

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

IX. Zur Chemie der Rinden 1

Von

Chaja Feinberg, Johann Herrmann, Leopoldine Röglsperger und
Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1923)

Die bisher veröffentlichten chemischen Untersuchungen von Baumrinden beziehen sich fast ausschließlich auf praktisch verwertbare Objekte; selbst die Rinden unserer gewöhnlichen heimischen Laubbäume sind bis jetzt gar nicht oder nur wenig studiert und die vorhandenen spärlichen Angaben stammen meist aus älterer Zeit. Es besteht hier eine Lücke, die auszufüllen die Aufgabe der vorliegenden und einer später folgenden Arbeit bildet. Um Wiederholungen zu vermeiden sei hier bemerkt, daß in allen Fällen nur jüngere glatte Astrinden, keine alten Stammrinden mit Borke zur Untersuchung kamen, daß die Materialien im lufttrockenen, feingepulverten Zustand verarbeitet wurden und daß der Analysengang in allen Fällen der gleiche war, übereinstimmend mit dem in der VII. Abhandlung angegebenen; demgemäß ist auch die Bezifferung der auf Grund der verschiedenen Löslichkeit gebildeten Stoffgruppen die gleiche wie dort. Bei jeder Art sind auch einige quantitative Bestimmungen gemacht worden, um ein beiläufiges Bild von der Menge der wichtigeren Stoffgruppen zu gewinnen.

1. Feldahorn (*Acer campestre* L.).

(Experimentell bearbeitet von J. Herrman.)

Das Material war im Winter bei Mödling gesammelt worden. Die Rinde ist bisher, von Aschenanalysen¹ abgesehen, noch nicht untersucht worden, über die Bestandteile der jungen Triebe liegt eine Arbeit von Schulze und Bosshard² vor. Die verarbeitete Menge betrug 5 kg.

¹ Webmer, Die Pflanzenstoffe, 1911 S.

² Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 9, 420.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine dunkelgrüne Masse.

4·0680 g verbrauchten zur Verseifung 18·1 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·0230 g KOH), Verseifungszahl 102·3 und gaben 1·978 g = 48·5 % Unverseifbares.

2·985 g verbrauchten zur Neutralisation 9·8 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02854 g KOH), somit Säurezahl 93·7.

Auffallend ist der große Gehalt an freien Fettsäuren.

Das Rohfett wurde verseift und mit Äther der unverseifbare Anteil ausgeschüttelt. Die Reinigung des letzteren erfolgte wie gewöhnlich zunächst aus Essigester, dann aus Alkohol mit Tierkohlezusatz. Da das erhaltene Produkt sich als ein Gemisch erwies, folgte nun eine fraktionierte Krystallisation aus Petroläther und Alkohol, die zur Isolierung zweier einheitlicher Körper führte. Der eine, in kaltem Petroläther schwerer lösliche Stoff, ist auch in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, zeigt den Fp. 79°, gibt keine Cholestolreaktion und ist optisch inaktiv.

Analyse: 3·464 mg Substanz gaben 4·409 mg H₂O und 10·373 mg CO₂, somit H = 14·26 %, C = 81·67 %. 4·006 mg Substanz gaben 5·097 mg H₂O und 12·003 mg CO₂, somit H = 14·24 %, C = 81·72 %. Im Mittel H = 14·24 %, C = 81·69 %. Diese Werte entsprechen der Formel C₂₆H₅₄O (berechnet H = 14·1 %, C = 81·70 %).

Schmelzpunkt und Analyse weisen darauf hin, daß hier Cerylalkohol vorliegt.

Der zweite Körper ist in Petroläther auch in der Kälte leichter löslich, krystallisiert daraus in feinen Nadeln vom Fp. 128° und gibt die Steinreaktionen.

Analyse: 4·73 mg Substanz gaben 4·970 mg H₂O und 13·885 mg CO₂, somit H = 11·76 %, C = 80·08 %. 3·766 mg gaben 4·03 mg H₂O und 11·02 mg CO₂, somit H = 11·97 %, C = 79·63 %. Im Mittel H = 11·86 %, C = 79·95 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast lieferte den etwas zu niedrigen Wert 320 statt 372 für die wasserfreie und 390 für die wasserhaltige Substanz, wahrscheinlich wirkt der Wassergehalt störend.

Der Körper entspricht der Formel C₂₆H₄₄O + H₂O mit den Werten H = 11·80 %, C = 80·00 %.

Das Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung ermittelt.

0·210 g Substanz in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 0·3° Ventzke nach links, somit [α] = -24·7°, wenn 1° Ventzke = 0·3468 Kreisgraden; die Bestimmung ist wegen der geringen Konzentration nur als eine beiläufige zu betrachten.

Zusammensetzung und Eigenschaften beweisen, daß ein typisches Phytosterin vorliegt.

Die oben erwähnte Seifenlösung wurde mit Säure zerlegt, wobei ein Geruch nach niedrigen Fettsäuren auftrat, die abgetrennten unlöslichen Fettsäuren nahm man nach dem Waschen und Trocknen nochmals mit Petroläther auf, um Verunreinigungen

abzuscheiden; nach dem Vertreiben des Lösungsmittels blieben sie als gelbliche, vaselineartige Masse zurück, die im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wurde.

2·2972 g verbrauchen zur Neutralisation 14·5 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g), somit Neutralisationswert 180.

0·2805 g benötigen 24·15 cm³ Hübl'sche Lösung (1 cm³ = 0·01227 g J), daher die Jodzahl 105·6.

Der Neutralisationswert deutet auf die Anwesenheit einer Säure mit mehr als 18 C-Atomen, die Jodzahl auf das Vorhandensein von Linolsäuren hin.

