

# Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

## IV. Mitteilung

Von

Josef Einleger, Jolantha Fischer und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1923)

Die folgende Untersuchung ist aus zwei Gründen unternommen worden: einerseits schien es wünschenswert festzustellen, ob die von Zellner bei den chlorophyllarmen Phanerogamen<sup>1</sup> ermittelten Verhältnisse auch bei den grünen Parasiten zu beobachten sind, andererseits sollte die in chemischer Hinsicht noch wenig bekannte Familie der Loranthaceen im Rahmen der im hiesigen Laboratorium betriebenen Studien über vergleichende Pflanzenchemie<sup>2</sup> einer genaueren Untersuchung unterzogen werden. Demgemäß zerfällt die vorliegende Arbeit<sup>3</sup> in zwei Teile.

### I.

Es ist durch die bisherigen Ermittlungen sehr wahrscheinlich geworden, daß die Parasiten einen höheren osmotischen Druck in ihren Geweben aufweisen wie die autotrophen Gewächse und daß diese Erscheinung auf eine Anreicherung wasserlöslicher Mineralstoffe zurückzuführen ist. Dies gilt sowohl für chlorophyllarme phanerogame Schmarotzer als auch für Pilze.<sup>4</sup> Es war nun der tatsächliche Beweis zu erbringen für die von Zellner<sup>5</sup> ausgesprochene Vermutung, daß auch bei den grünen Parasiten ähnliche Verhältnisse obwalten dürften. Einige Anhaltspunkte dafür liefert das bereits vorliegende Schrifttum, nämlich eine Reihe von Aschenanalysen, einerseits die Mistel, andererseits die Äste der von ihr

---

<sup>1</sup> Monatshefte, 40, 293 (1919).

<sup>2</sup> Monatshefte, 42—44 (1921—1923).

<sup>3</sup> Der Anteil jedes der drei Bearbeiter ist im folgenden durch die Anfangsbuchstaben E., F., Z. bezeichnet.

<sup>4</sup> Hasenöhr1 und Zellner, Monatshefte, 43, 21 (1922).

<sup>5</sup> Ebenda, 40, 311 (1919).

befallenen Bäumen betreffend. Diese Analysen rühren hauptsächlich von Grandeau und Bouton,<sup>1</sup> daneben auch von Reinsch<sup>2</sup> und Counciler<sup>3</sup> her. Die von Tubeuf<sup>4</sup> gegen die bisher veröffentlichten Analysen geäußerten Bedenken hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Resultate entfallen für unsere Betrachtung, sofern nur die Analysen auf die beiden in Symbiose gewesenen Individuen sich beziehen. Bei Vergleichung der erwähnten Analysenzahlen ergibt sich, wenn bloß die Achsenorgane in Betracht gezogen werden, eine beträchtliche Anreicherung an Kalium und Phosphorsäure und eine wesentliche Verminderung an Kalk; die Werte für Magnesium sind schwankend und lassen keinen sicheren Vergleich zu, doch ist im Durchschnitt eine auffallende Verminderung dieses Stoffes nicht zu konstatieren. Die Werte für Eisen, Schwefel- und Kieselsäure zeigen keine Regelmäßigkeit.

Tubeuf (l. c.) äußert sich darüber wie folgt: »Es ist aber unverkennbar, daß sich die Divergenzen in analoger Richtung bewegen wie diejenigen alter und junger Blattorgane einer und derselben Pflanze. Die Mistelpflanze bietet im Vergleich zur Asche des Nährbaumes denselben Mehrgehalt an Phosphorsäure und Kali, denselben Mindergehalt an Kalk und — sofern diese im Nährholze in größerer Menge auftritt — an Kieselsäure dar, welcher in jungen, im Frühjahr gebrochenen Blattorganen gegenüber abgefallenen oder zum Abfall bereiten des öftern nachgewiesen ist.« Und weiter S. 46: »Aus allen Analysen geht hervor, daß die Reinasche der Mistelblätter und -zweige weit größer ist als die des Nährastes.«

Diese Feststellungen befinden sich in vollkommener Übereinstimmung mit den seinerzeit von Zellner ohne Kenntnis der Tubeuf'schen Arbeit gewonnenen Ergebnissen bei anderen Parasiten.<sup>5</sup>

Des weiteren war gefunden worden, das die chlorophyllarmen Heterotrophen einen höheren Wassergehalt aufweisen wie die autotrophen Pflanzen. Dies gilt auch für die grünen Parasiten, wie folgende Zahlen zeigen:

1. Mistelstamm, nahe der Ansatzstelle (Frühling).....	42·960/10	Wasser.
Pappelast ( <i>Populus alba</i> ), nahe der Ansatzstelle .....	31·600/10	»
2. Loranthusstamm, nahe der Ansatzstelle (Frühling) .....	42·700/10	»
Eichenast ( <i>Quercus pedunculata</i> ), nahe der Ansatzstelle.....	33·800/10	»
3. Loranthusstamm, nahe der Ansatzstelle (Spätherbst) .....	30·280/10	»
Eichenast, wie oben.....	28·000/10	»

Ähnliche Werte erhielten Grandeau und Bouton (l. c.) für Mistelzweige, die zugehörigen Wirte wurden nicht untersucht.

Für die osmotischen Verhältnisse können auch organische Kristalloide in Betracht kommen, doch fallen diese hier nicht ins

<sup>1</sup> Annales de la station agronomique de l'Est. 10, 401 (1878).

<sup>2</sup> Neues Jahrbuch f. Pharmazie. 24, 129 (1865).

<sup>3</sup> Botan. Zentralbl. 40, 97 (1889).

<sup>4</sup> Ebenda. 41, 43 (1890).

<sup>5</sup> Monatshefte. 40, 307 (1919).

Gewicht, wie folgende Zahlen zeigen, die dadurch erhalten wurden, daß das Holz des Parasiten und des Nährbaumes, beide nahe der Ansatzstelle entnommen, mit heißem Wasser erschöpft und in den auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Auszügen die osmotisch wirksamen Stoffe ermittelt wurden (siehe die Tabelle). Die angegebenen Zahlen sind Prozente der Trockensubstanz.

Tabelle I (E., F.).

