

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern

Untersuchungen über den Kork, VIII.

Das Korkwachs

Von **Fritz Zetzsche** und **Ernst Lüseher**

(Eingegangen am 15. September 1937)

Das Korkwachs, aus dem bereits 1815 eine wachsartige Substanz, das Cerin¹⁾, isoliert wurde, ist trotz der seither erreichten Fortschritte in der Wachs- und Fettchemie nie eingehend untersucht worden.

Eine nähere Kenntnis der Zusammensetzung des Korkwachses ist aber erwünscht, da von Scurti und Tommasi²⁾ ein genetischer Zusammenhang zwischen den Bausteinen des Wachses und des Suberins vermutet wird, in dem die Säuren des Suberins durch oxydative Umwandlung der Säuren des Korkwachses entstanden sein sollen. Diese Auffassung, die Korkfettsäuren als sekundäre, womöglich postmortale Gebilde betrachtet, sollte erwarten lassen, daß die Suberinfettsäuren zu denen des Korkwachses in einem engen chemischen Zusammenhang stehen. Darüber hinaus könnten aber auch andere Wachsbestandteile, wie Alkohole, als Ausgangsmaterial für den phytochemischen Aufbau des Suberins gedient haben.

Eine bessere Kenntnis des Korkwachses ermöglicht ferner festzustellen, ob das Wachs eine von anderen Rindenwachsen abweichende Zusammensetzung hat. Die Möglichkeit eines solchen Vergleiches liegt vor, da von Zellner³⁾ und Mitarbeitern eine größere Zahl Rindenwachse untersucht wurden.

¹⁾ Chevreul, Ann. Chim. 96, 141 (1815).

²⁾ Scurti u. Tommasi, Ann. Staz. Chim. Agrar. Roma II, 9, 145.

³⁾ Zellner u. Mitarbeiter, Mh. Chem. 44, 46—48, 56, 59, 64.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde das Korkwachs in saure und nichtsaure Bestandteile zerlegt. Erstere machen ungefähr 26%, letztere rund 74% aus.

Wir konnten folgende Substanzen feststellen:

1. Säuren: Linol-, Öl-, Arachin-, Cerotin-, α -Oxyarachin-, Phellon- (α -Oxybehen-) und eine Säure $C_{30}H_{48}O_3$, die identisch mit Oleanolsäure zu sein scheint. Ferner wurden Harzsäuren gefunden, die aber nicht in definierte Verbindungen getrennt werden konnten, und ein Fettsäuregemisch enthalten, das wohl hauptsächlich aus Stearinsäure besteht.

2. Nichtsäuren: Alkohol $C_{21}H_{44}O$, Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$, der identisch ist mit dem von Zellner¹⁾ aus dem Rindenwachs von *Platanus orientalis* isolierten Körper, das Hessesche Phytosteringemisch, Cerin und Friedelin. Als vorläufig nicht trennbar erwies sich eine salbenähnliche Masse von der Durchschnittszusammensetzung $C_{18}H_{30}O$, die jedenfalls alkoholische Substanzen enthält.

Die im Suberin und Cutin²⁾ gefundenen Säuren sind bis auf die Eikosandicarbonsäure gesättigte und ungesättigte Oxy-mono- und -dicarbonsäuren: Phloion-, Phloionol-, Suberin-, Suberol-, Cutin-, Cutinin- und Phellonsäure.

Bei der Beurteilung der Rindenwachse ist zu beachten, daß sie stets ein Gemisch der eigentlichen Wachse mit den Lipiden des Zellinhaltes, besonders der Reservefette sein müssen, wenigstens immer dann, wenn wie bei der Mehrzahl der untersuchten Rindenwachse das Wachs durch Extraktion gewonnen werden mußte. Von den im Korkwachs gefundenen Substanzen dürften die Linol-, Ölsäure und das stearinsäurehaltige Fettsäuregemisch wohl dem Reservefett entspringen. Für die Cerotinsäure ist es zweifelhaft, ob sie dem Reservefett oder dem eigentlichen Wachs zuzuzählen ist. Die Arachin- und die Oxyarachinsäure aber sind Bestandteile des Waxes, da sie vor erfolgter Verseifung des Korkwachses in einem in Alkohol-Aceton sehr schwer löslichen Anteil enthalten sind, der nach der Verseifung neben Friedelin und Cerin diese beiden Säuren

¹⁾ Zellner, *Mh. Chem.* **46**, 325 (1925).