Die flüssigen Fettsäuren konnten wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden; die festen lieferten bei der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol eine Kopffraktion mit dem Fp. 75°, während die folgenden Fraktionen bei 54 bis 56° schmolzen. Zur Reinigung verwandelte man die Säure mit dem Fp. 75° nochmals in das Kaliumsalz, schüttelte dessen wäßrige Lösung mit Äther aus, um Reste unverseifbarer Stoffe zu entfernen, fällte das Salz aus Alkohol um und schied schließlich wieder die Säure daraus ab. Der Schmelzpunkt war unverändert 75°.

Analyse: 4·653 mg Substanz lieferten 5·29 mg H₂O und 13·20 mg CO₂, daher H = 12·72 0/10, C = 77·39 0/10. 3·078 mg Substanz gaben 3·48 mg H₂O und 8·71 mg CO₂, somit H = 12·65 0/10, C = 77·20 0/10. Im Mittel: H = 12·68 0/10, C = 77·29 0/10. Berechnet für C₂₀H₄₀O₂ H = 12·82 0/10, C = 76·92 0/10.

Diese Säure ist somit offenbar identisch mit Arachinsäure.

Die Trennung der übrigen festen Fettsäuren, die wahrscheinlich Stearin- und Palmitinsäure enthalten, war wegen Substanzmangel nicht ausführbar. In dem saueren Filtrat der Fettsäuren konnten Glycerin, Phosphorsäure und Cholin in gebräuchlicher Weise nachgewiesen werden, und zwar das erstere nur in geringer, die beiden anderen in relativ erheblicher Quantität.

2. Der Ätherauszug lieferte nach der Reinigung aus Alkohol eine undeutlich krystallinische, gelbgrüne Substanz mit langer Schmelzlinie, die sich mit indifferenten Lösungsmitteln nicht erfolgreich bearbeiten ließ und daher mit alkoholischer Lauge verseift wurde. Man schüttelte das Reaktionsprodukt mit Äther aus und gewann aus diesem eine Substanz, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz deutlich krystallinisch erschien und den Fp. 75° aufwies.

Analyse: 4·650 mg Substanz lieferten 5·776 mg H₂O und 13·646 mg CO₂, H = 13·90 0/10, C = 80·06 0/10. 3·770 mg gaben 4·75 mg H₂O und 11·05 mg CO₂, daher H = 14·10 0/10, C = 79·95 0/10. Im Mittel: H = 14·00 0/10, C = 80·00 0/10. Diese Zahlen stimmen vorzüglich auf die Formel C₁₈H₃₈O mit den Werten H = 14·05 0/10, C = 80·00 0/10.

Es scheint somit ein Oktadecylalkohol vorzuliegen, der jedoch mit dem normalen (Fp. 59°) nicht identisch sein kann, sondern ein Isomeres sein muß.

3. Phlobaphene sind, wie bei Rinden häufig, in reichlicher Menge vorhanden. Durch Auflösen in heißem 60 prozentigen Alkohol und Eingießen der Lösung in einen Überschuß von sehr verdünnter Salzsäure werden sie gereinigt. Dieser Vorgang wird wiederholt, schließlich die Substanz in Äther—Alkohol gelöst, die Flüssigkeit filtriert und im Vakuum eingedampft. Man erhält so eine rotbraune pulverige Substanz, die aschenfrei ist, aber sehr hartnäckig Wasser zurückhält, so daß sie zur Analyse wochenlang im Exsikkator getrocknet werden mußte. Die Analyse wurde nur zum Zwecke eines Vergleiches mit den Gerbstoffen ausgeführt.

0·2036 g Substanz gaben 0·1172 g H₂O und 0·4320 g CO₂, entsprechend 6·44 % H und 57·80 % C. Diese Werte würden zu einer Formel (C₂₂H₃₀O₁₀)_n mit 6·60 % H und 58·15 % C passen.

Die qualitativen Reaktionen der Phlobaphene finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

4. Die in Wasser löslichen Anteile des alkoholischen Auszuges wurden mit Äther ausgeschüttelt, doch nahm dieser nur wenig Substanz auf, daher wurde die wäßrige Flüssigkeit gleich weiter verarbeitet.

5. Die Hauptmenge der Gerbstoffe ist durch neutrales Bleiacetat fällbar; sie bilden nach dem Eindampfen im Vakuum und längerem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine bräunliche, glasige Masse, die sich pulvern läßt und nicht auffallend hygroskopisch ist. Zur weiteren Reinigung diente die beim Tannin gebräuchliche Methode: Lösen in einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:4), Filtrieren und Ausschütteln mit Wasser, Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum, Trocknen und Pulvern. Die qualitativen Reaktionen sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Die Kalischmelze, in bekannter Weise aufgearbeitet, lieferte Brenzkatechin.

Nachweis: Farblose Krystalle vom Fp. 104°; die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalisches Silbernitrat in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst in der Wärme, färbt sich mit Lauge braun, gibt mit Bleizucker einen weißen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, färbt sich mit Eisenchlorid grün und auf Sodazusatz violett.

Eine Partie der Gerbstoffe wurde der Hydrolyse mit fünfprozentiger Schwefelsäure unterworfen. Nach dem Abfiltrieren der entstandenen Phlobaphene und Beseitigung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat konnte aus der geklärten Flüssigkeit des Glukosazon vom Fp. 204° in bekannter Weise dargestellt werden. Die Armut der Rinde an Zucker und das zur Reinigung des Gerbstoffes verwandte Verfahren schließen wohl die Möglichkeit aus, daß die Glukose bloß eine vom kolloiden Gerbstoff adsorbierte Verunreinigung sei, sondern sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach als die eine Komponente eines glukosidischen Gerbstoffes zu betrachten.

