## Notiz über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes.

## Von dem w. M. Dr. Friedrich Rochleder.

In einer Notiz: Über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes, welche ich in der Sitzung vom 12. April 1866 vorzulegen die Ehre hatte, habe ich eines gelben Farbstoffes Erwähnung gethan, der in der Rinde des Stammes enthalten ist. Ich habe diesen Farbstoff rein dargestellt, sowohl aus Stammrinde die im Hochsommer als aus solcher die Ende December gesammelt worden war, und gefunden, daß dieser Farbstoff Quercetin ist. Er löst sich in Äther und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus dieser Lösung, löst sich leicht in Weingeist und wird durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. In Wasser ist er fast ganz unlöslich. Aus einer Lösung in siedender Essigsäure krystallisirt er beim Erkalten derselben in glänzenden kleinen Krystallen. In Alkali haltendem Wasser löst er sich mit intensiv gelber Farbe, die bei längerer Berührung mit der Luft in Braun übergeht. Seine Lösung in stark wasserhaltendem Weingeist wird durch Bleizuckerlösung in rothen Flocken gefällt. Salpetersaures Silber der Lösung des Farbstoffes zugesetzt, wird beim Erwärmen sogleich reducirt. So wie in seinen Eigenschaften kömmt dieser Farbstoff auch in seiner Zusammensetzung mit dem Quercetin überein.

0.2083 bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0.4475 Kohlensäure und 0.0719 Wasser, was der Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Quercetin entspricht.

Wird das wässrige Decoct der Stammrinde des Apfelbaumes mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag fällt, dieser rehfarbene Niederschlag, der viel Pectin aber wenig Quercetin enthält, abfiltrirt, und das Filtrat mit Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt, so erhält man einen gelben Niederschlag, der die Hauptmasse des Quercetin enthält. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Bleiessig einen Niederschlag der anfangs gelb und quercetinhältig, später weiß und eine Verbindung von Phloridzin mit Bleioxyd ist. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Ätzammoniak versetzt, gibt noch eine Portion Phloridzinbleioxyd. Aus beiden Bleiverbindungen des Phloridzin läßt sich diese Substanz leicht rein gewinnen. Man wäscht dieselben auf einem Filter mit Wasser oder reinigt sie durch Decantiren, setzt nachdem sie mit Wasser zu einem dünnen Breie vertheilt sind Essigsäure zu, und läßt sie kurze Zeit ruhig stehen. Das Phloridzinbleioxyd gibt sein Bleioxyd an die Essigsäure ab, das Phloridzin als schwer löslich in Wasser bleibt ungelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht das Phloridzin auf dem Filter mit Wasser ab, löst es kalt in Weingeist auf, wobei eine bräunlich graue Masse in kleiner Menge ungelöst bleibt. Die davon abfiltrirte, weingeistige Phloridzinlösung vermischt man mit etwas Wasser, erwärmt sie um den Weingeist größtentheils zu entfernen, und läßt sie dann erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallen, die man auf ein Leinwandfilter bringt und nach dem Abtropfen zwischen Löschpapier auspreßt. Das so gewonnene Phloridzin ist beinahe chemisch rein, wie folgende Analyse zeigt:

0·2132 so dargestelltes Phloridzin geben bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, 0·1973 trockenes, geschmolzenes Phloridzin das beim Verbrennen nur 0·0012 feuerbeständigen Rückstand ließ, und 0·4152 Kohlensäure und 0·0996 Wasser lieferte.

Das Phloridzin enthält  $7.62^{\circ}/_{0}$  Krystallwasser, gefunden wurden  $7.5^{\circ}/_{0}$ .

		Berechnet		Gefunden
$C_{42} = 252$	_	57.80	_	57.74
$H_{24} = 24$	_	5.50	_	5.64
$0_{20} = 160$	_	36.70		36.62
436	_	100.00		100.00

C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>O<sub>20</sub> ist die Formel des wasserfreien Phloridzin.

Die Stammrinde lieferte bei Anwendung dieser Methode eine reichliche Ausbeute an Phloridzin.