²⁾ Zetzsche u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **14**, 632, 642, 846, 849 (1931); Legg u. Wheeler, *J. Chem. Soc., London*, **127**, 1412 (1925).

liefert. Die Oxyarachinsäure war bisher nicht im Pflanzenreiche aufgefunden. Die Harzsäuregruppe gehört zu dem in allen verholzten Geweben anzutreffenden Harzanteil. Aus dem eigentlichen Wachs stammen die Säure $C_{30}H_{48}O_3$, die Alkohole Cerin, Friedelin, die kennzeichnend für das Korkwachs sind, $C_{21}H_{44}O$ und $C_{24}H_{42}O_2$. Die Phellonsäure müßte wie die Oxyarachinsäure dem Korkwachs zugerechnet werden, wenn nicht nach unseren Erfahrungen die Möglichkeit nahe läge, daß sie erst durch den Aufarbeitungsgang aus dem Suberin abgespalten wurde.

Sie ist offenkundig am losesten in den polymeren Verband des Suberins eingebaut, denn durch Einwirkung von Mineralsäuren¹⁾ und bei der Acetolyse¹⁾ des Suberins wird sie vornehmlich abgespalten. Wir überzeugten uns nun neuerdings, daß bei der Extraktion in der Hitze laufend kleine Mengen Phellonsäure im Extrakt erhalten werden²⁾. Mit dieser Auffassung deckt sich auch die kleine Menge Phellonsäure, die im Korkwachs gefunden wurde. Ihr Anteil beträgt nur etwa 0,5%.

So bleibt von sämtlichen im Korkwachs gefundenen Säuren nur die Oxyarachinsäure, die nahe Verwandtschaft mit den bisher bekannt gewordenen Säuren des Suberins aufweist. Von den Alkoholen kämen als Ausgangsmaterial einer oxydativen Umwandlung in die Suberinfettsäuren nur das Gemisch der höheren Paraffinalkohole vom Typus $C_{21}H_{44}O$ in Frage, die sterinoiden Verbindungen Cerin, Friedelin, $C_{24}H_{42}O_2$ und $C_{30}H_{48}O_3$ scheiden ohne weiteres aus. Unserer Ansicht nach gibt die Zusammensetzung des Korkwachses keinen begründeten Anhalt für die Vermutung von Scurti und Tommasi, vielmehr sind Cutin und Suberin keine sekundären Gebilde der mit ihnen vergesellschafteten Kutikularwachse, sondern spezifische Aufbauprodukte des Pflanzenorganismus. Suberin (Cutin) und Wachs entstehen nicht eins aus dem anderen, sondern eins neben dem anderen, wobei manche Bausteine, wie die α -Oxysäuren, beiden gemeinsam sein können.

Der Vergleich des Korkwachses mit anderem Rindenwachs zeigt kein grundsätzlich verschiedenes Bild. Die Gruppe höherer Fettalkohole, die in den meisten Wachsen aufgefunden wurde,

¹⁾ Zetzsche u. Rosenthal, *Helv. chim. Acta* **10**, 356, 360 (1927).

²⁾ Karrer, Peyer u. Zega, *Helv. chim. Acta* **5**, 856 (1923).

