

nur Pektinase, dagegen keine Pektase enthält, so kann dies in einfacher Weise durch Anzucht in einer pektin-freien Nährlösung geschehen.

Die spezifische Pektinase, welche die Pektatketten aufspaltet und nach Art einer Säurehydrolyse in Galakturonsäure, Galaktose, Arabinose usw. zerlegt, ist dagegen bei *Aspergillus niger*, wie bei *Botrytis cinerea*, ein konstitutives Enzym, das sowohl in Gegenwart als in Abwesenheit von Pektin in ungefähr demselben Ausmass gebildet wird.

Die vorliegende Mitteilung entstammt einem Zyklus, der von der Kommission zur Förderung wissenschaftlicher Forschung des Eidg. Militärdepartementes unterstützt wurde.

Zusammenfassung.

Die unspezifische Pektase wird von *Aspergillus niger* v. Tiegh. merkwürdigerweise als ausgesprochen adaptives Enzym gebildet, nämlich nur in Gegenwart von Pektin; eine pektinfreie Glucose-Nährlösung enthält deshalb, was für industrielle Zwecke von Bedeutung sein mag, keine Pektase. Die spezifische Pektinase ist dagegen bei *Aspergillus niger* ein konstitutives Enzym, das in Gegenwart oder in Abwesenheit von Pektin ungefähr im selben Ausmass gebildet wird.

Institut für spezielle Botanik
der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.

196. Über das Vorkommen von Chrysen in Erde

von **W. Kern.**

(11. VII. 47.)

Bei der Extraktion von Ackererden mit organischen Lösungsmitteln stiess ich auf Extrakte, die intensiv fluoreszierende Substanzen enthielten.

Zur Ermittlung des relativen Gehaltes verschiedener Erden an fluoreszierenden Stoffen wurde zunächst ein Analysenverfahren auf chromatographischer Grundlage ausgearbeitet. Nachdem mittels dieser Methode die an Fluoreszenzstoffen reichste Erde (eine dunkle Gartenerde) aus einer reichhaltigen Probensammlung ermittelt war, konnte zur Isolierung der diese Fluoreszenz verursachenden Stoffe geschritten werden. Diese erfolgte durch Extraktion der Erde mit Benzol und anschliessende chromatographische Trennung des Extraktes. Aus den Eluatn konnten diejenigen Substanzen in kristallisierter Form gewonnen werden, die die Fluoreszenzerscheinungen der Extrakte hervorrufen.

Das entwickelte Chromatogramm eines Erdextraktes an Aluminiumoxyd zeigt im ultravioletten Licht folgendes Bild: Die untere Säulenhälfte fluoresziert prächtig blau; darüber liegt eine breite Zone von gelber Eigenfarbe. Zu oberst haften dunkel gefärbte, nicht fluoreszierende Stoffe.

Die aus dem blau fluoreszierenden Teil des Chromatogrammes isolierten Krystalle wurden als Chrysen (Fig. 1) identifiziert. Aus darüber liegenden Zonen konnten zwei krystallisierende Substanzen von gelber Farbe gewonnen werden, wovon der eine in festem Zustand vor der Ultraviolettlampe intensiv gelb, der andere gelbgrün fluoresziert. Ferner wurde aus dem oberen Teil der Säule ein dunkelroter, krystallisierter Stoff in geringen Mengen isoliert. Alle diese Substanzen fluoreszieren, in Benzol gelöst, vor der Quarzlampe stark blau.