	Holz von Viscum	Holz von Populus	Holz von Loranthus	Holz von Quercus
In heißem Wasser lösliche Stoffe	25·57	9·07	14·16	7·68
Lösliche Mineralstoffe . . . . .	1·74	0·54	0·97	0·39
Freie Säuren (als KOH be- rechnet) . . . . .	1·15	0·58	0·37	0·26
Reduzierender Zucker (nach Allihn) . . . . .	0·30	0·78	1·14	3·24
Lösliche Stickstoffverbindungen, Stickstoffgehalt (nach Kjel- dahl) . . . . .	—	—	0·23	0·05
Wassergehalt des lebenden Materials . . . . .	42·96	31·6	30·28	28·00

Man ersieht daraus, daß in den Parasiten die wasserlöslichen Stoffe, die freien Säuren (beziehungsweise sauren Salze) und die wasserlöslichen Stickstoffverbindungen vermehrt sind, hingegen die reduzierenden Zucker stark vermindert erscheinen. Im ganzen zeigen sich Verhältnisse, die mit den bei den nichtgrünen Parasiten beobachteten übereinstimmen.

Bezüglich der Fermentwirkung bei der Stoffentnahme aus der Nährpflanze hat Zellner<sup>1</sup> die Möglichkeit erörtert, daß bei den phanerogamen Parasiten im Gegensatz zu den fermentreichen Pilzen die Enzyme nur eine untergeordnete Rolle spielen. In Übereinstimmung damit stehen die negativen Ergebnisse mehrerer Versuche, die in der Weise ausgeführt wurden, daß das von den Senkern der Parasiten durchsetzte Holz samt den ersteren in feinzerkleinertem Zustande mit Wasser von Zimmertemperatur 24 Stunden digeriert und diese Flüssigkeit einerseits direkt, andererseits in gekochtem Zustand auf abbaufähige Stoffe einwirken gelassen wurde. Der Auszug von *Viscum* zeigte keine Wirkung auf Lintner'sche Stärke und Salicin, der von *Loranthus* keine Wirkung auf Lintner'sche Stärke, einen zweifelhaften, jedenfalls nur geringen Einfluß auf Amygdalin, hingegen eine kräftige Reaktion auf Rohrzucker,

<sup>1</sup> Beihefte zum botan. Zentralbl. XL., Abt. I (1923).

der in 0·5prozentiger Lösung binnen 48 Stunden bis zu 40% invertiert wurde. Die Anwesenheit der von Leprince<sup>1</sup> aufgefundenen Oxydase konnte bei *Viscum* bestätigt und auch bei *Loranthus* nachgewiesen werden, doch dürfte ihr Vorkommen nicht unmittelbar mit der Stoffentnahme zusammenhängen.

## II.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sind nach dem gleichen analytischen Gang ausgeführt worden, der in mehreren früheren Fällen eingeschlagen worden war. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die früheren Angaben<sup>1</sup> verwiesen; auch die Numerierung der Stoffgruppen ist dieselbe wie dort. Von jeder der beiden Arten sind die vegetativen Organe und die Beeren getrennt untersucht worden.

### 1. *Viscum album* L.

A. Die vegetativen Organe (Blätter und jüngste Stengelglieder) (E.). Das Material stammte aus dem Prater und Schönbrunn, die Nährbäume waren in beiden Fällen Pappeln (*Populus alba*); die Pflanze wurde lufttrocken extrahiert.

1. Der Petrolätherauszug ist eine tiefgrüne, klebrige, salbenartige Masse, die reich an Nichtfetten ist.

1·445 g Rohfett verbrauchen zur Neutralisation 1·2 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·03428 g), Säurezahl 28·46;

1·201 g Rohfett verbrauchen zur Verseifung 4·5 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·03131 g KOH), Verseifungszahl 117·3;

0·2275 g verbrauchen 14·46 cm<sup>3</sup> Hübl'scher Lösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·1212 g J), Jodzahl 80·4.

4·151 g Rohfett lieferten 1·8243 g Unverseifbares, somit 43·90%.

Die unverseifbaren Anteile sind eine klebrige, rotgelbe Masse, enthalten keine Carotene, kein Phytosterin, sondern hauptsächlich indifferente Harzstoffe amorpher, klebriger Art. Ein wachsartiger, bei 55 bis 60° schmelzender, in mikroskopischen, büschelig gehäuftten Nadeln krystallisierender Stoff konnte durch Lösen der Masse in Essigester und Auskrystallisierenlassen gewonnen werden, doch nur in einer für die weitere Untersuchung unzulänglichen Menge. Die Fettsäuren, die über die Bleiseifen in ungesättigte und gesättigte getrennt wurden, enthalten keine Harzsäuren beigemischt. Die flüssigen Säuren zeigten die Jodzahl 103·4, dürften also Öl- und Linolsäure enthalten, die festen zeigten eine Schmelzlinie von 56 bis 60°, dürften hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehen.

<sup>1</sup> Comptes rendus. 145, 940 (1907).

<sup>2</sup> Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. VII., Monatshefte 1923.

Im sauren Filtrat der Fettsäuren ließ sich keine Phosphorsäure nachweisen.

2. Aus dem Ätherextrakt, der zunächst als grünliches Pulver erscheint, läßt sich durch Umlösen aus heißem Alkohol unter Tierkohlezusatz ein Gemisch zweier ungefärbter Stoffe gewinnen. Der eine derselben ist in Äther und Benzol leicht löslich, bildet ein amorphes, weißes Pulver vom Zersetzungspunkt  $245^{\circ}$  und gibt eine starke Harzreaktion, ist also ein amorpher Harzkörper. Der andere kristallisierte Bestandteil ist mit dem weiter unten beschriebenen Harzalkohol identisch.

3. Der in Wasser unlösliche Anteil des Alkoholauszuges ist nicht einheitlich. Durch Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge wird das Chlorophyll zerstört, ein braungefärbter Stoff geht in Lösung, während ein gelblichweißer Körper zurückbleibt, der mit Äther ausgekocht und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert wird. Er bildet in reinem Zustand schon makroskopisch erkennbare Nadeln, rasch im Kapillarrohr erhitzt, bräunt er sich bei  $250^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $274$  bis  $276^{\circ}$ . Er ist nur in heißem Alkohol und Eisessig gut löslich. Die Elementaranalyse bot Schwierigkeiten, da der Stoff, obwohl neutraler Art, doch Mineralstoffe hartnäckig festhält.