ist vertreten. Es handelt sich dabei meist um Gemische der Alkohole der C_{20} -Reihe, unter denen nach den Angaben von Zellner¹⁾ der Cerylalkohol vorzuherrschen pflegt. Die Gruppe der Fettsäuren bietet auch eine normale Zusammensetzung. Oxyfettsäuren wurden allerdings von Zellner nicht aufgefunden, doch dürften ihm häufig nicht für derartige Untersuchungen genügend große Mengen zur Verfügung gestanden haben. Sehr gut reiht sich das Korkwachs mit seinen terpenoiden Bestandteilen, dem Cerin, Friedelin, dem Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ und der Säure $C_{30}H_{48}O_3$, in die Rindenwachse ein, besonders wenn die Wachse ihm nahe verwandter Gewächse zum Vergleich herangezogen werden. *Quercus suber* steht mit den Familien der Betulaceae und Fagaceae in der Reihe der Fagales. In den Vertretern dieser Reihe wurden stets reichlich solche terpenoide Verbindungen aufgefunden, so in der Weißbuche, Hasel, Birke, Grauerle, Schwarzerle und Buche²⁾. Einzig im Rindenwachs einer nahen Verwandten der Korkeiche, der *Castanea sativa*²⁾, konnte bisher kein Vertreter dieser Körperklasse festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Gang der Aufarbeitung des Korkwachses

200 g durch Extraktion des Korkmehles mit Alkohol-Benzol erhaltenes Rohwachs wurde zur Entfernung der Gerbstoffrote nacheinander 3-mal mit einer 5 $\%$ -igen Natriumsulfitlösung, 1-mal mit 1 $\%$ -iger Salzsäure und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Das getrocknete Wachs wurde nun zerrieben und mehrere Wochen unter häufigem Umschütteln in der 20-fachen Menge Benzol-Alkohol 70:30 stehen gelassen. Der krümelige Rückstand P im Gewicht von 38 g bestand zum größten Teil aus Friedelin und Cerin. Das Filtrat wurde eingedampft. Es blieb eine dunkle halbfeste Masse, die nach wochenlangem Stehen erhärtete. Sie wurde in einem Gemisch von 1,5 Liter Alkohol-Aceton 1:1 durch längeres Kochen gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich eine hellbraune Masse A im Gewicht von 25 g aus. Aus dem Filtrate wurde nach Ab-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Zellner, a. a. O.; Brunner u. Wöhrle, Mh. Chem. **63**, 368 (1933); **64**, 21 (1934).

destillieren des Lösungsmittels eine dunkelbraune klebrige Masse B erhalten, im Gewicht von 136 g. Aus A wurden Arachin-, α -Oxyarachinsäure und nochmals Cerin und Friedelin erhalten.

Die Aufarbeitung der Masse B kann hier nur in großen Zügen geschildert werden. Es sei in bezug auf Einzelheiten auf die Dissertation von E. Lüscher, Bern 1936 „Der Zusammenhang des Suberins mit dem Korkwachs“ verwiesen.

Die Masse B wurde mit 6%-igem alkoholischem Natriumhydroxyd verseift, heiß abfiltriert, mit Kohlendioxyd das überschüssige Natriumhydroxyd ausgefällt, der dunkle Carbonatrückstand abgesaugt und wiederholt mit Alkohol heiß ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit verd. Salzsäure zerlegt und der Fettsäurekuchen nach dem Trocknen öfters mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther wurde ein bräunlicher, fester Rückstand B_4 im Gewicht von 88 g erhalten. Der Hauptteil der durch diese Operationen abgetrennten Substanzen befand sich im Carbonatrückstand in Form einer durch Behandlung mit verd. Salzsäure erhaltenen dunkelbraunen klebrigen Masse B_a .

Die Fraktion B_4 wurde in 880 ccm Alkohol gelöst und mit einer siedenden Lösung von 44 g Bleiacetat in 210 ccm Alkohol versetzt. Die über Nacht ausgefallenen Bleisalze wurden abfiltriert, mit verd. Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand öfters mit Petroläther ausgezogen. Aus dem unlöslichen Anteil B_g wurde die Phellonsäure gewonnen. Der lösliche Anteil wurde nochmals zur weiteren Reinigung in die Bleisalze verwandelt. Aus ihnen wurde ein Gemisch gesättigter Fettsäuren erhalten, unter denen die Cerotinsäure festgestellt wurde.

Das Filtrat der in Alkohol löslichen Bleisalze + Neutralkörper wurde eingedampft, der Rückstand mit verd. Salzsäure behandelt, in Äther aufgenommen, von einem geringen unlöslichen Anteil abfiltriert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wiederholt mit Petroläther extrahiert. Aus dem unlöslichen Anteil D_1 konnte die Säure $C_{30}H_{48}O_3$ und der Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ isoliert werden.

