

# Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden

(I. Mittheilung)

von

**W. Seifert.**

Aus dem Laboratorium der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1893.)

Zu der vorliegenden Arbeit hatte mich ursprünglich der auf den Traubenbeeren amerikanischer Reben vorkommende Wachzüberzug angeregt und dies umsomehr, da über die nähere Zusammensetzung dieses Körpers gar keine Angaben in der Literatur zu finden sind. Auch der Eigenschaft und Zusammensetzung des Wachzüberzuges der Traubenbeeren unserer einheimischen Reben (*Vitis vinifera*) wurde noch wenig Aufmerksamkeit geschenkt, trotzdem diese Wachzüberzüge nach Angabe der Önologen den für manche Traubensorten charakteristischen Duft bilden und auch das Bouquet der Weine zu beeinflussen scheinen.

Es mag dieses wohl seinen Grund in den schwierigen Verhältnissen besitzen, unter denen diese Körper in genügender Menge rein zu erhalten sind. Leider war es auch mir unmöglich, grössere Mengen, welche für eine eingehende Untersuchung erforderlich sind, zu erhalten, und werde ich mich daher, was diese Körper anbelangt, nur auf die Anführung einiger Daten beschränken.

Bei den meisten Weinen aus Trauben amerikanischer Reben und deren Hybriden fällt ferner der Umstand auf, dass

dieselben, sobald sie auf den Traubenhülsen vergohren sind, einen mehr oder weniger starken, erdbeerartigen Geschmack, welchen die Amerikaner »Fuchsgeschmack« nennen, besitzen, während derselbe bei jenen Weinen, welche nicht auf den Hülsen vergohren sind, bedeutend abgeschwächt erscheint.

Es lag also auch in dieser Beziehung der Gedanke nahe, dass besondere Inhaltsstoffe der Fruchthaut den Geschmack dieser Weine merklich beeinflussen.

Nach den bisherigen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Traubenhülsen von *Vitis vinifera* bestehen dieselben nebst Wasser vornehmlich aus Cellulose, Eiweisskörpern, geringen Mengen Zuckers, humusartigen Substanzen, verschiedenen organischen Säuren, namentlich Gerbsäure, ferner aus Farbstoff, Weinstein und oxalsaurem Kalk.

Nach Husemann-Hilger<sup>1</sup> enthalten die Früchte, respective deren Saft an organischen Verbindungen: Dextrose, Lävulose, Inosit, Weinsäure, Traubensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Glycolsäure(?), Kohlensäure, Farbstoff, Spuren von Quercitrin, Quercetin und Gerbstoff nebst den allgemein verbreiteten Albuminaten.

Die chemische Zusammensetzung der Hülsen, respective der Früchte von amerikanischen Reben dürfte nur wenig von jener abweichen, welche die Früchte von *Vitis vinifera* zeigen; vorläufig fehlen jedoch eingehendere Untersuchungen und es ist dieses vielleicht ein Grund dafür, dass das relativ reichliche Vorhandensein des im Nachstehenden beschriebenen Körpers in den Traubenbeeren übersehen wurde. Dass derselbe auch in den Beeren von *Vitis vinifera* vorkommt, habe ich durch vorläufige Versuche, auf welche ich in der Folge noch zu sprechen komme, nachzuweisen versucht.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Die Pflanzenstoffe, 1884, S. 888.

<sup>2</sup> Über den Bau und die Zusammensetzung der Traubenbeeren von *Vitis vinifera* hat Schuler (öno-log. Jahresberichte, 1880, S. 70) eingehende Studien gemacht. Nach demselben besteht die zwischen der Oberfläche und dem Ader-netz der 9 äusseren Stränge liegende abziehbare Schichte, gewöhnlich »Hülse« genannt, aus einer 3—6 Mikromillimeter dicken Cutikula, auf der sich nach aussen kleine Körnchen Wachs, der Reif (Duft) der Beeren finden. Daran schliessen sich nach innen 7—13 Zellreihen tafelförmiger, starkwandiger Zellen.

Über das Verfahren, welches ich zur Gewinnung dieses Körpers und der Wachssubstanz eingeschlagen habe, hatte ich bereits in einer kurzen Notiz an anderer Stelle berichtet (siehe Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892, Heft 14) und eine eingehendere Untersuchung dieser Körper in Aussicht gestellt. Danach hatte ich schon im Herbst des Jahres 1891 eine Anzahl amerikanischer Traubensorten zur Gewinnung obgenannter Körper verwendet, und zwar die Sorten: Elvira, Black july, Marion, Cunningham, Triumph, Othello, Huntingdon, Vialla, Herbe mont, Pulliat, Senasqua, Jacquez und York-Madeira. Sämmtliche Sorten erscheinen als Kreuzungsproducte amerikanischer *Vitis*-Arten mit mehr oder weniger hervortretendem Labruska-, Riparia- oder Aestivalis-Charakter,<sup>1</sup> welche zum Theil bereits in den Jahren 1858 bis 1862 behufs Bekämpfung des Mehlthaus (*Oidium Tuckeri*), sowie später wegen ihrer grösseren Widerstandsfähigkeit gegen die zuerst in Frankreich verheerend auftretende Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) nach Europa eingeführt und cultivirt wurden.