Analyse:  $0.1742\text{ g}$  Substanz (abzüglich der Asche) gaben  $0.1670\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $0.4799\text{ g}$   $\text{CO}_2$ , somit  $\text{H} = 10.64\%$ ,  $\text{C} = 75.13\%$ .

$6.505\text{ mg}$  Substanz (abzüglich der Asche) lieferten  $6.06\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $18.84\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ , also  $\text{H} = 10.34\%$ ,  $\text{C} = 75.64\%$ .

Da der Stoff noch mehrere Prozente Asche enthielt, wurde er aus essigsäurehaltigem Alkohol und Eisessig umkristallisiert. Die neuerliche Analyse ergab:

$4.082\text{ mg}$  (abzüglich der Asche) gaben  $3.970\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $11.260\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $\text{H} = 10.80\%$ ,  $\text{C} = 75.23\%$ ;

$4.450\text{ mg}$  (abzüglich der Asche) lieferten  $4.340\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $12.300\text{ mg}$   $\text{CO}_2$ ,  $\text{H} = 10.91\%$ ,  $\text{C} = 75.38\%$ .

Das zuletzt analysierte Produkt enthielt nur mehr  $\frac{1}{2}\%$  Asche.

Gef. im Mittel:  $\text{H} = 10.67\%$ ,  $\text{C} = 75.34\%$ .

Molekulargewichtsbestimmung:  $0.0743\text{ g}$  Substanz in  $15.0713\text{ g}$  Eisessig, Gefrierpunktserniedrigung  $0.08^{\circ}$ , daher  $M = 243$ .

$0.1512\text{ g}$  Substanz in obiger Eisessigmenge, Depression  $0.14^{\circ}$ , daher  $M = 278$ .  
Im Mittel: 260.

Dem Körper kommt also die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  zu.

Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure tritt eine tiefe Rotfärbung ein. Der Stoff ist optisch aktiv.

$0.962\text{ g}$  in  $100\text{ cm}^3$  Eisessig drehen  $2.7^{\circ}$  Ventzke nach rechts, daher  $[\alpha] = +48.67^{\circ}$ .

Er addiert Brom und Jod in Eisessiglösung.

Jodzahl: Da der Körper in Chloroform nahezu unlöslich ist, mußte nach der Wijs'schen Methode, die aber meist zu hohe Werte gibt, gearbeitet werden.  
 $0.0953\text{ g}$  Substanz verbrauchten  $10.1\text{ cm}^3$  Jodlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0.01212\text{ g J}$ ),

daher die Jodzahl 128·45. Dies würde beinahe 3 J entsprechen, doch dürften nur 2 J addiert werden. Das Jodprodukt fällt beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser aus. Es ist gelblich, krystallisiert, aber sehr zersetzlich.

Der Stoff ist acetylierbar. Da er seinem ganzen Verhalten und seiner Zusammensetzung nach ein krystallisierender Harzalkohol und ein definiertes, chemisches Individuum ist, möchten wir ihn im Sinne der Tschirch'schen Nomenklatur als Visciresinol bezeichnen.

Der oben erwähnte Stoff des Ätherauszuges, der nach der Krystallisation, den Löslichkeitsverhältnissen und dem Zersetzungspunkt mit dem Visciresinol<sup>1</sup> identisch zu sein schien, wurde ebenfalls analysiert.

4·735 mg gaben 4·660 mg H<sub>2</sub>O und 12·980 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 10·930% und C = 74·760%. Der Wert für C stimmt zwar nicht scharf, doch ist an der Identität der beiden Stoffe wohl kaum zu zweifeln.

Die früher erwähnte alkalische Flüssigkeit, die das Visciresinol ungelöst gelassen hatte, gibt auf Säurezusatz einen braunen, in wässrigem Alkohol löslichen Niederschlag; diese alkoholische Lösung ist fällbar durch Blei- und Kupferacetat und gibt mit Eisenchlorid eine dunkle Olivfärbung, alkoholisches Kali gibt eine Fällung, die auf Wasserzusatz verschwindet; dies alles würde auf Phlobaphene hindeuten, doch gelang es nicht, in den Produkten der Kalischmelze Brenzkatechin oder Pyrogallol mit Bestimmtheit nachzuweisen. Da auch Gerbstoffe in der Pflanze nicht vorhanden sind, bleibt die Natur der obigen Stoffe fraglich.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges nichts Erhebliches mehr ab. Es wird daher direkt weiterverarbeitet.

5. Mit Bleiacetat entsteht eine Fällung von mäßiger Menge, die, mit Schwefelsäure zerlegt, auf Saponine geprüft wurde, da nach den Angaben Chevaliers<sup>2</sup> und Barbieris<sup>3</sup> solche Stoffe in der Mistel vorhanden sein sollen. Allerdings gründet sich die Annahme der genannten Autoren nicht auf chemische, sondern physiologische Versuche und einwandfreie chemische Individuen sind nicht isoliert worden. Uns gelang es nicht, das Vorhandensein von Saponinen nachzuweisen.

Das entbleite Filtrat enthält Dextrose, die durch die Bildung des Osazons nachgewiesen wurde (Fp. nach einigen Krystallisationen 203°).

<sup>1</sup> Es sei noch bemerkt, daß das Visciresinol direkt aus den alkoholischen Auszügen auskrystallisiert, wenn man diese nicht zu weit einengt und einige Zeit kühl aufbewahrt. Dadurch kann seine Isolierung künftig sehr vereinfacht werden.

<sup>2</sup> Soc. de Biologie. 60, 2 (1908).

<sup>3</sup> Archivio di pharmac. sperimentale. 13 30 (1912).

Die Prüfung auf Basen ergab lediglich die Anwesenheit von Cholin.