Dem löslichen Teil D_2 wurden mit verd. Kalilauge die Säuren F_1 entzogen, die hauptsächlich aus Öl- und Linolsäure bestanden. Im Äther verblieben die Neutralkörper F_2 in Form einer vaselineähnlichen Masse, aus der das Phytosterinmischung von Hesse und der Wachsalkohol $C_{21}H_{44}O$ abgetrennt werden konnten.

Bei diesem Aufarbeitungsgang wurden eine ganze Reihe von mehr oder minder großen Neben- und Mischfraktionen erhalten, die meist nicht aufgearbeitet wurden.

Aufarbeitung der Fraktion A

Die Substanz wurde in siedendem Aceton bis auf einen kleinen Teil gelöst, abfiltriert und zur Auskrystallisation stehen gelassen. Der ausgefallene Anteil wurde in 1 Liter Alkohol in der Siedehitze aufgenommen, und ein unlöslicher dunkelbrauner Anteil im Heiztrichter abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Tierkohle entfärbt und abgekühlt. Es schieden sich 15,5 g einer hellbraunen krystallinen Masse vom Schmp. $68-69^\circ$ aus. Aus der Mutterlauge wurde beim Eindampfen ein im wesentlichen aus Friedelin und Cerin bestehendes Produkt gewonnen. Durch Verseifen obiger Substanz mit alkoholischem Natriumhydroxyd wurden Natriumsalze von Fettsäuren gewonnen. Sie wurden in die Kaliumsalze verwandelt und aus Alkohol-Benzol 3:1 und anschließend aus Eisessig umkrystallisiert. Die wieder in Freiheit gesetzte Säure wurde aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Dann wurde sie mit Petroläther wiederholt am Rückflußkühler ausgezogen. Die aus dem Lösungsmittel erhaltene Säure wurde wiederholt nacheinander aus 95%-igem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und abs. Alkohol umkrystallisiert. Sie wurde in farblosen kleinen Krystallschüppchen vom Schmelzpunkt $73-74^\circ$ erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit Arachinsäure gab keine Depression. Ein Teil der Säure wurde mit Diazomethan in den Methyl ester verwandelt, dessen Schmp. 54° und Mischschmp. 54° betrug.

Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 200 ccm Petroläther versetzt, wodurch die Oxyssäure feinkörnig ausfiel. Sie wurde nochmals gleich behandelt und öfters aus Chloroform umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Säure war $91-92^\circ$ und blieb auch bei

weiterem Umkrystallisieren konstant. Mischschmelzpunkt mit α -Oxyarachinsäure 91—92°. Der mit Diazomethan erhaltene und aus Alkohol—Chloroform 3:1 umkrystallisierte Methylester schmolz bei 63—64°.

4,925 mg Subst.: 13,250 mg CO₂, 5,295 mg H₂O und 0,007 mg Rückstand. — 3,281 mg Subst.: 2,292 mg AgJ.

C ₃₁ H ₄₂ O ₃	Ber. C 73,62	H 12,37	CH ₃ O 9,06
	Gef. „ 73,48	„ 12,05	„ 9,23

Aufarbeitung der Fraktion B_g

Die in Petroläther unlösliche Säure wurde in das Kalisalz verwandelt, das mehrmals aus Alkohol—Benzol 3:1 unter Zusatz von Tierkohle und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Das gelbliche Salz wurde in Alkohol gelöst und mit verd. Salzsäure in die freie Säure umgesetzt. Sie wurde wiederholt aus Alkohol, Chloroform und Methanol mit Entfärbungskohle umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt betrug 93—93,5°. Weiteres Umkrystallisieren aus Dioxan und Chloroform ließ den Schmelzpunkt unverändert. Ein Mischschmelzpunkt mit Phellonsäure vom Schmelzpt. 96° lag bei 94—95°.

3,526 mg Subst.: 9,506 mg CO₂, 3,841 mg H₂O und 0,006 mg Rückstand.