Die Analyse der wochenlang im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

0·2580 g gaben 0·1302 g H₂O und 0·5395 g CO₂, somit H = 5·64 0/10, C = 57·03 0/10.
 0·2493 g gaben 0·172 g H₂O und 0·5138 g CO₂, daher H = 5·82 0/10, C = 56·21 0/10.
 0·2127 g gaben 0·1077 g H₂O und 0·4461 g CO₂, daher H = 5·66 0/10, C = 57·19 0/10.
 Im Mittel H = 5·70 0/10, C = 56·81 0/10.

Diese Zahlen entsprechen etwa der Formel (C₁₀H₁₂O₅)_n. Wenn den Formeln für Phlobaphen und Gerbstoff auch sonst keine erhebliche Bedeutung zukommt, so sind sie immerhin für Vergleichszwecke brauchbar. Nimmt man für das Phlobaphen, wie oben angegeben, C₂₂H₃₀O₁₀ und für den Gerbstoff C₃₀H₂₄O₁₀ an, so folgt daraus, daß die Phlobaphene im vorliegenden Falle keine Oxydationsprodukte der Gerbstoffe sein können, da weder der Kohlenstoffgehalt noch der Wasserstoffgehalt des Phlobaphens im Vergleich mit dem Gerbstoff vermindert erscheinen. Andererseits lassen sie sich auch nicht in einfacher Weise als Anhydride oder Aglukone der Gerbstoffe auffassen.

Nach der oben erwähnten Fällung mit Bleizucker wurde noch eine Fällung mit Bleiessig vorgenommen und in gleicher Weise wie die erstere behandelt. Die so erhaltenen Gerbstoffe zeigten keine wesentliche Verschiedenheit, ihre Menge war relativ gering.

Das Filtrat der Gerbstoffniederschläge wurde entbleit und eingeeignet; es ließen sich darin Invertzucker und Cholin nachweisen.

Invertzucker: Darstellung des Osazons vom Fp. 204; eine Lösung, die im 2 dm-Rohr 5·5° Ventzke nach links drehte, reduzierte pro 100 cm³ 2·106 g Cu. Bedeutet *x* die in 100 cm³ vorhandene Glukosemenge, *y* die entsprechende Fruktosemenge, so folgt aus den Formeln: 1·8564 *x* + 1·7185 *y* = 2·106 und *x* : 0·3268 — *y* : 0·1838 = —5·5 für *x* = 0·1295 und für *y* = 1·086. Die Laevulose überwiegt bedeutend.

Cholinnachweis: Gelbe krystallinische Fällung mit Kaliumquecksilberjodid; diese, in bekannter Weise weiterverarbeitet, lieferte ein krystallisiertes Golddoppelsalz vom Fp. 243°. Dieser Schmelzpunkt ist einige Grade zu tief, doch konnte das Salz wegen seiner geringen Menge nicht weiter umkrystallisiert werden.

6. Der Wasserauszug ergab nach dem Eindampfen auf Zusatz von viel Alkohol eine reichliche Fällung von Kohlehydraten amorpher Natur, die durch Wiederauflösen in Wasser und neuerliches Fällen mit Alkohol (unter Salzsäurezusatz) gereinigt und schließlich mit dreiprozentiger Schwefelsäure bei 4 Atmosphären Druck aufgeschlossen wurden. Unter den Hydrolysenprodukten fanden sich nur Pentosen, keine Glukose und Mannose und auffallenderweise auch keine Galaktose. Das Filtrat der Kohlehydratfällung wurde mit Bezug auf die Angabe von Schulze und Bosshard (l. c.) auf Allantoin geprüft; man dampfte den Alkohol ab, klärte mit Bleiessig, entbleite mit Natriumsulfat und fällte mit Mercuriacetat. Der entstandene Niederschlag wurde mit H₂S zerlegt und das Filtrat zum Sirup eingedampft; erst nach wochenlangem Stehen begannen sich mikroskopische Krystalle von prismatischer Form auszuscheiden; durch Aufstreichen auf Tonplatten konnte eine sehr kleine Menge nahezu rein erhalten werden.

Identifizierung: Fp. 229—230° unter Zersetzung; schwer löslich in Wasser und Alkohol, positive Murexidreaktion.

Da die Gattung *Acer* als Rohrzucker führend bekannt ist, wurde der Nachweis dieses Stoffes versucht; eine größere Menge des Rindenpulvers wurde mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung in bekannter Weise mit Kalkmilch und Kohlendioxyd gereinigt, durch Schütteln mit Hautpulver von den Gerbstoffen befreit und eingedampft; der sirupöse Rückstand mußte noch mit heißem, wäßrigen Alkohol aufgenommen werden und lieferte nach längerem Stehen eine allerdings nur sehr geringe Menge von Rohrzucker.

Nachweis: Harte, körnige Kryställchen von süßem Geschmack, Fp. 160°; α -Naphtholreaktion positiv.

Quantitative Bestimmungen. 1. 5·5552 g Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·0313 g, an Äther 0·0705 g, an 95 prozentigen Alkohol 0·5185 g ab; 2. 17·8374 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht, 100 cm³ dieser Lösung lieferten 0·2793 g Gesamtrückstand und 0·0198 g Extraktasche; 100 cm³ derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, gaben 0·2079 g Rückstand, somit 0·0714 g Gerbstoff; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 0·7 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0·02854 g); 300 cm³ derselben Lösung ergaben nach Abzug der Asche 0·0294 g Pektine; 50 cm³ der gleichen Lösung lieferten mit Fehling'scher Lösung keine wägbare Menge Kupferoxydul; 3. 46·245 g trockene Rinde, mit heißem Wasser erschöpft, Auszüge auf 1000 cm³ gebracht, davon 100 cm³ mit Bleiessig gereinigt, mit Salzsäure invertiert, aus Fehling'scher Lösung reduziertes Kupfer 0·102 g = 0·0532 g Invertzucker = 0·05054 g Rohrzucker; 4. 5·5552 g Trockensubstanz lieferten 0·1667 g Phlobaphene; 5. 1·4849 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 10·9 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·00305 g N); 6. 1·9936 g Substanz gaben 0·2248 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug	0·56 $\frac{0}{10}$	Wasserlösliche Mineralstoffe ..	1·11
Ätherauszug	1·12 $\frac{0}{10}$	Freie Säure (als KOH).....	1·12
Alkoholauszug	9·34 $\frac{0}{10}$	Reduzierender Zucker.....	Spur
Gerbstoffe	4·00 $\frac{0}{10}$	Rohrzucker	1·09
Phlobaphene.....	3·00 $\frac{0}{10}$	Polysaccharide	0·55
Sämtliche in Wasser lösl. Stoffe ...	15·65 $\frac{0}{10}$	Gesamtstickstoff	2·05
		Gesamtasche	11·27