Nachweis: Mit Kaliumquecksilberjodid wird eine gelbe krystallinische Fällung erhalten, die nach Zerlegung mit Silberoxyd in das Golddoppelsalz übergeführt wurde. Fp. desselben  $246^{\circ}$ , eine Mischung mit Cholingoldchlorid aus dem Fliegenpilz zeigte den Fp.  $247^{\circ}$ .  $0.1092\text{ g}$  des Goldsalzes ergaben  $0.0481\text{ g Au}$  und  $0.1437\text{ g AgCl}$ , somit  $\text{Au} = 44.050\%$ ,  $\text{Cl} = 32.570\%$ , ber.  $\text{Au} = 44.460\%$  und  $\text{Cl} = 32.050\%$ .

Die von Leprince<sup>1</sup> aufgefundene flüchtige Base von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  haben wir nicht isolieren können, da deren Menge nach Angabe des Autors bloß  $0.0064\%$  beträgt und zur Bewältigung der erforderlichen großen Mengen Rohmaterials die Mittel fehlten. Ob diese Base dem wässerigen Mistelabsud seine physiologische, nämlich nervenberuhigende Wirkung verleiht, ist fraglich, da die Menge der Base sehr klein ist und die physiologisch wirksamen Stoffe, die nach Barbieri (l. c.) eine »azione ipotensiva« besitzen, wie erwähnt durch Bleiacetat fällbar sein sollen.

6. Der Wasserauszug wurde nach dem Einengen mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure nochmals mit Alkohol gefällt. Nach neuerlichem Auflösen in Wasser wird der Stoff mit Bleizucker niedergeschlagen, die gewaschene Fällung mit Schwefelsäure zerlegt, der Überschuß der letzteren mit Bariumcarbonat weggenommen und das eingeeengte Filtrat mit Alkohol gefällt. Das so gereinigte Kohlehydrat trocknet auf der Tonplatte zu amorphen, durchscheinenden Blättchen ein. Es ist in heißem Wasser löslich, die Lösung wird durch Ätzbaryt wie auch durch Eisenchlorid-Ammoniak gefällt, gibt keine Jodreaktion und liefert beim Abbau mit 3prozentiger Schwefelsäure unter Druck (3 Atmosphären) ein Zuckergemisch, in welchem Pentosen (durch die Furoreaktionen) und Galaktose (durch Oxydation zu Schleimsäure) nachgewiesen wurden. Mannose und Glukose waren nicht nachweisbar. Es liegt also ein pektinartiges Kohlehydrat vor.

#### Quantitative Bestimmungen.<sup>2</sup> (Z.)

1.  $14.3228\text{ g}$  liefern  $0.7360\text{ g}$  Petroläther- und  $0.4676\text{ g}$  Ätherextrakt. 2.  $17.2840\text{ g}$  Trockensubstanz mit heißem Wasser erschöpft, Auszüge auf  $1000\text{ cm}^3$  gebracht; davon in  $100\text{ cm}^3$  Gesamtextrakt  $0.6436\text{ g}$  und Extraktasche  $0.1348\text{ g}$ ;  $100\text{ cm}^3$  verbrauchen zur Neutralisation  $3.08\text{ cm}^3$  Lauge ( $1\text{ cm}^3 = 0.0056\text{ g KOH}$ );  $100\text{ cm}^3$  mit Bleiessig auf  $110\text{ cm}^3$  gebracht, davon  $50\text{ cm}^3$  zur Reduktion von Fehling'scher Lösung verwendet, erhalten  $0.0083\text{ g Cu} = 0.0049\text{ g Dextrose}$ ;  $300\text{ cm}^3$  eingeengt, nach Salzsäurezusatz mit Alkohol gefällt, Kohlehydrate nach Abzug der Asche  $0.1063\text{ g}$ ; 3. N-Bestimmung nach Kjeldahl:  $0.8642\text{ g}$  verbrauchen  $3.35\text{ cm}^3$  Säure ( $1\text{ cm}^3 = 0.00712\text{ g N}$ );  $1.1129\text{ g}$  verbrauchen  $8.0\text{ cm}^3$  Säure ( $1\text{ cm}^3 = 0.003098\text{ g N}$ ). 4.  $4.4798\text{ g}$  liefern  $0.9396\text{ g}$  Rohfaser,  $2.5926\text{ g}$  geben  $0.5160\text{ g}$  Rohfaser. 5.  $3.6732\text{ g}$  geben  $0.3303\text{ g}$  Asche. Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

<sup>1</sup> Comptes rendus. 145, 940 (1907).

<sup>2</sup> Diesbezügliche Literatur bei Welmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 165.

Petrolätherauszug .....	5·13 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	Pektine .....	2·05 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Ätherauszug .....	3·26	Gerbstoff .....	0
Wasserlösliche Stoffe.....	37·52	Gesamtstickstoff .....	2·30
»    Mineralstoffe ..	7·79	Rohfaser.....	20·43
Reduzierender Zucker .....	0·62	Asche.....	10·40

B. Die Beeren (Z.). Diese sind schon mehrfach untersucht worden.<sup>1</sup> Das Folgende bringt einige Ergänzungen. Wir haben luft-trockenes Material aus Haßbach (Niederösterreich) verarbeitet; die Wirtpflanzen waren Apfelbäume.

1. Der Petrolätherextrakt ist eine gelbe, fadenziehende Masse. Man verseift mit alkoholischem Kali und schüttelt mit Äther aus. Dabei bleibt ein in Wasser und Äther sehr schwer löslicher Stoff zurück, der nach der Filtration schon fast weiß erscheint und durch Krystallisation aus Alkohol-Essigester rein erhalten wird. Mikroskopische Nadeln ohne deutlichen Fp., Zersetzung über 280°, in reinem Zustand in Petroläther sehr schwer, auch in Äther wenig löslich, identisch oder doch äußerst ähnlich mit dem Visciresinol der Blätter. Der Körper gibt die Cholesterolreaktion und liefert ein ebenfalls in Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt, das bei etwa 250° ohne starke Zersetzung schmilzt. Die oben genannte Ätherlösung hinterläßt die Hauptmenge des Rohfettes in Form einer gelben, zähen, fadenziehenden Masse; man nimmt mit Aceton auf, wobei ein krystallinischer Stoff zurückbleibt; durch Eindampfen der Mutterlauge und neuliches Behandeln mit Aceton läßt sich der amorphe Harzkörper von dem krystallisierten Stoff trennen. Der letztere wird aus heißem Alkohol gereinigt, bildet unregelmäßig begrenzte, mikroskopische Blättchen vom Fp. 71°, ist ein Wachsalkohol und dürfte mit dem unten beschriebenen Körper aus den Loranthusblättern identisch sein, da das Gemisch der beiden keine Schmelzpunktsdepression zeigt. Der amorphe Harzkörper ist mit dem Viscin, beziehungsweise Viscoutschin Reinschs<sup>2</sup> identisch; wir kommen darauf unten zurück.