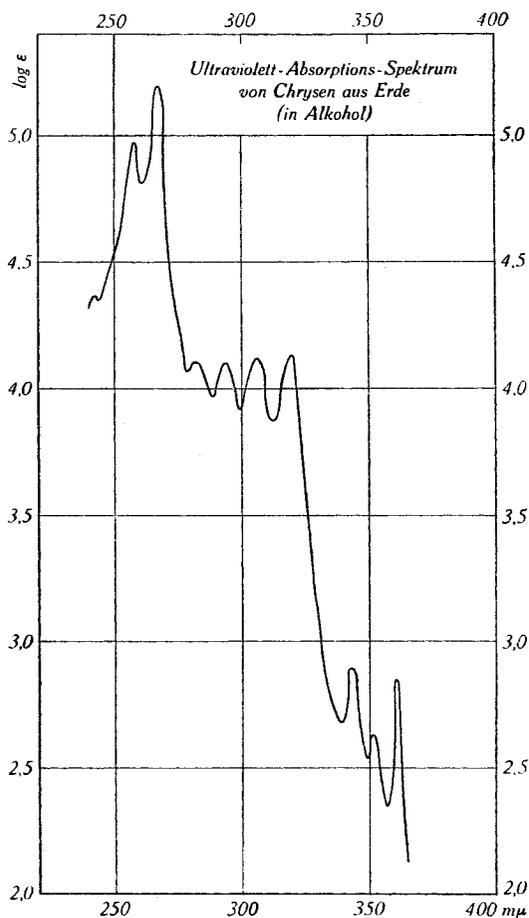


Fig. 1.

Es stellte sich nun die Frage, ob diese fluoreszierenden Stoffe beim natürlichen Zerfall oder bei der künstlichen Zersetzung organisierten Materials entstehen. In Torfen konnten sie nicht nachgewiesen werden. Benzolextrakte aus Steinkohlen dagegen weisen die gleichen Chromatogrammbilder und Fluoreszenzen auf wie Extrakte aus Erden. Dasselbe gilt von Teeren, insbesondere von Holzteer, der viel reicher an fluoreszierenden Substanzen ist als Ackererden. Er wurde deshalb zur Isolierung der fraglichen Stoffe herangezogen. Der Arbeitsgang verlief wie beim Versuch mit Ackererden, und die Chromatogrammbilder konnten von denen der Erdextrakte kaum unterschieden werden.

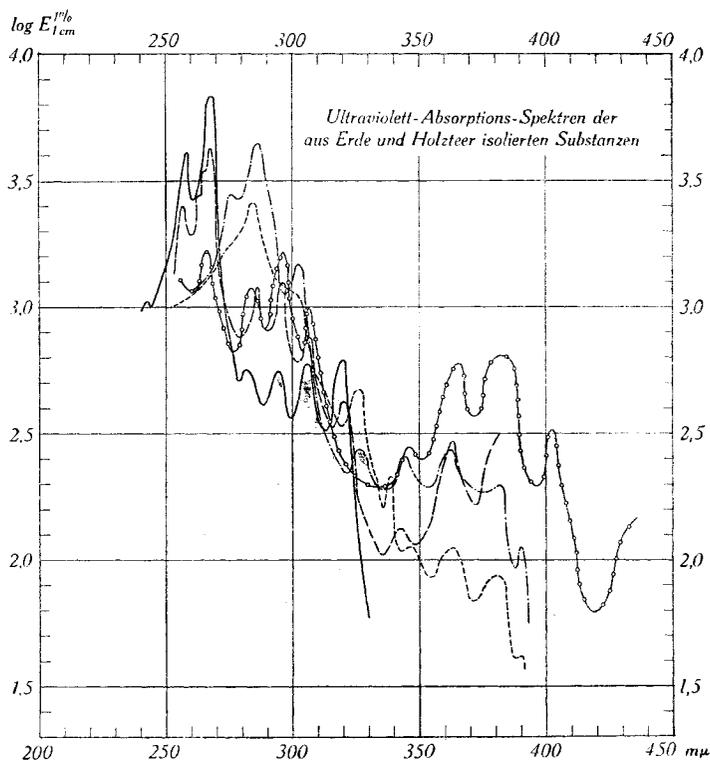


Fig. 2.