Die analysierte Rinde stammte von wesentlich älteren Teilen des Baumes als bei den folgenden beiden Arten; daher die stark abweichenden Zahlen.

2. Hasel (*Corylus Avellana* L.).

(Experimentell bearbeitet von Ch. Feinberg.)

Zur Untersuchung gelangte junges Material aus der Baumschule Albern bei Wien; die Menge betrug im lufttrockenen Zustand 1 $\frac{1}{2}$ kg.

1. Der Petrolätherauszug ist eine dunkelgrüne, salbenartige Masse.

3·0323 g Rohfett, im CO₂-Strom getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 2·7 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g), Säurezahl 25·4; 3·7935 g verbrauchten zur Neutralisation 3·31 cm³ der gleichen Lauge, Säurezahl 24·9; 1·7953 g benötigten zur Verseifung 9·12 cm³ (1 cm³ = 0·0250 g KOH), Verseifungszahl 127; 3·3241 g lieferten 1·4471 g = 43·53 $\frac{0}{10}$ Unverseifbares.

Das Rohfett ist somit sehr reich an Nichtglyzeriden.

Man verseifte und schüttelte die wäßrige Seifenlösung mit Äther aus, der die nicht sauren Bestandteile (N) aufnahm. Die Seifenlösung schied beim Ansäuern eine grüne Masse (M) aus, die nur teilweise in Petroläther löslich war. Die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Fettsäuren waren halbfest und zeigten folgende Kennzahlen.

1·1503 g verbrauchten zur Neutralisation $7\cdot5\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot02854\text{ g}$), Neutralisationswert 186.

0·3904 g addierten aus Hübl'scher Lösung $0\cdot3347\text{ g}$ Jod, somit die Jodzahl 85·7.

Es dürfte sich um ein Gemisch von Ölsäure und einer festen Säure handeln; die letztere konnte durch Krystallisation aus Alkohol unter Tierkohlezusatz in reinem Zustand gewonnen werden; sie bildet weiße Blättchen vom konstanten Fp. 69° und ist offenbar mit Stearinsäure identisch.

Die obige Masse M gab an Äther amorphe, dunkle Harzsäuren ab, als Rückstand blieben phlobaphenartige Stoffe. Im sauren Filtrat fanden sich Glycerin und Phosphorsäure. Die in Äther löslichen unverseiften Anteile (N) ließen sich durch Umkrystallisieren aus Essigester leicht farblos erhalten, erwiesen sich aber als ein Gemisch mehrerer Stoffe, deren Trennung sich als recht mühsam erwies. Folgende Methode zeigte sich als die geeignetste: man löste in heißem Petroläther, aus dem sich beim Erkalten ein Gemisch eines cerin- und eines harzartigen Stoffes ausschied, während die Reste des letzteren nebst einem wachsartigen Stoff in Lösung blieben; beide Gemische ließen sich durch eine allerdings langwierige Fraktionierung aus Alkohol trennen, in dem der zweitgenannte Stoff recht leicht löslich ist. Der erstgenannte Körper bildet, aus Alkohol krystallisiert, Nadeln, anscheinend dem rhombischen System angehörend, unter gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigend. Eine halbprozentige Lösung zeigte keine optische Aktivität. Der Schmelzpunkt liegt bei 240° unter Zersetzung. Die Cholestolreaktion ist deutlich, aber nicht sehr stark (Blaufärbung, die langsam in Grün übergeht).

Analyse: 4·146 mg Substanz lieferten 4·470 mg H_2O und 12·410 mg CO_2 , somit $\text{H} = 12\cdot06\%$, $\text{C} = 81\cdot64\%$; 3·184 mg Substanz gaben 3·380 mg H_2O und 9·540 mg CO_2 , daher $\text{H} = 11\cdot88\%$, $\text{C} = 81\cdot74\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 1·023 mg Substanz in 15·791 mg Kampfer gelöst erniedrigen den Erstarrungspunkt um 5° C .; daher $M = 518$.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_2$ mit $\text{H} = 12\cdot0\%$ und $\text{C} = 81\cdot60\%$, $M = 500$.

Der Stoff ist acetylierbar und benzoylierbar. Die in gebräuchlicher Weise durchgeführte Acetylierung lieferte ein Produkt, das aus Alkohol in scharfkantigen Blättchen vom Fp. 102° krystallisiert. Es ist möglich, daß die Acetylierung stufenweise erfolgt, da aus den Mutterlaugen der obigen Substanz sich Fraktionen mit höherem

Schmelzpunkt abschieden, was so zu deuten wäre, daß die Verbindung mit dem Fp. 102° das doppelt acetylierte, die höher schmelzende das einfach acetylierte Derivat darstellen. Das erstgenannte Acetylprodukt läßt sich bromieren und liefert dabei ein gelbes, in Nadeln krystallisierendes Bromprodukt vom Fp. 115° .

Das nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellte Benzoylderivat bildet Krystallblättchen vom Fp. 136° .