C ₂₂ H ₄₄ O ₃	Ber. C 74,08	H 12,45	Gef. C 73,65 · H 12,21
--	--------------	---------	------------------------

Aus der Säure wurde mit Diazomethan in Äther—Methanol 5:1 der Methylester dargestellt, der aus Petroläther bei längerem Aufbewahren bei —2° in feinen Kryställchen erhalten wurde. Schmelzpt. 73,5—74°.

5,088 mg Subst.: 13,685 mg CO₂, 5,630 mg H₂O. — 4,658 mg Subst.: 2,230 mg AgJ. — 0,0112 g Subst.: 0,1248 g Campher, $d = 9,5^\circ$.

C ₂₃ H ₄₆ O ₃	Ber. CH ₃ O 8,37	Mol.-Gew. 370
	Gef. „ 8,64	„ 377

Aufarbeitung der Fraktion B_h

Die Säuren der Fraktion B_h wurden in alkoholischer Lösung mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt. Es wurden 3 Fraktionen erhalten, die jede ein Säuregemisch gaben, das nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol und Methanol bei 60° schmolz. Sie wurden vereinigt und nach einer in einer späteren Mitteilung zu beschreibenden Methode in die Acyl-di-*p*-Tolylharnstoffe verwandelt. Diese wurden in Benzol gelöst und das

Lösungsmittel abgedampft. Dabei schied sich ein bräunliches öliges Produkt aus, das beim Erkalten zu einem festen Klumpen erstarrte, neben reichlich hellen Krystallen. Nach dem Absaugen wurde das zusammengeballte Produkt herausgelesen. Die Krystalle wurden aus Methanol und Methanol-Chloroform umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 83—84°.

Mischschmelzpunkt mit Cerotyl-di-p-Tolylharnstoff . . .	84°
„ „ Arachyl-di-p-Tolylharnstoff . . .	82°
„ „ Stearyl-di-p-Tolylharnstoff . . .	81°
„ „ Palmityl-di-p-Tolylharnstoff . . .	77°

5,232 mg Subst.: 15,155 mg CO₂, 5,160 mg H₂O und 0,027 mg Rückstand. — 3,395 mg Subst.: 0,127 ccm N (21°, 761 mm).

C ₄₁ H ₆₆ O ₂ N ₂	Ber. C 79,55	H 10,75	N 4,53
	Gef. „ 79,38	„ 11,09	„ 4,36

Die Zusammensetzung des zusammengeballten Produktes spricht für das Vorhandensein der Stearinsäure.

Aufarbeitung der Fraktion D₁

Die Fraktion D₁ wurde aus 80 %-igen Alkohol umkrystallisiert. Direkt und durch Einengen der Mutterlaugen wurden 7,4 g eines gelblichen, krystallinen Produktes erhalten vom Schmp. 243—244°. Da durch Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff eine völlige Trennung der beiden Hauptbestandteile nicht erreicht wurde, wurde die Substanz in viel Äther aufgenommen und mit 1 %-iger Kalilauge durchgeschüttelt. Es schied sich ein schwer lösliches Kalisalz aus. Aus diesem wurde die Säure freigemacht und nochmals aus Äther diesmal in das Natriumsalz verwandelt. Nach dem Trocknen wurde es aus Alkohol: Benzol 2:3 unter Zusatz von Entfärbungskohle 2-mal umkrystallisiert und in farblosen, feinen Nadelchen in einer Ausbeute von 2 g erhalten. Es schmilzt bis 320° nicht. Durch Zerlegung des Salzes mit verd. Salzsäure wurde die Säure gallertig erhalten. Durch Lösen in abs. Alkohol-Chloroform 1:3 und Stehenlassen bei -6° konnte sie krystallin erhalten werden. Am leichtesten krystallisierte sie aus Methanol beim Aufbewahren im Kühlschrank bei -2° in feinen, seidenglänzenden Nadelbüscheln. Sie zersetzt sich unter Bräunung im offenen Rührchen bei 295°, im geschlossenen Rührchen schmilzt sie bei 302°. Im Schmelzpunktsapparat nach Kofler

ist von 233° an Sublimation zu beobachten. Sie krystallisiert mit einer Molekel Methanol und gibt die Cholestolprobe nach Liebermann.