Im Herbst des Jahres 1892 habe ich gleichfalls eine Anzahl Traubensorten, und zwar York-Madeira, Cunningham, Huntingdon, Vialla und Marion zur Gewinnung des bereits erwähnten Körpers und der Wachssubstanz verwendet und verfuhr damit folgendermassen:

Die Beeren wurden, ohne sie zu verletzen, mit kleinen Scheeren von den Kämmen abgeschnitten und mit der Vorsicht, sie nicht zu zerdrücken, in Glasflaschen von 10—15 l Fassungsraum gebracht, sodann mit Chloroform übergossen und mehrere Tage der Einwirkung des Chloroform überlassen. Bei den Traubensorten vom Jahre 1891 befand sich das Chloroform

Die grösste Mannigfaltigkeit bezüglich des Zellinhaltes fand er bei der äusseren Schichte, dem Hautgewebe und den bis zum Adernetz reichenden äusseren, ablöslichen Zellen. Er fand darin Eiweissstoffe, Chlorophyll und dessen Zersetzungsproducte, Farbstoff, Gerbstoff, bouquetverleihende Stoffe, Zucker, Krystalle von Weinstein und oxalsaurem Kalk. Bezüglich der bouquetverleihenden Stoffe gelang es ihm nur bei Labruska in den drei ersten Zellenlagen, helle, in starker Kalilauge lösliche Kügelchen nachzuweisen.

<sup>1</sup> Siehe Babo-Mach, Weinbau, 1893, S. 230, sowie Foëx et Vialla, Ampelographie américaine; Montpellier, 1883, und Millardet, Espèces de vignes d'origine américaine, Paris, 1885.

8—10, bei jenen von 1892 bloss 2 Tage auf den Beeren, da durch den Druck der eigenen Schwere die Beeren bei längerem Stehenlassen etwas Most austreten liessen. Sodann wurde das Chloroform abgegossen, respective im Scheidetrichter vom ausgetretenen Most getrennt. Dasselbe hatte eine goldgelbe Farbe angenommen, war sonst klar geblieben und hinterliess nach dem Abdestilliren einen festen, gelblichbraunen, balsamisch riechenden Rückstand.

Folgende Tabelle zeigt die Menge der erhaltenen Rückstände bei den einzelnen Traubensorten vom Jahre 1891.

Traubensorte	Traubengewicht in <i>kg</i>	Chloroformrückstand	
		in <i>g</i>	in <i>g</i> pro 100 <i>kg</i>
Elvira .....	5·50	2·51	45·6
Black july .....	3·20	1·46	45·6
Marion .....	8·30	5·33	64·2
Cunningham .....	7·85	4·28	54·5
Triumph .....	9·85	2·48	25·2
Othello .....	11·00	2·04	18·5
Huntingdon .....	11·25	1·81	16·0
Vialla .....	10·20	4·94	48·4
Herbemont .....	8·10	3·70	45·6
Pulliat .....	1 50	0·68	45·3
Senasqua .....	1·40	0·64	45·7
Jacquez .....	10·00	3·99	39·9
York Madeira .....	15·00	13·38	89·2
Summe ..	103·15	47·24	

Bei den Traubensorten des Jahres 1892 wurde die Menge des Rückstandes auf das Gewicht der Beeren bezogen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Traubensorte	Beeren- gewicht in <i>kg</i>	Chloroformrückstand	
		in <i>g</i>	in <i>g</i> pro 100 <i>kg</i>
York Madeira . . . . .	55·0	28·5	51·8
Cunningham . . . . .	7·6	5·0	65·7
Huntingdon . . . . .	3·6	1·5	41·6
Vialla . . . . .	3·6	2·3	63·8
Marion . . . . .	2·9	1·1	37·9
Summe . . . . .	72·7	38·4	

Da die Ausbeute an Untersuchungsmaterial doch nur eine verhältnissmässig geringe war, sah ich mich gezwungen, die Chloroformauszüge der verschiedenen Traubensorten beider Jahrgänge vereinigt zur Untersuchung zu verwenden.

Zu diesem Behufe wurden die Rückstände vor Allem mit Wasser ausgelaugt, sodann am Filter gesammelt und gewaschen. Das Filtrat war schwach grünlichgelb gefärbt, opalisirend, harzig riechend, von schwach saurer Reaction und hinterliess nach dem Verdampfen am Wasserbade einen bräunlich gefärbten Rückstand, welcher mit Eisenchlorid keine Reaction gab und nur schwach adstringirend schmeckte. Da er nur eine geringe Menge ausmachte, so habe ich ihn unberücksichtigt gelassen. Das Chloroform hatte demzufolge so gut wie gar keinen Gerbstoff aus den Beeren aufgenommen; ebenso hatte das Chloroform nur wenig von sonstigen in Wasser löslichen Substanzen gelöst und ich schritt daher zur Untersuchung der übrigen in Wasser unlöslichen Substanz.