- gelb fluoreszierende Substanz aus Erde (in Alkohol)
- — — gelb fluoreszierende Substanz aus Holzteer (in Alkohol)
- · — · — grün fluoreszierende Substanz aus Erde (in Äther)
- · — · — grün fluoreszierende Substanz aus Holzteer (in Äther)
- — — Chrysen aus Erde (in Alkohol)

Von den isolierten Substanzen war jedoch nur eine mit denen aus Erde gewonnenen identisch: das Chrysen. Die beiden gelben Stoffe sind denjenigen aus Erde nur sehr ähnlich. Sie haben auch andere

Eigenschaften als die bis jetzt bekannten, aus Holzteer isolierten und beschriebenen Stoffe. Auf Grund der typischen Ultraviolettabsorptionsspektren (Fig. 2) dürfte angenommen werden, dass es sich um kondensierte Kohlenwasserstoffe handelt¹⁾.

Experimenteller Teil.

Analysenmethode zur Feststellung der Fluoreszenzstärke von Erdextrakten.

10 g der bei Zimmertemperatur getrockneten, gesiebten und gepulverten Erde werden zur Auflockerung mit ca. 10 g Quarzsand gemischt im *Soxhlet* ca. 30 Minuten mit reinem Benzol extrahiert und die benzolische Lösung auf ein Volumen von 10 cm³ gebracht. Zur Chromatographie verwendet man ein Rohr von 1 cm lichter Weite, das mit schwach aktiviertem Aluminiumoxyd (purum) 8 cm hoch gefüllt wird. Man trägt 2 cm³ des Benzolextraktes auf und eluiert so lange mit Benzol, bis dieses fluoreszenzfrei durchläuft. Dabei bleibt der grösste Teil der störenden, dunkel gefärbten Begleitstoffe am Oxyd zurück. Das Eluat wird auf 10 cm³ gebracht und vor der Quarzlampe mit einem Benzoleluat verglichen, das aus einer „Standardeerde“ in gleicher Weise gewonnen worden war.

Isolierung von Chrysen und anderen fluoreszierenden Stoffen aus Erde.

3,5 kg trockene Gartenerde wurden mit Benzol im *Soxhlet* ausgezogen und der Extrakt auf ca. 100 cm³ eingedampft. Zur Abtrennung der dunklen Begleitstoffe wurde die Extraktionslösung auf eine 20 cm hohe und 5 cm dicke Schicht von aktiviertem Aluminiumoxyd aufgetragen und mit 1 Liter Benzol durchgewaschen. Der Rückstand des Eluates wog nach dem Abdestillieren des Benzols 11 g. Er wurde in wenig Benzol gelöst und erneut an einer 70 cm hohen und 6,5 cm dicken Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd chromatographiert. Die untersten beiden intensiv blau bzw. gelb fluoreszierenden Zonen wurden mit Petroläther (30–70°) eluiert, und die am Oxyd zurückgebliebenen Verunreinigungen verworfen. Nach dem Eindampfen des Eluates blieben 6 g eines rötlichen Rückstandes von wachsartiger Konsistenz zurück. Dieser wurde in möglichst wenig Benzol gelöst, mit Petroläther verdünnt und zur Aufteilung an einer gleich grossen Säule wie die vorhergehende nochmals chromatographiert. Eluiert wurde mit einem Gemisch von Benzol-Petroläther, wobei der Benzolgehalt nach und nach erhöht wurde, bis schliesslich die letzte gelblichgrün fluoreszierende Zone mit reinem Benzol abgelöst werden konnte. Die Eluate wurden portionenweise zu 250–500 cm³ aufgefangen und im Vakuum einzeln eingedampft, der Rückstand in wenig Petroläther (80–100°), wenn nötig mit Benzolzusatz, heiss gelöst und zur Krystallisation in den Eisschrank gestellt. Die Krystalle wurden abgenutzt und durch mehrmaliges fraktioniertes Umkrystallisieren aus Petroläther-Benzol gereinigt. Eine Reinigung durch Chromatographieren ist nicht zu empfehlen, da sie zu grossen Verlusten führt. Aus der am leichtesten eluierbaren blau fluoreszierenden Zone konnten 55 mg einer farblosen Substanz (Smp. 251°) isoliert werden, deren Absorptionsspektrum mit demjenigen des Chrysens identisch ist und deren Mischschmelzpunkt mit reinem Chrysen keine Erniedrigung ergab. Aus einer darüber liegenden weisslich-blau fluoreszierenden Zone wurden 75 mg gelb fluoreszierende Krystalle (Smp. 171°) von gelber Eigenfarbe erhalten. Aus einer gelb gefärbten Zone konnten 10 mg grün fluoreszierende Krystalle (Smp. 296°) von gelber Eigenfarbe gewonnen werden. Auf Grund der Elementaranalyse dürfte es sich bei beiden gelben Substanzen um Kohlenwasserstoffe handeln, die von einer sauerstoffhaltigen Verunreinigung nicht restlos befreit werden konnten.