Während bei Aesculus Hippocastanum der Ühergang des Gerbstoffes in Quercitrin in den Blättern stattfindet, geht er bei Pyrus Malus schon in der Stammesrinde vor sich. Quercetin und Roßkastaniengerbstoff stehen zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse. Beide liefern durch Alkalihydrat gespalten Phloroglucin, bei Quercetin entsteht nach den Untersuchungen des Prof. Hlasiwetz dabei Quercetinsäure =  $C_{30}H_{10}O_{14}$ , bei dem Gerbstoffe, wie ich gezeigt habe  $C_{28}H_{12}O_{12}$ , welches durch Sauerstoffaufnahmen sogleich in Protocatechusäure übergeht, die auch durch Oxydation der Quercetinsäure entsteht. Der Körper  $C_{28}H_{12}O_{12}$  und die Quercetinsäure unterscheiden sich von einander durch  $C_2O_2$ , welche die Quercetinsäure mehr und durch  $H_2$ , welche sie weniger enthält als das Spaltungsproduct des Gerbstoffes:  $C_{30}H_{10}O_{14} = C_{28}H_{12}O_{12} - H_2 + C_2O_2$ .

Mit anderen Worten: der Körper  $C_{28}H_{12}O_{12}$  nimmt ein Äquivalent  $C_2O_4$  auf und bildet unter Abscheidung von 2HO die Quercetinsäure.  $C_{28}H_{12}O_{12} + C_2O_4 = C_{30}H_{10}O_{14} + 2HO$ .

Die Quercetinsäure wird durch schmelzendes Kalihydrat in Protocatechusäure und Quercetinsäure zersetzt, während  $C_{28}H_{12}O_4$  in zwei Äquivalente von Protochatechusäure übergeführt wird. Die Quercetinsäure ist nach Prof. Hlasiwetz  $C_{16}H_6O_{10}$ , sie enthält die Elemente der Protocatechusäure + den Elementen des Kohlensäureradicals, durch Oxydation wird sie zu Kohlensäure und Protocatechusäure umgewandelt.

Das Phloridzin steht zum Quercetin scheinbar in einem sehr einfachen Verhältnisse. Phloretinsäure und Phloroglucin entstehen nach Prof. Hlasiwetz aus Phloretin-, Phloroglucin- und Qercetinsäure unter denselben Verhältnissen aus Quercetin. Quercetinsäure  $= C_{30}H_{10}O_{14}$ , Phloretin  $= C_{30}H_{14}O_{10}$ . Die erwähnten Zersetzungsproducte zeigen, daß hier nicht eine einfache Reduction stattfindet. Die aus Roßkastaniengerbstoff neben Phloroglucin entstehende Substanz muß als Muttersubstanz der Phloretinsäure angesehen werden. Die Phloretinsäure  $= C_{18}H_{10}O_6$  entsteht aus  $C_{28}H_{12}O_{12}$  oder 2  $(C_{14}H_6O_6)$  unter denselben Verhältnissen in der Apfelbaumstammrinde, wie das Äsculetin  $C_{18}H_6O_8$  in der Rostkastanienstammrinde aus demselben Material gebildet wird. Für Aesculus Hippocastanum ist das Äsculin, was für Pyrus Malus das Phloridzin.

In dem Samen des Apfelbaumes ist Amygdalin enthalten: Amygdalin im Samen und Phloridzin in der Rinde findet sich auch bei Pyrus communis L., Prunus avium L. und bei Prunus domestica L. Die Amygdalsäure als deren Amid man das Amygdalin ansehen könnte, ist scheinbar homolog mit dem krystallisirten Phoridzin. Amygdalinsäure  $= C_{40}H_{26}O_{24}$ . Phloridzin  $C_{42}H_{28}O_{24}$ .

Die Atomgruppe aus welcher das Bittermandelöl bei der Spaltung des Amygdalin durch Emulsin entsteht, steht offenbar in Beziehung zu der Phloretinsäure und dem Körper  $C_{28}H_{12}O_{12}$  oder  $C_{14}H_6O_6$  des Gerbstoffes. Bei der Bildung der Phloretinsäure geht diese Substanz in Salicylsäure über, mit welcher die Phloretinsäure homolog ist. Im Amygdalin ist ein Körper der Benzoylgruppe enthalten, durch Reduction der Salicylverbindung entstanden. Der nähere Vorgang der Bildung des Amygdalin aus Phloridzin ist zur Stunde noch unbekannt. Das Phloridzin läßt sich durch Wasserstoff im Status nascendi reduciren, wie das Äsculin. Über diese Vorgänge, so wie über einige Bestandtheile der Blätter und Rinde des Apfelbaumes, behalte ich mir ausführlichere Mittheilungen vor.

## 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: 1867

Band/Volume: 55 2

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

Artikel/Article: Notiz über die Bestandtheile der Stammrinde des

Apfelbaumes. 211-214