Nachdem dieselbe bei gelinder Wärme — bei 50—60° — getrocknet worden war, wurde die etwas zusammengebackene Masse zerrieben, in absoluten Alkohol eingetragen und am Wasserbade erwärmt; hiebei ging der grösste Theil bis auf eine

<sup>1</sup> Aus vorstehenden Verhältnisszahlen ersieht man, dass die Menge der Chloroformextracte sowohl untereinander, als auch bei den gleichnamigen Sorten sehr variirt.

braune, an der Gefässwandung haftende Masse in Lösung. Nach dem Erkalten schied sich jedoch eine bedeutende Menge gallertartig aus. Es wurde daher dieser in kaltem, absolutem Alkohol unlösliche Antheil abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, das klare, schwach gelb gefärbte Filtrat etwas eingeengt und vor Staub geschützt zur Krystallisation hingestellt. Ich will diese Lösung mit *A* bezeichnen.

Die gelatinöse Ausscheidung hingegen wurde an der Luft getrocknet, wobei sie stark einschrumpfte, mehrmals mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, schliesslich heiss gelöst und von der an den Wandungen haftenden braunen Masse abgegossen. Nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt war, wurde zum Trocknen bei Zimmertemperatur hingestellt und so ein amorph erscheinender, schwach röthlich gefärbter Körper erhalten; ich bezeichne diesen Theil mit *B*.

Die an den Gefässwandungen haftende braune Masse hingegen wurde mit heissem Alkohol mehrmals abgespült, in Chloroform gelöst, die Lösung filtrirt und das Chloroform abgedunstet, welches dann die durchscheinende braune Masse *C* zurückliess.

Aus der mit *A* bezeichneten Lösung schieden sich nach 24 Stunden bereits feine, concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche sich nach Verlauf von 14 Tagen zu einem Krystallbrei vereinigten. Die so erhaltenen Krystalle wurden am Filter gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen, nochmals aus absolutem Alkohol auf die gleiche Weise umkrystallisirt, sodann auf Thonplatten gestrichen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute der so erhaltenen krystallinischen Substanz betrug gegen 16 g; es musste daher bei der nachfolgenden Untersuchung sehr sparsam damit umgegangen werden.

Ich will diesen Körper vorläufig seiner Herkunft nach mit Vitin bezeichnen. Es besitzt Seidenglanz, ist rein weiss, ohne besonderen Geschmack und Geruch.

Was die Löslichkeit des Vitin anbelangt, ergab sich folgendes:

In Wasser ist Vitin vollständig unlöslich. In heissem Alkohol ist dasselbe leicht, in kaltem schwerer löslich; die siedend

heisse Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil flockig aus. In Chloroform löst sich Vitin leicht, ohne vorher zu quellen, etwas weniger leicht in Äther und Teträchlorkohlenstoff. Benzol, Toluol und Xylol lösen in der Kälte schwer, leichter in der Wärme; aus der warmen Lösung scheidet sich das Vitin beim Erkalten grösstentheils wieder aus.

Ähnlich verhält sich Aceton und Schwefelkohlenstoff.

In Petroleumäther ist das Vitin nahezu unlöslich. Eisessig löst es in der Wärme leicht und scheidet es beim Erkalten gelatinös aus.

Phenol vermag grössere Mengen namentlich in der Wärme aufzunehmen.

In verdünnter wässriger Alkalilösung ist das Vitin schwer löslich; in Natroncarbonat löst sich dasselbe gleichfalls schwer, ohne merkliche Kohlensäureentwicklung und wird daraus durch Säuren als Gallerte ausgeschieden.

Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts.

Zur Ermittlung des spezifischen Drehungsvermögens wurde eine nahezu gesättigte alkoholische Lösung des Vitin hergestellt, und zwar enthielten  $100 \text{ cm}^3$   $0.4175 \text{ g}$  Substanz.

Die Rechtsdrehung im Halbschattenapparat bei Natriumlicht und  $18^\circ \text{ C}$ . betrug im Mittel mehrerer Ablesungen  $+30'$  oder  $0.50$  Kreisgrade, die Länge des Rohres  $200 \text{ mm}$ .

Berechnet man daraus die spezifische Drehung, so erhält man nach der Formel  $\frac{\alpha D \cdot 100}{c \cdot l}$ , worin  $\alpha$  den Drehungswinkel bei Natriumlicht,  $c$  die Gramme in  $100 \text{ cm}^3$  und  $l$  die Länge des Rohres in Decimetern ausdrückt:

$$[\alpha]D = +59^\circ 87.$$

Der Schmelzpunkt wurde bei vorhergehender starker Sinterung und Bräunung bei  $250\text{--}255^\circ$  gefunden.