Der Körper zeigt eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den als Cerin¹, beziehungsweise Cerin und Friedelin² beschriebenen Stoffen wie auch mit dem bei der folgenden Art angegebenen Alnulin. Doch ist Identität wohl ausgeschlossen. Da der Körper durch seine und seiner Derivate Krystallisationsfähigkeit als chemisches Individuum genügend charakterisiert ist, möchten wir für ihn vorläufig den Namen Corylol vorschlagen.

Der zweite der oben erwähnten Stoffe, dessen Darstellung am schwierigsten war, bildet Krystallschüppchen vom Fp. 199 bis 200° , ist, wie erwähnt, sehr leicht löslich in Alkohol, ferner auch löslich in Petroläther, Äther und Aceton, gibt eine Cholestolreaktion, die in der Nuance zwischen der der Sterine und Harze steht.

Analyse: 4.395 mg lieferten 4.555 mg H_2O und 12.545 mg CO_2 , daher $\text{H} = 11.59\%$, $\text{C} = 77.87\%$, etwa der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ entsprechend.

Der Körper zeigt einerseits Ähnlichkeit mit den Resinolen, andererseits mit den Sterinen. Wegen Substanzmangels mußte eine nähere Untersuchung leider unterbleiben.

Der dritte der drei erwähnten Körper macht den Eindruck eines Wachsalkohols; er ist in Alkohol schwerer, in Petroläther leichter löslich wie die beiden anderen Stoffe, krystallisiert in Blättchen vom Fp. 75° und gibt keine Cholestolreaktion.

Analyse: 6.296 mg Substanz gaben 7.685 mg H_2O und 18.400 mg CO_2 , daher $\text{H} = 13.66\%$, $\text{C} = 79.73\%$; 3.135 mg lieferten 3.970 mg H_2O und 9.190 mg CO_2 , somit $\text{H} = 14.07\%$, $\text{C} = 79.94\%$; im Mittel $\text{H} = 13.86\%$, $\text{C} = 79.83\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0.349 mg in 5.894 mg Kampher gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt um 5.5° C., daher $M = 430$.

Der Körper stimmt nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt auffallend mit dem bei der vorigen Art beschriebenen, als Okta-decylalkohol angesprochenen Stoff überein. Das oben gefundene Molekulargewicht würde aber die doppelte Molekulargröße erfordern, die allerdings aus verschiedenen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist. Da für weitere Molekulargewichtsbestimmungen kein Material mehr vorhanden war und der Mischschmelzpunkt keine sichere Entscheidung brachte, muß die Frage nach der Identität der beiden Stoffe vorläufig offen bleiben.

¹ Thoms, Chem. Zentralblatt 1898, II, p. 1102.

² Compt. rend., 128, 1581 (1899).

2. Der Ätherauszug ist eine schwarzgrüne, fadenziehende Harzmasse, die mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel sich nicht aufarbeiten ließ und daher ebenfalls verseift wurde. Die wäßrige Seifenlösung wurde behufs Gewinnung indifferenten Stoffe mit Äther ausgeschüttelt (A) und hierauf mit Salzsäure zerlegt, wobei sich die Harzsäuren als gelbe, pulverige Substanz abschieden, die durch Umlösen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz wohl heller aber nicht farblos erhalten werden konnte. Das Produkt gibt eine kräftige Harzreaktion und schmilzt unter Zersetzung bei 272°.

Der obige Ätherauszug (A) lieferte zunächst eine gelbliche, bröcklige Masse, aus der durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle eine schön krystallisierende, makroskopische Nadeln bildende Substanz vom Fp. 254° erhalten werden konnte. Aus Äther fällt sie pulverig aus, die Harzreaktion ist sehr kräftig (Rotfärbung).

Analyse: 4·483 mg Substanz gaben 4·430 mg H₂O und 12·720 mg CO₂, daher H = 11·05 0/10, C = 77·39 0/10. 6·518 mg Substanz lieferten 6·400 mg H₂O und 18·450 mg CO₂, daher H = 10·98 0/10, C = 77·22. Im Mittel: 11·01 0/10, C = 77·31 0/10, etwa der Formel C₃₅H₆₀O₄ entsprechend mit H = 11·02 0/10 und C = 77·20 0/10.

Das Acetylprodukt in gebräuchlicher Weise dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Fp. 215°.

Der obige Stoff gleicht äußerlich sehr dem früher beschriebenen Corylol, ist aber sicher von ihm verschieden (auf Grund der Zusammensetzung, Cholestolreaktion und Acetylverbindung). Er soll als Coryliresinol bezeichnet werden.

3. Phlobaphene sind reichlich vorhanden. In der Kalischmelze liefern sie Brenzkatechin, das in bekannter Weise isoliert und identifiziert wurde.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Teil des Alkoholauszuges nichts mehr ab und wird wie folgt weiterverarbeitet.

5. Man versetzt mit Bleiacetat und gewinnt aus dem reichlich sich ergebenden gelben Bleisalz die Gerbstoffe in bekannter Weise. Einige qualitative Reaktionen enthält die nachfolgende Tabelle. Im Filtrat der Gerbstofffällung konnte nach dem Entbleien mit H₂S bloß Invertzucker nachgewiesen werden.

Nachweis: Darstellung des Osazons vom Fp. 204°; eine Lösung, die pro 100 cm³ 4·0456 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm-Rohr 3·6° Ventzke nach links. Bedeutet x die in 100 cm³ enthaltene Glukose, y die Fruktose, so folgt aus den Gleichungen $1·8564x + 1·7185y = 4·0456$ und $x : 0·3268 - y : 0·1838 = -3·6$ für $x = 1·03$ und für $y = 1·24$.

Die Prüfung auf Basen verlief völlig negativ.

6. Der Wasserauszug ergab wie bei der vorigen Art amorphe Kohlehydrate, die wie dort gereinigt und hydrolysiert wurden. Unter den Hydrolysenprodukten fanden sich reichlich Pentosen (Furoreaktionen) neben wenig Galaktose (Schleimsäurebildung) und Glukose (Osazon).