Die aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren sind salbenartig und von Chlorophyll grün gefärbt. Die festen Fettsäuren, durch Aufstreichen auf Tonplatten und Krystallisation aus Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt, bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure, wie der Fp. 60° und der Neutralisationswert 215 beweisen. Im sauren Filtrat der Fettsäuren findet sich Glyzerin, aber keine Phosphorsäure.

2. Der Ätherauszug enthält bloß den oben erwähnten Harzkörper neben Chlorophyll.

3. Phlobaphene sind nicht vorhanden.

<sup>1</sup> Wehmer l. c., p. 165.

<sup>2</sup> Chem. Zentralblatt, 1861, 148.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Anteil des Alkohol-extraktes nichts mehr ab.

5. Die in Wasser löslichen Stoffe des Alkoholauszuges werden mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt; die erstere Fällung ist gering und wurde nicht weiter untersucht; die zweite wurde nach der Zerlegung mit  $H_2S$  auf Inosit geprüft, der nach Tanret<sup>1</sup> in nicht unerheblicher Menge vorhanden sein soll; uns ist die Isolierung des Körpers nicht gelungen. Das Filtrat der beiden Bleiniederschläge wird mit  $H_2S$  entbleit; es ist linksdrehend, reduziert stark Fehling'sche Lösung und liefert das Glukosazon, das nach zweimaliger Krystallisation rein (Fp.  $205^\circ$ ) erhalten wird; somit ist Invertzucker vorhanden. Weiters findet sich in nicht unbedeutender Quantität Cholin vor, dessen Nachweis in der gewöhnlichen Weise erfolgte. (Jodquecksilberverbindung, Golddoppelsalz).

6. Der Wasserauszug enthält einen Teil der klebrigen Stoffe der Mistelbeeren. Durch Einengen, Füllen mit Alkohol, neuerliches Lösen in heißem Wasser und nochmaliger Fällung erhält man die Kohlehydrate zunächst als klebrige, fädige oder flockige Fällung, die auf dem Filter zu einer dunklen, viskosen, fadenziehenden Masse zusammensintert. Sie löst sich in heißem Wasser nur schwer zu einer trüben, kaum filtrierbaren Flüssigkeit und liefert beim Abbau mit Schwefelsäure reichlich Galaktose (nachgewiesen durch Oxydation zu Schleimsäure) und Pentosen (nachgewiesen durch die Furolreaktionen). Es liegt ein pektinartiges Kohlehydrat vor.

7. Der Rückstand der Wasserextraktion wurde mechanisch von den Beerensamen getrennt; er enthält die Beerenschalen und eine gequollene, zu langen Fäden ausziehbare, aber nicht klebrige Masse, die auffallend schwerer hydrolysierbar ist wie das Pektin. Wir haben mit 5prozentiger Schwefelsäure bei 4 bis 5 Atmosphären Druck gearbeitet und in den in bekannter Weise verarbeiteten Hydrolysenprodukten Glukose (durch das Glukosazon), Galaktose (durch Schleimsäurebildung) und Pentosen (durch die Furolreaktionen) nachgewiesen. Der chemische Befund steht in vollkommener Übereinstimmung mit den botanischerseits von Gjokic<sup>2</sup> und Toman<sup>3</sup> gemachten Angaben, wonach die Mistelbeeren einen inneren Pektoseschleim und einen äußeren Zellulose-schleim enthalten. Der letztere scheint allerdings kein reines Glukosan zu sein, sondern enthält auch die Pektinkomponenten.

#### Quantitative Bestimmungen.

1.  $14.392$  Trockensubstanz geben  $0.7375$  g in Petroläther,  $0.3725$  g in Äther und  $5.986$  g in Alkohol lösliche Stoffe. 2.  $14.290$  g mit Wasser ausgekocht, Auszüge auf  $1000$   $cm^3$  gebracht;  $100$   $cm^3$  davon liefern  $0.9729$  g Gesamtextrakt und

<sup>1</sup> Compt. rend., 145, 1196 (1907).

<sup>2</sup> Wiener Akad. Sitzungsber. 105, 447 (1886).

<sup>3</sup> Ebenda, 115, 353 (1906).

0·0755 g Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> verbrauchen zur Neutralisation 0·6 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02854 g KOH); in 300 cm<sup>3</sup> die Pektine bestimmt (wie früher), erhalten abzüglich der Asche 0·9603 g. 3. 4·8643 g Trockensubstanz mit 80prozentigem Alkohol erschöpft, Auszüge auf 500 cm<sup>3</sup> gebracht, davon 200 cm<sup>3</sup> zur Reduktion der Fehling'schen Lösung genommen, erhalten 0·0498 g Cu = 0·026 g Invertzucker. 4. N-Bestimmung nach Kjeldahl: 1·3383 g Trockensubstanz verbrauchen 8·64 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cm<sup>3</sup> = 0·003099 g N). 5. Pentosane: 3·7004 g Trockensubstanz liefern nach Tollens und Votoček 0·4108 g Furofloroglucid und 0·0165 g Methylfurofloroglucid; 2·474 g Trockensubstanz werden mit Wasser erschöpft und im Extrakt die Pentosane nach Tollens bestimmt, erhalten 0·1786 g Furofloroglucid. 6. 4·8643 g geben 0·5280 g Rohfaser nach dem Wenderverfahren. 7. 2·6929 g liefern 0·1485 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz (Beeren mit den Samen):