Erhitzt man das Vitin bis zum Schmelzen und lässt dann erkalten, so schießen aus der amorph erscheinenden, braunen Masse lange, nadelförmige Krystalle hervor. Die alkoholische Lösung reagirt sauer, gibt mit Kali- oder Natronlauge neutralisirt und mit Wasser verdünnt, eine weisse, opalisirende

Flüssigkeit, welche beim Durchschütteln stark schäumt und durch Säuren zersetzt wird. Metallsalzlösungen geben darin voluminöse Niederschläge.

### Einwirkung von Säuren.

Verdünnte Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, ebenso concentrirte Chlorwasserstoffsäure scheinen keinen merklichen Einfluss auf das Vitin auszuüben. Durch concentrirte Schwefelsäure wird dasselbe orangeroth gefärbt und theilweise gelöst; die Färbung hält tagelang unverändert an. Durch Wasser wird Vitin aus der schwefelsauren Lösung scheinbar unverändert ausgeschieden.

Mit concentrirter Salpetersäure färbt sich das Vitin in der Kälte schwach röthlich; beim Erwärmen löst es sich unter Zersetzung vollständig, hiebei tritt starke Entwicklung brauner Dämpfe auf, wodurch die Flüssigkeit etwas ins Schäumen geräth, zugleich scheiden sich an der Oberfläche ölarartige Tropfen aus, die beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarren. Fügt man Wasser zu der salpetersauren Lösung, so scheidet sich noch mehr von diesem Körper aus, welcher von dottergelber Farbe, amorph, in Äther leicht löslich ist und einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Er löst sich in Kaliumcarbonatlösung mit intensiv rothbrauner Farbe und wird daraus wieder durch Säuren gefällt.

Ähnlich wie Abietinsäure und Urson gibt auch das Vitin mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure schöne Farbenreactionen. Löst man eine geringe Menge Vitin in 3—4 Tropfen Essigsäureanhydrid unter Erwärmen und lässt nach dem Erkalten viel concentrirte Schwefelsäure hinzufließen, so erhält man eine purpurrothe Lösung, welche in bedeutender Verdünnung stark fluorescirt. Das Absorptionsspectrum derselben zeigt eine starke Auslöschung zwischen *E* und *b*, während die orangerothe Lösung des Vitin mit Schwefelsäure allein ein dunkles Band im Grün zwischen *D* und *E* und eine continuirliche Auslöschung von *F* angefangen in Blau und Violett zeigt. Setzt man dem in Essigsäureanhydrid gelösten Vitin nur wenige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so erhält man eine tiefblauviolette Färbung. Das Spectrum zeigt



sodann eine schwache Auslöschung zwischen *C* und *D* und ein breites Band bei *E*. Zum Vergleich der Farbenreactionen des Vitin mit jenen der Abietinsäure und des Urson wurden letztere auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt und die Absorptionsspectra graphisch dargestellt. (Siehe die beigegebene Tafel).

Verdampft man Vitin mit Salzsäure und Eisenchlorid unter mässigem Erwärmen bis zur Trockene, so entsteht zuerst eine roth-, dann blauviolette Färbung, welche schliesslich in ein schmutziges Dunkelgrün übergeht. Diese Reaction scheint mit jener des Cholesterin nahe übereinzustimmen. Im Übrigen zeigen diese Reaction auch die Abietinsäure, das Gentiol und Urson und viele Harzsäuren.<sup>1</sup>

Zur Analyse wurde mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Vitin verwendet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat im beiderseits offenen Rohr vorgenommen.<sup>2</sup>

- I. 0·2850 g Substanz gaben 0·8260 g Kohlensäure und 0·2822 g Wasser.  
 II. 0·1304 g Substanz gaben 0·3766 g Kohlensäure und 0·1273 g Wasser.  
 III. 0·2744 g Substanz gaben 0·7962 g Kohlensäure und 0·2702 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{16}O$
	I.	II.	III.	
C . . . . .	79·04	78·76	79·13	78·94
H . . . . .	11·00	10·84	10·94	10·52

Aus den vorstehenden Analysenzahlen berechnet sich demnach die einfachste empyrische Formel  $C_{10}H_{16}O$ . Behufs Bestimmung des Moleculargewichtes bediente ich mich sowohl der

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, Heft 4, S. 260.

<sup>2</sup> Die Verbrennungen mit Kupferoxyd gaben durchwegs zu niedrige Werthe für Kohlenstoff.

kryoskopischen Methode mittelst des Eykmann'schen Depressimeters als auch der Siedemethode. Als Lösungsmittel für die erstere Methode wurde Phenol verwendet und die Constante 76 in Rechnung gezogen.

	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht
	der Substanz	des Lösungsmittels			
1.	0·3618	12·763	2·834	0·825	259
2.	0·8028	12·763	6·289	1·725	277

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode wurde als Controle im Beckmann'schen Apparate mit Eisessig (Constante = 25·3) vorgenommen.