Tabelle der

Reagens	<i>Acer campestre</i>	
	Gerbstoff	Phlobaphen
Bleizucker	braune Fällung	braune Fällung
Kupferacetat	braune Fällung	braune Fällung
Eisenchlorid	blaugrüne Färbung, beim Erhitzen brauner Niederschl.	braungrüne Färbung
Uranylнитrat	Rotfärbung	—
Kaliumbichromat	brauner Niederschlag	braune Fällung
Ammonmolybdat	braune Fällung	braune Fällung
Kaliumnitrit und Salzsäure	braune Fällung	—
Kochsalz-Gelatine	gelblicher, flockiger Niederschlag	—
Brucein	gelblicher Niederschlag	—
Formalin-Salzsäure	gelbliche Fällung	—
Bromwasser	gelber Niederschlag	—
Ätzbaryt	gelber, flockiger Niederschlag	braune Fällung
Ätznatron	rotgelbe Färbung	rotgelbe Färbung
Schwefelammonium	Rotfärbung, beim Erwärmen brauner Niederschlag	keine Veränderung

Gerbstoffreaktionen.

<i>Corylus Avellana</i>	<i>Alnus incana</i>	
Gerbstoff	Gerbstoff	Phlobaphen
gelbe Fällung	gelbe Fällung	braune Fällung
grünliche Fällung	beim Erwärmen braune Fällung	rotbraune Fällung
grüne Färbung, beim Erhitzen dunkler Niederschl.	olivgrüne Färbung	olivbraune Färbung, beim Kochen Niederschl.
—	—	—
braune Fällung	braune Fällung	braune Fällung
keine Reaktion	rotbraune Färbung	braune Fällung
braune Fällung	Rotfärbung	—
gelblicher Niederschlag	käsiger Niederschlag	—
—	gelblicher Niederschlag	—
gelber Niederschlag	—	—
gelber Niederschlag	gelber Niederschlag	—
gelber, flockiger Niederschlag	braune Fällung	braune Fällung
rotgelbe Färbung	rotgelbe Färbung	rotgelbe Färbung
keine Fällung	keine Veränderung	keine Veränderung

7. Der Säureabbau der unlöslichen Membranstoffe ergab Glukose und Pentosen (Nachweis wie oben).

Quantitative Bestimmungen. 1. 16·9896 g Trockensubstanz lieferten 0·7221 g in Petroläther, 0·5867 g in Äther und 1·5859 g in 95 prozentigem Alkohol lösliche Stoffe; 2. 18·3199 g Trockensubstanz mit heißem Wasser erschöpft, Auskochungen auf 1000 cm³ gebracht, davon gaben 100 cm³ 0·2931 g Gesamtextrakt und 0·0173 g Extraktasche; 300 cm³ auf 25 cm³ eingengt mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol gefällt ergaben nach Abzug der Asche 0·0750 g Polysaccharide; 100 cm³ verbrauchten zur Neutralisation 2·5 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g); 100 cm³ wurden mit Bleiessig auf 110 cm³ gebracht, 50 cm³ des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0419 g Kupfer. 3. 1·2529 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 2·4 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003099 g N); 4. 1·3737 g Trockensubstanz lieferten 0·660 g Rohfaser; 5. 2·6171 g Trockensubstanz hinterließen 0·1566 g Asche; 6. 10·7411 g Trockensubstanz wurden im Kupferoxhlet mit H₂O erschöpft und die Auszüge zur Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode auf 1000 cm³ gebracht, 100 cm³ des Filtrats ergaben 0·1562 g Gesamtextrakt, 100 cm³ hinterließen nach der Entgerbung unter Berücksichtigung der Korrekturen 0·100 g Rückstand, enthielten also 0·0562 Gerbstoff.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe	4·25	Polysaccharide	1·36
In Äther lösliche Stoffe	3·45	lösliche Mineralstoffe	0·94
In Alkohol lösliche Stoffe	9·34	Gesamtstickstoff	0·60
Sämtliche in Wasser lösliche Stoffe . .	15·06	Rohfaser	48·04
Reduzierender Zucker	2·61	Gesamtasche	5·97
Gerbstoffe	5·23		
Freie Säure (als KOH)	3·96		

3. Grauerle (*Alnus incana* L.).

(Experimentell bearbeitet von L. Röglsperger).

Das Material stammte aus den Donauauen bei Kaiser-Ebersdorf; es wurde in einer Menge von 3 kg (lufttrocken) verarbeitet.

1. Der Petrolätherauszug ist eine schwarze, kuchenartige Masse.

3·2031 g Rohfett, im CO₂-Strom bei 110° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 0·79 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g), Säurezahl 7·0; 2·9122 g verbrauchten zur Neutralisation 0·78 cm³ derselben Lauge, Säurezahl 7·6.

3·7953 g benötigten zur Verseifung 15·9 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02840 g), daher Verseifungszahl 118·9; 2·9571 g benötigten zur Verseifung 12·5 cm³ derselben Lauge, somit Verseifungszahl 120.

3·7953 g gaben 1·8051 g Unverseifbares = 47·56 %; 2·9571 g lieferten 1·4152 g = 47·85 %.

Das Rohfett wurde verseift und mit Äther der unverseifbare Anteil ausgeschüttelt. Die aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren waren dunkelgrün und salbenartig; ihre geringe Menge ließ eine genauere Untersuchung nicht zu.

1·2311 g benötigten zur Neutralisation 9·1 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g), daher Neutralisationswert 210·9; 1·5682 g verbrauchten zur Neutralisation 11·54 cm³ derselben Lauge, daher Neutralisationswert 210·0.

0·4493 g verbrauchten 17·6 cm³ Hübl'scher Lösung (1 cm³ = 0·01932 g J), daher Jodzahl 75.