Die bei 100° getrocknete Säure gab:

4,948 mg Subst.: 13,790 mg CO₂, 4,770 mg H₂O. — 0,2454 g Subst. verloren bei 150° 0,0170 g H₂O.

C ₃₀ H ₄₈ O ₃ ·CH ₄ O	Ber.	C 76,17	H 10,71
C ₃₁ H ₅₀ O ₃ ·CH ₄ O	„	76,43	10,83
	Gef.	76,01	10,78

Gew.-Verl. bei 150° Ber. CH₄O 6,55 6,38 Gef. CH₄O 6,92

4,689 mg Subst.: 13,518 mg CO₂, 4,291 mg H₂O und 0,003 mg Rückstand.

C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber.	C 78,89	H 10,60
C ₃₁ H ₅₀ O ₃	„	79,08	10,71
	Gef.	78,68	10,25

Der durch Diazomethan aus der Säure erhaltene und aus Methanol in feinen, langen Nadeln erhaltene Methylester begann bei 200° zu sintern, bei 205° zu schmelzen und war bei 209° klar geschmolzen.

4,630 mg Subst.: 13,400 mg CO₂, 4,470 mg H₂O. — 3,247 mg Subst.: 1,555 mg AgJ.

C ₃₁ H ₅₀ O ₃	Ber.	C 79,08	H 10,71	CH ₃ O 6,59
C ₃₂ H ₅₂ O ₃	„	79,27	10,82	6,40
	Gef.	78,93	10,80	6,33

Das Bromlacton der Säure wurde erhalten durch Lösen in Eisessig und Versetzen mit einer 10%igen Brom-Eisessiglösung bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe. Durch Zugabe von Wasser wurde das gebildete Bromid ausgefällt, abgesaugt und aus Eisessig-Chloroform 2:1, abs. Alkohol und Äther-Chloroform 1:1 umkrystallisiert. Es wurde in harten, kompakten Krystallen vom Schmp. 234—236° unter Gasentwicklung und Rotfärbung erhalten.

4,979 mg Subst.: 12,180 mg CO₂, 3,950 mg H₂O. — 3,086 mg Subst.: 0,448 mg Br.

C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br	Ber.	C 67,30	H 8,78	Br 14,93
C ₃₁ H ₄₉ O ₃ Br	„	67,77	8,99	14,55
	Gef.	66,75	8,87	14,52

Mit der Ursonsäure¹⁾ C₃₆H₄₈O₃ ist unsere Säure nicht identisch, wie die starke Depression der Mischschmelzpunkte

¹⁾ Sando, J. Bio. Chem. 90, 477 (1931).

der freien Säure und ihre Methylester ergab. Wir danken Herrn Sando für die freundliche Überlassung der Vergleichs-substanzen.

Dagegen scheint sie mit der Oleanolsäure identisch zu sein, deren Schmp. zu 306—308° (korr.), deren Methylester-Schmp. zu 196—198° (korr.) und deren Bromlacton-Schmp. zu 242,2—242,4 (korr.) angegeben wird¹⁾. Da für die Oleanolsäure noch nicht völlig sicher ist, ob sie der C₃₀- oder C₃₁-Reihe angehört, haben wir oben beide Berechnungen angeführt. Eine Entscheidung läßt sich auch auf Grund unserer Analysen nicht fällen.

Der durch Verdampfen des Äthers erhaltene Neutralkörper wurde aus Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform 5:1 2-mal umgelöst. Es wurden 1,8 g einer schwachgelben amorphen Substanz vom Schmp. 214° erhalten, die nach 4-maligem Umlösen aus Chloroform den konstanten Schmp. 245—246° aufwies. Aus der Acetylverbindung konnte durch Verseifung die Substanz endlich aus Chloroform krystallin erhalten werden. Die farblosen, feinen Nadeln schmolzen unverändert bei 245—246°.