	Substanz g	Eisessig g	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·2612	35·72	0·055	336
2.	0·4997	35·72	0·115	307

Aus den Moleculargewichtsbestimmungen geht hervor, dass die Molecularformel doppelt so gross ist, als jene, welche aus den Elementaranalysen berechnet wurde und ist daher  $C_{20}H_{32}O_2$  zu schreiben.

### Monoacetylvitin.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit obiger Formel liefert das Acetylderivat, welches gleichzeitig Aufschluss über die Function eines Sauerstoffatoms gab.

1·3 g Vitin wurden mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und mit Essigsäureanhydrid im Überschuss 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei,

welcher in Wasser gegossen, sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde. Das schwach gelb gefärbte Product ist in Alkohol schwer, dagegen in Äther und Benzol sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag nach vorhergehender Sinterung und Bräunung bei 239° C. Aus Benzol krystallisirt dasselbe in langen, nadelförmigen Krystallen.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine gleiche Menge Vitin auf dieselbe Weise mit Essigsäureanhydrid durch 10 Stunden gekocht und ein vollständig gleichartiges Product erhalten.

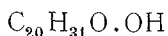
Da das Vitin mit Kalilauge gekocht und mit Phosphorsäure im Überschuss versetzt, bei der Destillation kein saures Destillat abgibt, so wurde die Acetylbestimmung ausgeführt. Das Acetylproduct wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und sodann im Wasserdampfstrom die gebildete Essigsäure abdestillirt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Die übergegangene Essigsäure wurde sodann durch Titration ermittelt.

0·521 g Substanz lieferten 0·0896 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}O_2(C_2H_3O)$
$C_2H_3O$ . . . . 12·32	12·42

Demnach enthält das Vitin eine Hydroxylgruppe und kommt demselben die Formel



zu.

Brom wirkt auf Vitin substituierend ein; der erste Tropfen Brom färbte die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gelb, bei weiterem Zusatz fand eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Das Reactionsproduct wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Alkalische Silbernitratlösung wird von Vitin nicht reducirt; die Prüfung nach der Zeisel'schen Methode auf Methoxyl ergab ein negatives Resultat. Das Molekül enthält daher weder eine Aldehyd- noch eine Methoxylgruppe; ob der übrige Sauerstoff einem Carbonyl angehört, muss vorläufig wegen Mangel an Untersuchungsmaterial dahingestellt bleiben.

#### Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat.

4 g Ätzkali wurden in einer Silberschale mit wenig Wasser in Lösung gebracht, sodann 1 g Vitin hinzugegeben und sodann so lange erhitzt, bis das Wasser verdampfte und das Kalihydrat als solches zu schmelzen begann. Das Erhitzen wurde unter stetem Umrühren so lange fortgesetzt, bis sich die theilweise zu Klümpchen geballte Substanz etwas zu bräunen begann, sodann wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Hierbei zeigte sich, dass das Vitin von schmelzendem Kali wenig angegriffen wird, da sich das Vitin beim Ansäuern mit Schwefelsäure grösstentheils wieder ausschied. Nachdem abfiltrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volum Äther zweimal ausgeschüttelt worden war, blieb nach dem Abdestilliren und Verjagen der letzten Reste des Äthers eine gelblichgrüne, syrupöse Masse zurück, welche in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbe annahm. Mit einer Lösung von neutralem, essigsaurem Blei entstand ein gelblicher Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach vollständiger Abscheidung des Schwefelbleies ein Filtrat lieferte, welches mit Eisenchlorid die gleiche Farbenreaction wie oben gab. Da die Menge des Ätherextractes jedoch zu gering war, so war eine weitere Untersuchung desselben unmöglich.

#### Salze des Vitin.

Da das Vitin schwach sauer reagirt und mit Metallsalzlösungen theilweise schwer lösliche Niederschläge gibt, so war es von Interesse, zu prüfen, ob dasselbe Salze von constanter Zusammensetzung zu bilden vermag. Die einfache Titration mit  $\frac{1}{2}$ -normaler, alkoholischer Kalilauge führte zu keinem

befriedigenden Resultat, wesshalb zur Darstellung womöglich krystallisirter Verbindungen geschritten wurde.

Ammonsalz. — Versetzt man die alkoholische Vitinlösung mit Ammoniak im Überschuss und verdünnt dann stark mit Wasser, so scheiden sich nach ein- bis zweitägigem Stehen lange, nadelförmige Krystalle des Ammonsalzes aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich. Behufs Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz nach der Kjeldahl'schen Methode verarbeitet und das aus dem Platindoppelsalz erhaltene Platin gewogen. Danach gaben 0·218 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0·0286 g Platin, entsprechend 0·005 g Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}(NH_4)O_2 \cdot C_{20}H_{32}O_2$
NH <sub>3</sub> . . . . .	2·29 <sup>1</sup>	2·72

Kalksalz. — Dasselbe wurde durch doppelte Zersetzung erhalten. Hiezu wurde das Vitin in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali genau neutralisirt, sodann mit der mehrfachen Menge Wassers verdünnt, mit Chlorcalciumlösung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Hiebei schied sich das Kalksalz in Form langer, feiner Krystallnadeln aus. Mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, lieferten

