 56°, hexagonales System oder Oktaeder sind daher ausgeschlossen. Die Blättchen scheinen in drei um etwa 60° verwendeten Stellungen übereinander zu liegen, mithin ähnliche Verhältnisse zu zeigen wie etwa Borsäure. Sie dürften dem monoklinen System angehören.«

Der gereinigte Körper hat keinen scharfen Fp., sondern zersetzt sich im Kapillarrohr bei 276 bis 277°

Analyse:

3·180 *mg* Substanz gaben 8·810 *mg* CO_2, 3·02 *mg* H_2O, somit C = 75·56%, H = 10·62%.

3·408 *mg* Substanz gaben 9·480 *mg* CO_2, 3·28 *mg* H_2O, daher C = 75·87%, H = 10·76%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·380 *mg* Substanz, 2·668 *mg* Kampfer, Depression 15·5°, M = 368.

0·445 *mg* Substanz, 3·360 *mg* Kampfer, Depression 15°, M = 353.

Diese Werte würden sich der Formel $C_{22}H_{38}O_3$ gut anschließen (C = = 75·42%, H = 10·86%, M = 350).

Die Substanz ist optisch aktiv (rechts drehend), die Liebermann'sche und Mach'sche Reaktion sind stark, die Reaktionen nach Hesse-Salkowski und Moleschott schwach. Brom wird leicht

[1] Monatshefte für Chemie, *46* (1925).

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

addiert, das Additionsprodukt ist aber sehr zersetzlich. Essigsäureanhydrid wirkt ein, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht krystallisiert, sondern nur pulverig erhalten werden; es zeigte trotz öfteren Umkrystallisierens eine gelbliche Farbe und zersetzte sich bei 262° Methoxyl ist in der ursprünglichen Substanz nicht nachzuweisen, dagegen scheint der Körper selbst methylierbar zu sein.

Der hier besprochene Stoff zeigt große Ähnlichkeit mit den in der Platane, Linde und im Hartriegel gefundenen analogen Stoffen; trotz der weitgehenden Ähnlichkeit im Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien, trotz der naheliegenden Zersetzungspunkte, der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze in Wasser usw. bleiben doch mehrfach gewisse Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung und im optischen Verhalten bestehen, die es bedenklich erscheinen lassen, alle vier Stoffe ohne weiteres als identisch anzusehen. Wohl sind Platanolsäure und der Körper (C) der Hartriegelrinde mit größter Wahrscheinlichkeit als gleich anzusehen,[1] bei den übrigen ist es aber nicht ausgeschlossen, daß sie eine Gruppe zwar sehr ähnlicher, aber doch verschiedener Stoffe bilden

Eine sichere Entscheidung hierüber muß ferneren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die früher erwähnte Seifenlösung (W) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen gelblichgrünen Harzsäuren nahm man in Äther auf und unterwarf sie der fraktionierten Ausschüttelung nach Tschirch. Sämtliche Produkte neigten sehr zur Oxydation und bildeten bald braune klebrige Massen, die eine weitere Verarbeitung aussichtslos erscheinen ließen.

3. Der Alkoholauszug enthielt wie bei den anderen Rinden Phlobaphene, Gerbstoffe und Invertzucker; die Trennung dieser Stoffe erfolgte so wie in den früheren Fällen. Die Phlobaphene bilden ein bräunliches Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert, die Gerbstoffe stellen eine braune amorphe Masse dar, welche alle typischen Reaktionen zeigt und in der Kalischmelze ebenfalls Brenzkatechin abspaltet.

Reaktionen:

Eisenchlorid, Kupferacetat und Kupfersulfat: grüne Fällungen; Bleizucker, Bromwasser, Ätzbaryt, Zinnchlorid: gelbe Niederschläge; Kaliumbichromat, Ammonmolybdat: braune Fällungen; Brucin, Formalin-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine: graue oder gelbliche Niederschläge; Alkalien: rotgelbe Färbung.

Das Filtrat von den Bleifällungen der Gerbstoffe wurde entbleit, mußte aber infolge seiner dunklen Färbung noch mit Tierkohle und $Al(OH)_3$ gereinigt werden, ehe es zur Prüfung auf Invertzucker dienen konnte.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 204°. Positive Reaktion nach Molisch. Eine Lösung, die pro 100 *cm*³ 4·282 *g* Cu reduzierte, drehte im 2 *dm*-Rohr 1·8° Ventzke nach links. Daraus ergibt sich nach öfters erwähnter Rechnung pro 100 *cm*³ 1·3155 *g* Glukose und 1·0707 Fruktose.

[1] S. o. S.

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

4. Der Wasserauszug enthielt unter anderem Polysaccharide, in deren Hydrolysenprodukten bloß Pentosen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, während die Identifizierung von Hexosen nicht gelang.

Quantitative Bestimmungen:

1. 14·815 *g* Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·4569 *g*, an Äther 0·5025 *g* und an Alkohol 1·6880 *g* Substanz ab. 2. 15·540 *g* Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung ergaben 0·2620 *g* Gesamtrückstand und 0·0304 *g* Extraktasche; 100 cm^3 derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·5 cm^3 0·5 norm. Kalilauge (Faktor 0·7361); 100 cm^3 derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, hinterließen nach Berücksichtigung der Korrekturen 0·1391 *g* Rückstand, enthielten also 0·1230 *g* Gerbstoffe; 300 cm^3 derselben Lösung ergaben 0·0585 *g* Polysaccharide; 100 cm^3 derselben Lösung wurden mit 10 cm^3 Bleiessig geklärt, 40 cm^3 des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0275 *g* Cu. 3. 3·7614 *g* Trockensubstanz lieferten 1·6925 *g* Rohfaser. 4. 1·7579 *g* Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 10·29 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·002928 *g* N). 5. 1·3754 *g* Trockensubstanz hinterließen 0·0982 *g* Asche.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug	3·08	Reduzier. Zucker	2·60
Ätherauszug	3·39	Polysaccharide	1·25
Alkoholauszug	11·39	Freie Säure (als KOH)	1·99
In Wasser lösliche Stoffe	16·86	Gesamtstickstoff	1·71
Extraktasche	1·96	Rohfaser	45·00
Gerbstoffe	7·92	Gesamtasche	7·14

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Zellner Julius

Artikel/Article: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XII. Zur Chemie der Rinden. 611-630