Petrolätherauszug . . . . .	5·120/10	Lösliche Polysaccharide . . . . .	22·400/10
Ätherauszug . . . . .	2·59	Gerbstoffe . . . . .	0
Alkoholauszug . . . . .	41·59	Gesamtstickstoff . . . . .	2·05
Wasserlösliche Stoffe . . . . .	68·08	Rohfaser . . . . .	10·85
Wasserlösliche Mineralstoffe . . . . .	5·28	Gesamtasche . . . . .	5·51
Freie Säure (als KOH) . . . . .	1·19	Lösliche Pentosane . . . . .	6·58
Reduzierender Zucker . . . . .	1·33	Unlösliche Pentosane . . . . .	3·47
		Methylpentosane . . . . .	0·89

Bei Zusammenstellung dieser Zahlen ergibt sich ein Überschuß von etwa 30/10, der davon herrührt, daß, wie oben bemerkt, der sogenannte Zelluloseschleim schwer hydrolysierbar ist und zum Teil mit der Rohfaser mitbestimmt wird, wodurch die unlöslichen Pentosane, wenigstens zum Teil, doppelt in Rechnung gesetzt erscheinen.

## 2. *Loranthus europaeus* L.

Während bezüglich der Mistel bereits mehrfache chemische Angaben vorliegen, ist *Loranthus* chemisch noch gar nicht untersucht. Das Material stammte aus der Wiener Gegend (Bisamberg und St. Veit), die Blätter wurden im August, die Beeren im November gesammelt und beide lufttrocken verarbeitet.

### A. Die Blätter (F).

1. Der Petrolätherauszug stellt eine schwarzgrüne, ziemlich feste Masse dar, die reich an Nichtfetten ist.

1·600 g verbrauchten zur Neutralisation 2·7 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02854 g KOH), Säurezahl 48·16; 2·414 g lieferten 1·192 g Unverseifbares = 49·370/10.

Da Vorversuche, das Rohfett mit Lösungsmitteln aufzuarbeiten, erfolglos waren, wurde die Hauptmenge verseift, die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, um die unverseifbaren Stoffe abzutrennen, und hierauf mit Schwefelsäure zerlegt, wobei ein intensiver Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat. Die unlöslichen Fettsäuren enthalten noch fremde Stoffe; man löst sie nach dem Waschen und Trocknen in Petroläther, wobei die Fremdkörper ungelöst zurückbleiben; die letzteren sind teils in Äther lösliche schwarzgrüne, zähe Produkte, die aber keine Harzreaktion zeigen, teils in Äther unlösliche, braune, pulverige Substanzen, wahrscheinlich Zersetzungs-

produkte von Gerbstoffen. Die in Petroläther gelösten Fettsäuren erscheinen nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als hellgrüne, ziemlich feste Masse.

1·0655 g Fettsäuren verbrauchen zur Neutralisation 7·3 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02854 g), Neutralisationswert 195·3;

0·3267 g verbrauchen 30·3 cm<sup>3</sup> Hübl'sche Lösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·02319 g Jod), Jodzahl 113·8.

Aus der Jodzahl folgt, daß außer Ölsäure auch mehrfach ungesättigte Säuren vorhanden sein müssen.

Die festen Fettsäuren, durch Aufstreichen auf Tonplatten und Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt, schmolzen bei 62°; eine Fraktionierung der Magnesiumsalze in alkoholischer Lösung zeigte, daß das Produkt einheitlich ist; es liegt Palmitinsäure vor.

0·1345 g des Mg-Salzes gaben beim Veraschen 0·0103 g MgO, somit 7·480<sub>0</sub>;  
ber. 7·650<sub>0</sub>.

Im sauren Filtrat der Fettsäuren konnten in bekannter Weise Glycerin und auffallend reichliche Mengen von Phosphorsäure nachgewiesen werden (Lecithin).

Die oben erwähnten, in Äther löslichen, unverseifbaren Anteile bilden eine gelbe krystallinische Masse, die erst aus Essigester, dann aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert wird. Bei der letzten Prozedur zeigt sich, daß die Hauptmenge (I) leicht im heißen Alkohol sich löst, während ein kleinerer Teil (II) in Form geschmolzener Tropfen zu Boden sinkt. Durch rechtzeitiges Abgießen der Lösung gelingt es leicht, die beiden Körper zu trennen.

Die Substanz I wird aus Alkohol bis zum konstanten Fp. 71 bis 72° umkrystallisiert. Sie gibt weder Phytosterin- noch Harzreaktionen, ist leicht löslich in Petroläther, Äther, Benzol, Essigester, Aceton und Phenol. Da sie die Lösungsmittel hartnäckig zurückhält, wurde sie für die Analyse einige Wochen im Vakuumexsikkator verweilen gelassen.

Analyse: 0·2007 g Substanz gaben 0·5976 g CO<sub>2</sub> und 0·2587 g H<sub>2</sub>O, daher C = 81·260<sub>0</sub>, H = 14·420<sub>0</sub>;

0·2003 g Substanz lieferten 0·2580 g H<sub>2</sub>O, die CO<sub>2</sub>-Bestimmung ging verloren; H = 14·410<sub>0</sub>;

0·2007 g gaben 0·5967 g CO<sub>2</sub> und 0·2568 g H<sub>2</sub>O, somit C = 81·090<sub>0</sub>, H = 14·310<sub>0</sub>.

Gef. im Mittel: C = 81·170<sub>0</sub>, H = 14·380<sub>0</sub>. Dies entspricht der Formel C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>O (ber. C = 81·350<sub>0</sub>, H = 14·120<sub>0</sub>).

Molekulargewicht: 0·2261 g Substanz in 10·7595 g reinem Benzol gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt um 0·300°, daher M = 350, ber. für C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>O 354.

Das Acetylprodukt, in bekannter Weise gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Fp. 57 bis 58°.

Analyse: 0.1662 g Substanz gaben 0.1980 g H<sub>2</sub>O und 0.4802 g CO<sub>2</sub>, somit H = 13.33<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 78.79<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Für die Formel C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O.COCH<sub>3</sub> berechnet sich H = 13.13<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 78.84<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Das Benzoylprodukt erhält man durch Behandeln des Stammkörpers in Äther- oder Pyridinlösung mit Benzoylchlorid; es bildet eine krystallinische Masse vom Fp. 56 bis 57°.