I. 0·1876 g Substanz 0·0078 g Calciumoxyd.

II. 0·2008 g Substanz 0·0086 g Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{31}O_2)_2 Ca \cdot 2 C_{20}H_{32}O_2$
	I	II	
CaO . . . . .	4·15	4·28	4·46

Kupfersalz. — Auch dieses Salz wurde durch doppelte Zersetzung, jedoch in etwas modificirter Weise erhalten; die alkoholische Vitinlösung wurde mit einer alkoholischen Lösung

<sup>1</sup> Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Werth dürfte sich dahin erklären lassen, dass das Ammonsalz leicht dissociirt.

von Kupferacetat und Ammoniak im Überschuss versetzt, so dann solange gekocht, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Hierauf fiel auf Zusatz von beiläufig der dreifachen Menge Wassers ein dunkelblauer Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet und gepulvert ein hellblaues Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop erscheint das Kupfersalz in Gestalt kleiner, nadelförmiger Krystalle, welche häufig zu Büscheln vereinigt sind.<sup>1</sup>

I. 0·1855 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·0114 g Kupferoxyd.

II. 0·1634 g Substanz gaben 0·0101 g Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		(C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu · 2 C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
CuO . . . . .	6·14	6·18		6·18

Bleisalz. — Dasselbe wurde in der Weise wie das Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt und bei 100° getrocknet; es war nicht krystallinisch.

0·3206 g Substanz gaben 0·0658 g Bleisulfat oder 0·04839 g Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
				(C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb · 2 C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
PbO . . . . .	15·09			15·65

Silbersalz. — Dieses wurde hergestellt, indem die alkoholische, mit Kalilauge genau neutralisirte Lösung von Vitin mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt und sodann mit Wasser verdünnt wurde. Der anfänglich weisse Niederschlag hatte beim Trocknen im Wassertrockenschrank bei 100° eine schwach röthliche Färbung angenommen. Das Silbersalz ist in Äther löslich.

<sup>1</sup> Ich habe leider unterlassen, dieses Kupfersalz auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen.

0·1452 g Substanz gaben 0·0220 g Silber, entsprechend  
0·02363 g Silberoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}AgO_2 \cdot C_{20}H_{32}O_2$
Ag <sub>2</sub> O . . . . .	16·27	16·18

So viel aus der Untersuchung der vorstehenden Salze hervorgeht, scheint das Vitin nur saure Salze zu bilden.<sup>1</sup>

Es erübrigt noch anzuführen, dass dieselben Verhältnisse, wie sie sich bei den Traubenbeeren amerikanischer Rebensorten ergeben haben, auch bei den Früchten der *Vitis vinifera* vorzukommen scheinen.

Da mir augenblicklich frische Trauben von *Vitis vinifera* nicht zur Verfügung standen, so verwendete ich zu meinem Versuch Hülsen, welche von Gährversuchen herrührten. Das Gewicht der Beeren betrug zur Zeit des Versuches 1135 g. Nachdem der Most auf den Hülsen vergohren, der Wein abgepresst und die Kerne aus den Treestern entfernt worden waren, wurden die Hülsen mit Chloroform übergossen und drei Tage so stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform, welches sich grünlich gefärbt hatte, abdestillirt und der Rückstand bei 100° getrocknet. Derselbe betrug 0·6630 g, was auf 100 kg bezogen 58·4 g ausmacht. Sieht man von der Verunreinigung durch Chlorophyll ab, welche in diesem Falle etwas stärker sein musste, so dürfte ein wesentlicher Unterschied in der Menge der durch Chloroform extrahirbaren Körper gegenüber den Beeren amerikanischer Traubensorten nicht bestehen.

Der mit heissem Wasser gereinigte Rückstand zeigte bei der Behandlung mit Alkohol gleichfalls einen in kaltem absoluten Alkohol löslichen und einen darin schwer löslichen Theil, welcher heiss gelöst nach dem Erkalten sich gallertartig aus-

<sup>1</sup> Ein ähnliches Verhalten fand H. Mach (Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, Heft 4, S. 199) bei der Abietinsäure; derselbe hat sich vergeblich bemüht, neutrale Salze der Abietinsäure zu erhalten. Seine Versuche bezogen sich auf das Kalium-, Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

scheidet. Weiters zeigte der sich bereits in kaltem Alkohol lösende Antheil ähnliche Eigenschaften und mit Schwefelsäure dieselbe orangerothe Färbung, wie das Vitin.

Damit dürfte vorläufig dargethan sein, dass auch in den Beeren von *Vitis vinifera* ein dem Vitin sehr nahestehender Körper vorkommt.

---

Da mir in diesem Herbst eine grössere Menge Arbeitsmaterial zu Gebote stehen dürfte, so behalte ich mir die weitere Untersuchung über das Vitin vor.

---

Schliesslich sei es mir gestattet, über die Untersuchung der im Eingang mit *B* und *C* bezeichneten Körper, so weit eine solche das geringe Material zulies, kurz Mittheilung zu machen.