4,664 mg Subst.: 13,885 mg CO₂, 4,900 mg H₂O.

C₂₄H₄₂O₂ Ber. C 79,56 H 11,70 Gef. C 79,59 H 11,53

Die Substanz zeigt die Cholestolprobe nach Liebermann, die Reaktion nach Hager-Salkowski gab nur den Farbwechsel von Rot nach Purpur, die grüne Fluorescenz der Schwefelsäure und der Farbübergang der Chloroformlösung von Purpur über Blau, Grün nach Gelb blieb aus. Von Digitonin wird die Substanz C₂₄H₄₂O₂ nicht gefällt.

Die Acetylverbindung wurde durch 8-stündiges Kochen von 0,5 g des Alkohols in 7 ccm Acetanhydrid und Ausfällen mit Methanol erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff-Methanol 1:3 wurden stäbchenförmige Nadeln vom Schmp. 214—216° erhalten.

5,110 mg Subst.: 14,415 mg CO₂, 4,540 mg H₂O.

C₂₆H₄₄O₃ Ber. C 77,17 H 10,10 Gef. C 76,94 H 9,94

¹⁾ A. Winterstein u. W. Hämmele, Z. physiol. Chem. 119, 56 (1931); L. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 20, 327, 1193 (1937) begründen die C₃₀-Formel.

Ein Bromderivat der Verbindung wurde erhalten, indem der Alkohol in Eisessig–Chloroform 2:1 gelöst und mit einer Brom–Eisessiglösung bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe versetzt wurde. Es wurde in abgeplatteten, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 114° gewonnen.

3,312 mg Subst.: 0,590 mg Br.

$C_{24}H_{41}O_2Br$ Ber. Br 18,11 Gef. Br 17,82

Der Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ scheint mit dem von Zellner¹⁾ in *Platanus orientalis* gefundenen identisch zu sein. Ein Mischschmelzpunkt mit der uns von Zellner mit dem Schmp. 250° zur Verfügung gestellten Substanz, wofür wir ihm bestens danken, gab keine Depression. Er lag bei 246–247°, während Zellner für das Acetat seiner Substanz den Schmp. 217° und für das Bromderivat den Schmp. 125° angibt.

Aufarbeitung der Fraktion F₁

Die Fraktion F₁ wurde in abs. alkoholischer Lösung mit einer 4%-igen Lithiumhydroxydlösung fraktioniert gefällt. Aus dem ausgefällten Salz wurde ein Säuregemisch gewonnen, das durch Behandeln mit Petroläther in Ölsäure und eine annähernd auf eine Oxyölsäure stimmende Säure zerlegt wurde. Die Menge der Ölsäure betrug nahezu 2 g, die der Oxyölsäure nur 0,15 g. Diese Säure ließ sich nach den Angaben von M. v. Schmidt²⁾ bei 140° nicht polymerisieren, dürfte also nicht identisch mit der Suberinsäure sein.

Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure wurde nochmals mit Lithiumhydroxyd fraktioniert. Es wurden nach dem Aufnehmen in Petroläther, wobei nochmals ein sehr kleiner Anteil der Oxyölsäure abgetrennt wurden, 3 g Linolsäure erhalten.

0,1107 g Subst.: 0,3098 g CO₂, 0,1094 g H₂O.

$C_{18}H_{32}O_2$ Ber. C 77,10 H 11,40 Gef. C 76,85 H 11,06

Aufarbeitung der Fraktion F₂

Aus 5,3 g der Fraktion wurden mit Digitonin 1,44 g Digitonid — 0,3456 g = 6,5% Sterin — erhalten. Aus dem

¹⁾ Zellner, Mh. Chem. 46, 325 (1925).

²⁾ Mh. Chem. 25, 277 (1904); 31, 347 (1910).

Digitonid wurde das Hessesche Phytosterin vom Schmp. 134,5 bis 135° (Lit. 135°) isoliert. Der Schmelzpunkt des Acetats lag ebenfalls übereinstimmend mit der Lit. bei 119—120°. Aus dem Filtrat der Digitonfällung wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton eine fettige, kleinkrystalline Substanz vom Schmp. 65° erhalten, deren Analyse annähernd auf einen Wachsalkohol $C_{21}H_{44}O$ stimmende Werte gab.