Der Körper C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O, welcher der Reihe der Wachsalkohole C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O angehört, stellt somit ein durch seine wie auch durch seiner Derivate Eigenschaften gut charakterisiertes chemisches Individuum dar. Da er noch nicht beschrieben ist, wollen wir ihn als Loranthylalkohol bezeichnen.

Die oben erwähnte Substanz II zeigt nach dem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 65° und bildet glänzende Blättchen. Sie ist nicht acetylierbar.

Analyse: 0.0985 g Substanz ergaben 0.1300 g H<sub>2</sub>O und 0.3080 g CO<sub>2</sub>, somit H = 14.76<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 85.27<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Dies entspricht der Formel C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, die C = 85.3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H = 14.7<sup>0</sup>/<sub>10</sub> verlangt.

Es liegt also ein Grenzkohlenwasserstoff vor. In der Literatur finden sich zwei Angaben über Stoffe von gleicher Zusammensetzung und ähnlichem Schmelzpunkt vor.<sup>1</sup> Die Identität könnte nur durch Mischschmelzpunkte erwiesen werden, wozu jedoch das Vergleichsmaterial fehlte.

Die ursprüngliche essigesterhaltige Mutterlauge der krystallisierten unverseifbaren Stoffe hinterließ beim Verdampfen eine orangefarbene, salbenartige, eigentümlich riechende, amorphe Masse, die anscheinend Carotene enthält (Schwefelsäurereaktion).

2. Der Ätherauszug bot nichts Nennenswertes. Er ist fest, sehr dunkel gefärbt und enthält außer geringen Mengen des oben beschriebenen Loranthylalkohols noch eine pulverige, gelbliche Substanz, deren geringe Menge aber eine nähere Untersuchung ausschloß.

3. Die Phlobaphene bilden ein grünlichbraunes Pulver, das durch Auflösen in wässrigem Alkohol und Ausfällen mit viel salzsäurehaltigem Wasser gereinigt wird, wodurch es eine hellbräunliche Farbe annimmt. Die Reaktionen einer 2prozentigen Lösung in verdünntem Alkohol sind in der folgenden Tabelle angegeben.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges keine merklichen Substanzmengen ab und wird wie folgt weiterbehandelt.

5. Die braune Flüssigkeit wird mit neutralem und basischem Bleiacetat gefällt zur Isolierung der reichlich vorhandenen Gerbstoffe; die Niederschläge werden gut gewaschen, mit H<sub>2</sub>S entbleit und die

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1906, I, 1328 und 1908, I, 343

Reagens	Durch Bleizucker fällbarer Gerbstoff der Blätter	Durch Bleiessig fällbarer Gerbstoff der Blätter	Phloboaphene der Blätter	Gerbstoff der Beeren
Eisenchlorid	In der Kälte Grünfärbung, beim Kochen braune Fällung	Ebenso	In d. Kälte olivbraune Färbung, beim Kochen braune Fällung	In der Kälte Grünfärbung, beim Kochen Fällung
Bleizucker	Grüngelber Niederschlag	—	Brauner Niederschlag	Gelbbrauner Niederschlag
Kupferacetat	Braune Fällung	Braungüne Fällung	Erst beim Kochen braune Fällung	Braune Fällung
Uranylnitrat	Rotfärbung	Keine Reaktion	—	Rotfärbung — brauner Niederschlag
Kaliumbichromat	Braune Fällung	Ebenso	Ebenso (beim Erwärmen)	Ebenso
Ammonmolybdat	Braune Fällung	Ebenso	Ebenso	Ebenso
Kochsalz-Gelatine	Gelbe, flockige Fällung	Ebenso	—	Ebenso
Bromwasser	Rotbrauner Niederschlag	Gelbbrauner Niederschlag	—	Hellbrauner Niederschlag
Schwefelammon	Gelbfärbung	Ebenso	Schwache, braune Fällung	Gelbfärbung
Kalilauge	Dunkle Färbung, auf Säurezusatz sich auflösend	Ebenso	Ebenso	Ebenso
Ätzbaryt	Gelbe Fällung	Graugelbe Fällung	—	Gelbe Fällung
Salpetrige Säure	Braune Fällung	Ebenso	—	Braune Fällung
Formalin-Salzsäure	Gelblicher Niederschlag	Weißer Niederschlag	—	Gelbbrauner Niederschlag
Brucein	Gelbe Fällung	Trübung	Keine Reaktion	Trübung

Lösungen im Vakuum eingedampft. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Kalk bildet der aus der Bleizuckerfällung gewonnene Körper eine braune glasige Masse, die sich zu einem nicht hygroskopischen Pulver zerreiben läßt, während der Stoff aus dem Bleiessigniederschlag eine zähe, gelbe, hygroskopische Masse bildet. Die vorstehende Tabelle bietet eine Übersicht der Reaktionen, ausgeführt mit 2prozentigen Lösungen der beiden Gerbstoffe und der Phlobaphene.

Der aus der Bleizuckerfällung gewonnene Gerbstoff liefert bei der vorsichtig geleiteten Natronschmelze Protokatechusäure, welche kristallisiert erhalten werden konnte.

Identifizierung: Farbloses Krystallpulver vom Fp. 199°; die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün, die Farbe geht auf Sodazusatz in Violett über: Bleizucker gibt eine weiße, in Essigsäure lösliche Fällung; Lauge verursacht Braunfärbung; ammoniakalische Silberlösung wird sofort reduziert, hingegen Fehling'sche Lösung nicht.

In dem reichlichen Vorkommen der Gerbstoffe bei Loranthus und ihrer Abwesenheit bei Viscum liegt ein auffallender Unterschied dieser beiden systematisch so nahestehenden Pflanzen.

Das entbleite Filtrat der Gerbstofffällungen wurde in bekannter Weise auf Glukoside und Alkaloide geprüft; doch konnte nur die Anwesenheit kleiner Mengen von Cholin wahrscheinlich gemacht werden.

Nachweis: Darstellung des gelben, krystallinischen Jodquecksilberdoppelsalzes und des in kaltem Wasser schwer löslichen Golddoppelsalzes vom Fp. 245°; für eine Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Des weiteren wurde Invertzucker aufgefunden.