Der erstere, mit *B* bezeichnete Körper ist in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer löslich, löste sich dagegen leicht in heissem Alkohol, während der mit *C* bezeichnete Körper auch darin ungelöst blieb. Auf diese Weise konnten beide Körper leicht getrennt werden. Um eine möglichst vollständige Reinigung des alkohollöslichen Theiles zu erzielen, wurde derselbe zu wiederholtenmalen in heissem Alkohol gelöst, die Lösung noch heiss von dem ungelöst bleibenden Antheil abgossen und der Alkohol wiederum abdestillirt, bis schliesslich eine in heissem Alkohol klar lösliche Substanz erzielt wurde. Der so gereinigte Körper schied sich nach dem Erkalten der heissen alkoholischen Lösung gallertartig aus und stellte nach dem Abdampfen des Alkohols eine bräunlichgelbe, in dünner Schichte durchscheinende wachsartige Masse dar. Die Ausbeute an diesem Körper betrug, beide Jahrgänge zusammengenommen, gegen 5 g. Dieser wachsartige Körper hatte seinen Schmelzpunkt bei 69—70°, besass einen angenehmen, an Melissenöl erinnernden Geruch, wurde von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur wenig angegriffen, löste sich darin in der Wärme mit röthlichbrauner Farbe und reagirte in alkoholischer Lösung sauer.



Bei der Analyse ergaben

0·2537 g Substanz 0·7477 g Kohlensäure und 0·2969 g Wasser.

Dies entspricht einer Zusammensetzung von 80·37% Kohlenstoff, 12·99% Wasserstoff und als Rest 6·64% Sauerstoff.

Den äusseren Eigenschaften und der vorstehenden Zusammensetzung nach, hatte ich es hier am wahrscheinlichsten mit einem wachsartigen Körper zu thun; da sich aber aus den gefundenen Werthen eine empyrische Formel weder für einen Wachsalkohol, noch für eine höhere Fettsäure, noch für einen Ester derselben berechnen liess, so lag jedenfalls kein einheitlicher Körper vor, wesshalb behufs Trennung der Fettsäuren von den Wachsalkoholen mit alkoholischem Natron verseift, die trockene Natronseife mit Petroläther extrahirt und das fettsäure Alkali auf diese Weise von den Wachsalkoholen befreit wurde.

Die nur geringe Ausbeute an Wachsalkoholen wurde mit Petroläther einer fractionirten Extraction unterzogen. Bei den einzelnen Fractionen wurden folgende Schmelzpunkte gefunden:

I.	Fraction	Schmelzpunkt	62°
II.	»	»	66
III.	»	»	74
IV.	»	»	79

Die quantitativ bedeutendste Fraction II, welche weiss und körnig krystallinisch war, ergab bei der Analyse folgende Werthe.

0·2158 g Substanz gaben 0·6506 g Kohlensäure und 0·2712 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O (Myrcylalkohol)
C . . . . .	82·22	82·19
H . . . . .	13·96	14·15

Zur Gewinnung der Fettsäuren wurde die vom Wachsalkohol befreite Natronseife mit Alkohol mehrmals ausgekocht und die Lösung im Heisswassertrichter filtrirt. Aus der er-

kalteten alkoholischen Lösung schied sich die Seife zum Theil gallertartig aus. Behufs Abscheidung der Säuren wurde mit wässriger Chlorbariumlösung gefällt, der Niederschlag mit Alkohol nachgewaschen, sodann mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Auskochen mit Wasser gereinigt. Die getrockneten Fettsäuren wurden sodann gleichfalls einer fractionirten Extraction mit Petroleumäther unterworfen und der Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen bestimmt.

I. Fraction	Schmelzpunkt	75°
II. »	»	79
III. »	»	80

Am reichlichsten erwies sich die II. und III. Fraction.

Da eine weitere Fractionirung mit Magnesiaacetat bei dem geringen Material nicht durchführbar war, so verwendete ich die Säure der II. Fraction, welche am reichlichsten erhalten wurde und am reinsten zu sein schien, zur Analyse.

- I. 0·2416 g Substanz gaben 0·7043 g Kohlensäure und 0·2915 g Wasser.  
 II. 0·2618 g Substanz gaben 0·7612 g Kohlensäure und 0·3126 g Wasser.  
 III. 0·2334 g Substanz gaben 0·6801 g Kohlensäure und 0·2745 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{27}H_{54}O_2$ (Cerotinsäure)	$C_{30}H_{60}O_2$ (Melissinsäure)
C . . . . .	79·50	79·29	79·46	79·02	79·64
H . . . . .	13·40	13·26	13·06	13·17	13·27

In gleicher Weise, wie mit dem in heissem Alkohol löslichen Theil B, wurde mit dem darin unlöslichen Körper C, dessen Schmelzpunkt bei 72° gefunden wurde, verfahren. Nachdem derselbe mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht worden war, um den alkohollöslichen Theil vollständig zu entfernen, wurde mit alkoholischem Natronhydrat so lange gekocht, bis der grösste Theil in Lösung gegangen war. Der

geringe, noch ungelöst bleibende dunkelbraune Rückstand wurde unberücksichtigt gelassen. Mit der so dargestellten Natronseife wurde im Übrigen so verfahren, wie bei dem Körper *B*.