4,705 mg Subst.: 13,980 mg CO_2 , 5,810 mg H_2O .

$C_{21}H_{44}O$ Ber. C 80,80 H 14,10 Gef. C 81,04 H 13,81

Vor dem Abtrennen der Fraktionen F_1 und F_2 war der Fraktion D_2 ein in kaltem Methanol schwer lösliches Produkt entzogen worden. Es wurde öfters mit Entfärbungskohle in siedendem Alkohol behandelt. Aus der Kohle konnten kleine Mengen einer bei 245—250° schmelzenden Substanz herausgelöst werden. Der aus dem Alkohol gewonnene gelbliche Rückstand wurde mit Petroläther bei Raumtemperatur extrahiert. Es blieb ein farbloses Produkt ungelöst, das wiederholt aus Alkohol, Methanol und Chloroform umkrystallisiert wurde. Es schmolz bei 71°. Der Schmelzpunkt änderte sich auch durch Umkrystallisieren aus Essigester nicht mehr.

4,246 mg Subst.: 12,570 mg CO_2 , 5,370 mg H_2O . — 0,0122 g Subst.: 0,1258 g Campher, $\Delta = 12^\circ$.

$C_{21}H_{44}O$ Ber. C 80,80 H 14,10 Mol.-Gew. 312
Gef. „ 80,74 „ 14,15 „ 322

Das Acetylderivat schmolz bei 48°.

Die aus dem Petroläther erhaltene Fraktion stellt eine schwach bräunliche salbenartige Masse dar mit der Durchschnittszusammensetzung $C_{18}H_{30}O$. Ihr konnte mit Digitonin ein Steringemisch vom Schmp. 83° entzogen werden.

Bei dem aus der Fraktion F_1 und F_2 erhaltenen Wachsalkohol handelt es sich unseres Erachtens nicht um eine einheitliche Substanz, sondern um ein Gemisch naher Homologer, zu deren Trennung durch Destillation oder Umkrystallisation die vorhandenen Mengen nicht ausreichten. Zellner glaubt meistens an das Vorliegen des Cerylalkohols $C_{26}H_{54}O$, doch zeigen die angegebenen Schmelzpunkte und Analysen, daß auch in anderen Rindenwachsen diese äußerst schwer trennbaren Gemische höherer Wachsalkohole vorkommen und selten nur

ein einziger auftritt. Z. B. stimmen die Analysenwerte bei *Zizyphus vulg.* Lam.¹⁾ am besten auf den Alkohol $C_{23}H_{48}O$. Brunner²⁾ hat in dem Rindenwachs von *Corylus avellana* den Lignoceryl-alkohol $C_{24}H_{50}O$ gefunden.

Für die einzelnen Substanzen lassen sich, bedingt durch die erwiesene komplexe Natur des Korkwachses, nur annähernde Angaben über ihren Gehalt im Korkwachs machen. Wir schätzen den Gehalt von Arachinsäure auf 1⁰/₀, von Cerotinsäure auf 1, von α -Oxyarachinsäure auf 1,5, von Phellonsäure auf 0,5, von Ölsäure auf 1, von Linolsäure auf 1,5, von Friedelin + Cerin auf 18—19, von der Säure $C_{30}H_{50}O_3$ auf 2, vom Alkohol $C_{24}H_{42}O_2$ auf 2, von Phytosterin auf 0,6 und vom Gemisch der Wachsalkohole auf 10⁰/₀. Rund ein Viertel des Korkwachses oder die Hälfte des Unverseifbaren besteht demnach aus terpenoiden Verbindungen.

Bezüglich der Aufarbeitung der Fraktion P, die aus Cerin und Friedelin bestand, sei auf die Arbeiten von N. Drake³⁾ verwiesen.

¹⁾ Zellner u. Bisko, *Mh. Chem.* **64**, 21 (1934).

²⁾ a. a. O.

³⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1570, 1854 (1935); **58**, 1681, 1684 (1936).