Aus der Jodzahl geht hervor, daß nur wenig ungesättigte Säuren in dem Fettsäuregemisch vorhanden sind. Die saure Unterlage von der Fettsäureabscheidung enthielt wenig Glyzerin und verhältnismäßig viel Phosphorsäure. Die unverseifbaren Stoffe bilden nach der Reinigung aus Essigester, hierauf aus Alkohol unter Tierkohlezusatz zunächst eine weiße pulverige Masse mit langer Schmelzlinie, die nur durch einen langen und mühsamen Krystallisationsprozess in ihre Komponenten zerlegt werden kann. Die Fraktionierung erfolgte aus Alkohol. Schließlich erhält man als Kopffraktion einen Stoff von folgenden Eigenschaften: seidenglänzende, flachprismatische Krystalle, die bei langsamer Ausscheidung aus heißem Alkohol bis zu 1 *cm* Länge erreichen, selbst wenn nur eine geringe Substanzmenge vorhanden ist; in Alkohol, Holzgeist, Äther und Aceton schwer und nur in der Kochhitze löslich, ziemlich leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Benzol, Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff; Fp. 261° unter Zersetzung; Cholestolreaktion zweifelhaft (ganz schwache Rosafärbung, vielleicht von Harzspuren herrührend); Hesse-Salkowski'sche Reaktion schwach; optisch inaktiv.

Analyse: 5.432 *mg* Substanz gaben 16.800 *mg* CO₂ und 5.700 *mg* H₂O, somit C = 84.37%, H = 11.75%. 5.172 *mg* gaben 15.995 *mg* CO₂ und 5.440 *mg* H₂O, daher C = 84.37%, H = 11.77%. Im Mittel $\bar{C} = 84.37\%$, $\bar{H} = 11.76\%$. Diesen Zahlen würde die Formel C₃₅H₆₀O (C = 84.67%, H = 12.09%) entsprechen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast stieß wegen zu geringer Löslichkeit der Substanz in Kampfer auf Schwierigkeiten. Doch ist die einfache Formel wohl die wahrscheinlichste mit Rücksicht auf das hohe Krystallisationsvermögen.

Das Acetylprodukt bildet farblose Blättchen vom Fp. 237° und ist ebenfalls in Alkohol schwer löslich.

Analyse: 3.61 *mg* Substanz gaben 10.98 *mg* CO₂ und 3.81 *mg* H₂O, daher C = 82.97%, H = 11.81%; berechnet für C₃₅H₅₉OCOCH₃ C = 82.53%, H = 11.52%.

Die Stammsubstanz addiert Brom, wobei ein gelblicher, in feinen Nadeln krystallisierender Stoff vom Fp. 210° entsteht, der ebenfalls in Alkohol schwer löslich ist. Ein Benzoylderivat konnte nach den üblichen Methoden nicht erhalten werden. Der Körper zeigt zweifellos eine beträchtliche Ähnlichkeit mit dem Cerin von Thöms¹, beziehungsweise dem Cerin und Friedelin von Istrati und Ostrogovich², weist aber doch so viel Verschiedenheiten auf, daß von einer Identität nicht die Rede sein kann. Auch mit dem Betulin, dessen Anwesenheit aus pflanzensystematischen Gründen nicht unwahrscheinlich wäre, ist er sicher nicht identisch. Da der Körper offenbar noch nicht beschrieben und nunmehr als chemisches

¹ Chem. Zentralblatt, 1898, II, p. 1102.

² Compt. rend., 128, 1581 (1899).

Individuum hinlänglich charakterisiert ist, wird für ihn der Name Alnulin vorgeschlagen.

Bei der früher erwähnten fraktionierten Krystallisation wurde aus den Endfraktionen ein zweiter Körper isoliert, der folgende Eigenschaften zeigt: mikroskopische Nadelbüschel, in Alkohol und den anderen oben genannten Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Alnulin; Cholestolreaktion und Hesse-Salkowski'sche Probe deutlich; Fp. 179° unter geringer Zersetzung; optisch aktiv, rechts drehend.

Analyse: 4.299 mg Substanz gaben 12.59 mg CO_2 und $4.24 \text{ mg H}_2\text{O}$, daher $\text{C} = 79.89 \%$, $\text{H} = 11.04 \%$; 5.677 mg lieferten 16.54 mg CO_2 und $5.51 \text{ mg H}_2\text{O}$, daher $\text{C} = 79.48 \%$, $\text{H} = 10.86 \%$. Im Mittel: $\text{C} = 79.69 \%$, $\text{H} = 10.95 \%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0.986 mg Substanz in 14.728 mg Kampfer gelöst, Schmelzpunktserniedrigung 5° , daher Molekulargewicht 535.7 ; diese Werte entsprechen der Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_3$ mit $\text{C} = 79.37 \%$, $\text{H} = 11.28 \%$, Molekulargewicht 514 .

Das Acetylprodukt krystallisiert in feinen Nadeln vom Fp. 258° und ist in Alkohol leicht löslich.

Analyse: 3.626 mg Substanz gaben 10.23 mg CO_2 und $3.57 \text{ mg H}_2\text{O}$, somit $\text{C} = 76.97 \%$ und $\text{H} = 11.02 \%$. Diese Werte würden am besten für ein Monoacetylprodukt $\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{O}_3\text{COCH}_3$ mit $\text{C} = 77.69 \%$ und $\text{H} = 10.79 \%$ passen.

Es handelt sich augenscheinlich um einen krystallisierten Harzalkohol, der als Alniresinol bezeichnet werden möge.

Bei obiger Fraktionierung wurde aus den mittleren Partien noch ein Körper erhalten, der den Eindruck der Einheitlichkeit macht; er erscheint in breiten Nadeln vom Fp. 210° , liegt hinsichtlich seiner Löslichkeit in Alkohol zwischen den beiden oben beschriebenen Stoffen und steht nach seiner Zusammensetzung dem Alniresinol nahe.