Gelb fluoreszierende Krystalle:

Smp. 171° C 92,67 H 5,25%
Mol.-Gew. (Campher) 283.

¹⁾ Vgl. *Clar, Erich*, Aromatische Kohlenwasserstoffe. Berlin 1941.

Grün fluoreszierende Krystalle:

Smp. 296° C 90,74 H 6,22%

Mol.-Gew. (Lactam von cis-Hexahydro-benzoessäure) 390.

Ausser den 3 erwähnten Substanzen wurde noch in sehr kleiner Menge ein rot krystallisierender Stoff vom Smp. 262° isoliert.

Isolierung von Chrysen und anderen fluoreszierenden Stoffen aus Holzteer.

Durch Ausdestillieren der bis zu 340° siedenden Anteile wurden aus 100 g Holzteer als Rückstand 38 g Pech erhalten, das pulverisiert und mit Benzol im *Soxhlet* extrahiert wurde. Der erhaltene Extrakt wurde den gleichen Prozeduren unterworfen wie sie zum Aufarbeiten des Erdextraktes angewandt worden waren und ergab eine Ausbeute von 250 mg Chrysen, 550 mg eines gelb fluoreszierenden Stoffes (Smp. 210°) und 20 mg einer grün fluoreszierenden Substanz (Smp. 315°). Die beiden gelb gefärbten Stoffe sind mit den aus Erde isolierten gelben Substanzen nicht identisch, da sie andere Schmelzpunkte und Ultraviolettabsorptionsspektren besitzen (Fig. 2). Auch aus Teer konnte in kleinen Mengen ein rot krystallisierender Stoff (Smp. 213°) isoliert werden, der möglicherweise mit dem aus Erde isolierten roten Stoff identisch ist.

Gelb fluoreszierende Krystalle:

Smp. 210° Mol.-Gew. (Campher) 230.

Grün fluoreszierende Krystalle:

Smp. 315° Mol.-Gew. (Lactam von cis-Hexahydro-amino-benzoessäure) 417.

Analytisches Laboratorium der
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G. Basel.

197. Etudes sur les matières végétales volatiles L¹).

Etudes dans les séries des méthyl-3-linalols, des méthyl-3-citralis et des méthyl-6-ionones

par Y.-R. Naves, A. V. Grampoloff et P. Bachmann.

(14 VII 47)

La composition C₁₄H₂₂O de l'irone ayant été reconnue, on a supposé que cette cétone, ou tout au moins l'un des constituants de l'éventuel mélange connu sous ce nom, est une méthyl-6-ionone²) (IX). Cette hypothèse expliquait la déshydratation d'irone en irène (ou tétraméthyl-1,1,2,6-tétraline³) (X) sans faire appel à un mécanisme de transposition. *Kilby* et *Kipping*⁴); *Ruzicka* et *Schinz*⁵) ont entrepris la synthèse de méthyl-6-ionones; seuls ces derniers ont atteint leur objectif, mais le produit obtenu différait de l'irone par ses caractères olfactifs ou physiques et par le p. de f. de la phényl-4-semi-

¹) XLIXème Communication: *Helv.* **30**, 1219 (1947).

²) *Ruzicka, Seidel, Schinz*, *Helv.* **16**, 1147 (1933).

³) *ibid.*; *Ruzicka, Schinz*, *Helv.* **23**, 959 (1940); *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, *Helv.* **24**, 1434 (1941).

⁴) *Soc.* **1939**, 435.

⁵) *Helv.* **23**, 959 (1940).