Der Schmelzpunkt der Wachsalkohole wurde bei zwei Fractionen bestimmt.

I. Fraction	Schmelzpunkt	72°
II. »	»	78·5

Die Fraction II wurde neuerdings aus Petroläther umkrySTALLISIRT und hatte sodann den Schmelzpunkt bei 79°.

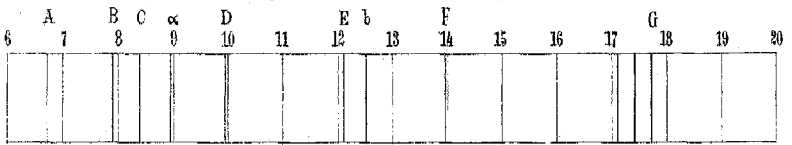
Die Fettsäuren besaßen in vier Fractionen folgende Schmelzpunkte:

I. Fraction	Schmelzpunkt	60°
II. »	»	63—64°
III. »	»	69·5
IV. »	»	78—79°

Obzwar die einzelnen Fractionen, sowohl der Alkohole wie der Säuren, nach einer einmaligen Fractionirung noch keine vollkommen reine Körper enthalten konnten, so dürfte doch die Vermuthung ausgesprochen werden können, dass die Wachssubstanz der Traubenbeeren grösstentheils aus solchen Verbindungen besteht, welche einerseits dem Ceryl- und Myricylalkohol, anderseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahe stehen.

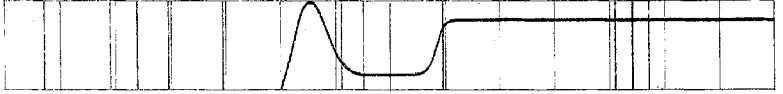
Hoffentlich dürfte auch bezüglich der Wachskörper ein reichhaltigeres Material mich in die Lage versetzen, eingehendere Untersuchungen vornehmen zu können.

Graphische Darstellung der Absorptionsspektre von Vitin, Abietinsäure und Urson.



Commenlinien.

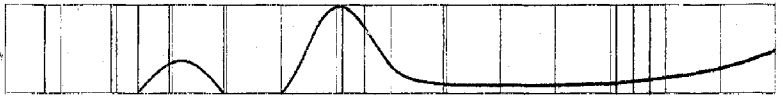
Vitin mit concentrirter Schwefelsäure.



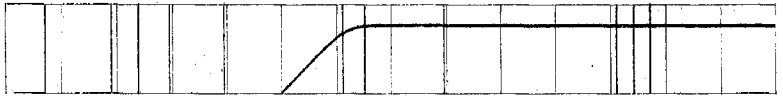
Vitin mit 3 Tropfen Essigsäureanhydrid und viel conc. Schwefelsäure



Vitin in Essigsäureanhydrid gelöst mit wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure

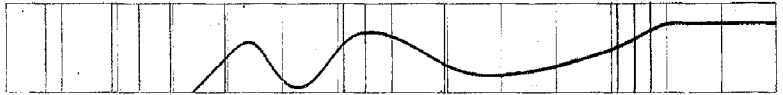


Abietinsäure in concentr. Schwefelsäure gelöst.



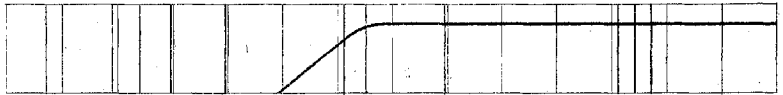
Röthlich gelbe Lösung mit schwach grünlichgelber Fluorescenz.

Abietinsäure mit Essigsäureanhydrid gelöst und wenig Schwefelsäure



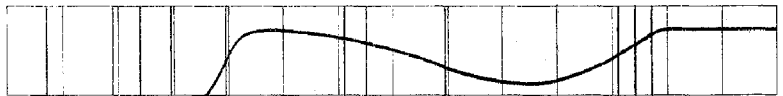
Anfangs blaviolett, dann kirschrothe Färbung.

Urson mit concentrirter Schwefelsäure.



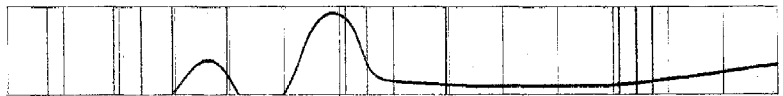
Orangegelbe Lösung ohne Fluorescenz.

Urson mit 3 Tropfen Essigsäureanhydrid und viel conc. Schwefelsäure.



Purpurrothe Lösung ohne Fluorescenz.

Urson mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure.



Blaviolette Lösung mit sehr schwacher Fluorescenz.

Lith. Anstalt v. J. Barth, W. Wien