Analyse: 3.946 mg gaben 11.45 mg CO_2 und $4.09 \text{ mg H}_2\text{O}$, daher $\text{C} = 79.14 \%$, $\text{H} = 11.6 \%$, entsprechend einer Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_3$.

Da infolge des schwierigen Trennungsverfahrens schließlich nur wenig Substanz zur Verfügung stand, die eine genauere Untersuchung ausschloß, möchten wir die Individualität dieses Stoffes ausdrücklich als zweifelhaft hinstellen.

2. Der Ätherauszug bot nichts Besonderes dar. Er ist wie der Petrolätherauszug von Chlorophyll tiefgrün gefärbt und von ziemlich fester Konsistenz. Beim Auflösen in Aceton hinterbleibt ein grüngelber, pulveriger Körper, dessen Reinigung trotz Anwendung der verschiedensten Mittel bisher nicht gelang; man kann nur vermuten, daß ein Wachsalkohol oder Kohlenwasserstoff vorliegt. Die Mutterlauge dieses Stoffes wurde nach dem Eindampfen mit alkoholischer Lauge verseift; durch Ausschütteln mit Äther trennte man die verseifbaren und unverseifbaren Stoffe. Die ersteren enthalten

dunkle, amorphe Harzsäuren, die nicht weiter untersucht wurden, die letzteren einen indifferenten, rotgelben Harzkörper, der auch nach längerem Stehen im Vakuum seine klebrige, fadenziehende Konsistenz beibehält, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist, eine deutliche Cholestolreaktion zeigt und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid sich grün färbt. Oxydation mit starker Salpetersäure lieferte Pikrinsäure.

3. Phlobaphene sind, wie in den Rinden meist, reichlich vorhanden, sie bilden, in der wiederholt erwähnten Weise gereinigt, ein rotbraunes Pulver, dessen alkoholische Lösung die in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Reaktionen zeigt.

4. Der in Wasser lösliche Anteil des alkoholischen Auszuges gab an Äther beim Ausschütteln nichts Erhebliches ab und wurde

5. mit Bleiessig gefällt, wobei die reichlich vorhandenen Gerbstoffe ausfallen; in bekannter Art aus der Bleiverbindung gewonnen, bilden sie eine braune, sirupöse, hygroskopische Masse. Die Kalischmelze liefert Brenzkatechin, das durch sämtliche qualitativen Reaktionen identifiziert wurde. Einige Angaben bezüglich des Verhaltens zu den gebräuchlichen Gerbstoffreagentien enthält die Tabelle. Im Filtrat der Bleifällung findet sich Invertzucker mit stark überwiegender Glukose.

Nachweis: Darstellung des Glukosazons (Fp. 203°). Eine Lösung, die pro 100 cm^3 9·780 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm-Rohr 1·2° Ventzke nach rechts. Nach bekannter Rechnungsweise ist: $1·8564x + 1·7185y = 9·78$ und $x : 0·3268 - y : 0·1338 = 1·2$ und daraus $x = 3·598$ g, $y = 1·803$ g.

Alkaloide ließen sich durch die gebräuchlichen Reagentien nicht nachweisen.

6. Der Wasserauszug enthält erhebliche Mengen von Kohlehydraten, die wie in den früheren Fällen gereinigt und mit dreiprozentiger Schwefelsäure im Druckkessel aufgeschlossen wurden. Als Hydrolysenprodukte ließen sich Galaktose durch die Schleimsäurebildung und Pentosen durch die Furoreaktionen nachweisen, wodurch die pektinartige Natur dieser Kohlehydrate sichergestellt erscheint. Einfache Abbauprodukte von Eiweißkörpern konnten nicht gefunden werden. Die Mineralstoffe wurden nicht untersucht. Eine alte Aschenanalyse des ganzen Baumes von Johnson¹ hat heute kaum mehr irgendwelchen Wert.

Quantitative Bestimmungen. 1. 7·8266 g Trockensubstanz gaben 0·7028 g Petrolätherextrakt, 0·2278 g Ätherextrakt und 1·3556 g in 95 prozentigem Alkohol lösliche Stoffe; 2. 17·3819 g wurden mit heißem Wasser extrahiert und auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 davon lieferten 0·4592 g Trockenrückstand und 0·020 g Extraktasche; 100 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 0·96 cm^3 KOH (1 cm^3 = 0·02230 g); 3. 13·0149 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Lösung auf 500 cm^3 gebracht; in 200 cm^3 wurden nach dem Einengen die Kohlehydrate durch Fällern mit Alkohol bestimmt, Gewicht abzüglich der Asche

¹ Annalen d. Chemie, 95, 226 (1855).

0·164 g; in 100 cm^3 wurde die Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode durchgeführt, Gesamtextrakt 0·7028 g, entgerbter Extrakt 0·4486 g, Extraktverminderung 0·2542 g; 4. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 1·6971 g Trockensubstanz verbrauchen 6·94 cm^3 H_2SO_4 (1 $cm^3 = 0·003081$ g N); 5. 2·9733 g lieferten 0·0595 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe	8·97	Extraktasche	1·18
In Äther lösliche Stoffe	2·91	freie Säure (als KOH)	1·23
In 95 prozentigem Alkohol lösl. Stoffe ..	17·32	Polysaccharide	3·15
Gerbstoffe	9·76	Gesamtstickstoff	1·26
Sämtliche in Wasser lösliche Stoffe	27·03	Gesamtasche	2·00

Die Mikroanalysen und Mikromolekulargewichtsbestimmungen haben die Herrn Dr. A. Friedrich (Wien) und Dr. O. Wintersteiner (Graz) ausgeführt, wofür wir ihnen besten Dank sagen.