Nachweis: Darstellung des Osazons vom Fp. 204°;  $\alpha$ -Naphtolreaktion; 100  $cm^3$  einer Lösung, die im 2 *dm*-Rohr eine Drehung von  $-7.9^\circ$  Ventzke zeigte, reduzierte nach Allihn aus Fehling'scher Lösung 3.482 *g* Cu, setzt man für die vorhandene Mege der Glukose  $x$ , der Lävulose  $y$ , so findet man aus den Gleichungen  $1.8564x + 1.7285y = 3.482$  und  $x : 0.3268 - y : 0.1838 = -7.9$  für  $x = 0.3496$  *g* und für  $y = 1.6485$  *g*; die Lävulose überwiegt also bedeutend.

6. Im Wasserauszug ließ sich so wie bei Viscum ein pektinartiges Kohlehydrat nachweisen, das, mit 3prozentiger Schwefelsäure unter Druck hydrolysiert, reichliche Mengen von Pentosen (Furolreaktionen) neben wenig Galaktose (Schleimsäurebildung), hingegen keine Mannose und Glukose lieferte.

## B. Die Beeren (F.).

1. Der Petrolätherauszug bildet eine braune, zähe, fadenziehende Masse, die größtenteils aus Nichtfetten besteht.

1.1315 *g* verbrauchten 0.2  $cm^3$  KOH (1  $cm^3 = 0.02854$  *g*), Säurezahl 4.9; 3.3013 *g* ergaben 2.7772 *g* Unverseifbares = 84.12%<sub>10</sub>.

Nach der Verseifung und dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine gelbe, klumpige Masse ab, die man von der Seifenlösung:

trennt; die letztere gibt beim Ausschütteln mit Äther an diesen fast nichts mehr ab; sie wird mit Schwefelsäure zersetzt, wobei der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftritt, während sich die hochmolekularen Fettsäuren abscheiden, deren Menge jedoch für eine weitere Untersuchung nicht ausreichte; im Filtrat ließ sich auffallend viel Phosphorsäure nachweisen. Die oben erwähnte gelbe Masse wird zur Reinigung wiederholt in heißem Wasser und zuletzt in ganz verdünnter Salzsäure umgeschmolzen, dann getrocknet und mit Aceton aufgenommen, wobei ein wachsartiger Körper zurückbleibt; die Acetonlösung wird eingedampft, im Vakuum getrocknet und wieder mit Aceton behandelt, wobei wieder ein kleiner Rückstand bleibt; dies wird so oft wiederholt, bis sich die Substanz klar in Aceton löst. Die verschiedenen Partien des in Aceton schwer löslichen Stoffes werden vereinigt und aus heißem Aceton unter Tierkohlezusatz umgefällt. Schließlich wird ein kristallinischer, körniger, weißer Stoff vom Fp.  $49^{\circ}$  erhalten, der keine Harz- und Phytosterinreaktionen gibt. Der Fp. wie die, freilich mit einer recht kleinen Substanzmenge ausgeführte Analyse machen es wahrscheinlich, daß der Stoff mit Cetylalkohol identisch ist.

Analyse:  $0.0794\text{ g}$  Substanz geben  $0.1010\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.2304\text{ g CO}_2$ , somit  $\text{H} = 14.230\%$ ,  $\text{C} = 79.130\%$ ; ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$   $\text{H} = 14.00\%$ ,  $\text{C} = 79.30\%$ .

Der amorphe, in Aceton lösliche Harzkörper läßt sich trotz wiederholter andauernder Behandlung mit Tierkohle nicht völlig entfärben, sondern behält eine schwach gelbliche Farbe; er ist in Petroläther, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform sehr leicht, ein wenig schwerer in kaltem Alkohol löslich; er scheint diese Lösungsmittel sehr energisch festzuhalten; anfangs bildet er eine äußerst klebrige, fadenziehende Substanz, trocknet aber im Vakuum, langsamer auch an der Luft, zu einer blaßgelben, schaumigen Masse ein, die sich zu Pulver zerreiben läßt, eine sehr starke Harzreaktion gibt und bei  $65$  bis  $66^{\circ}$  schmilzt. Der Körper ist in alkoholischer Lösung von neutraler Reaktion und optisch aktiv.

$1.546\text{ g}$  Substanz, in  $100\text{ cm}^3$  Alkohol gelöst, drehen im  $2\text{ dm}$ -Rohr um  $1.3$  Ventzke nach rechts, somit  $[\alpha] = +14.5^{\circ}$ .

Läßt man eine alkoholische Lösung langsam verdunsten, so erhält man den Stoff in Form eines Pulvers, das unter dem Mikroskop ein sehr charakteristisches Aussehen zeigt, nämlich Kügelchen, die mit napfartigen Vertiefungen versehen sind (wahrscheinlich von Gasblasen herrührend). Der nach Möglichkeit gereinigte Stoff gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$0.2016\text{ g}$  lieferten  $0.2117\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5750\text{ g CO}_2$ , daher  $\text{H} = 11.800\%$ ,  $\text{C} = 77.780\%$ ;

$0.2016\text{ g}$  lieferten  $0.2153\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5745\text{ g CO}_2$ , daher  $\text{H} = 11.950\%$ ,  $\text{C} = 77.710\%$ .

Dies würde der Formel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_x$  entsprechen, für die sich  $\text{H} = 11.680\%$  und  $\text{C} = 77.920\%$  berechnen.

Bei der Acetylierung entsteht ein weißer pulveriger Körper vom Fp. 70 bis 72°, der aber keine deutliche Harzreaktion mehr gibt, woraus zu schließen wäre, daß die Reaktion mit Essigsäureanhydrid hier nicht in der normalen Weise verläuft.

Mit Bezug auf die Arbeit von Reinsch<sup>1</sup> wurden einige Gramme der Substanz der trockenen Destillation unterworfen; der Hauptteil destillierte bei etwa 170° als hellgelbe Flüssigkeit, später ging ein braungrüner, durchdringend riechender Anteil über, der Rückstand war verhältnismäßig gering. Das Destillat wurde mit wässriger Sodalösung ausgeschüttelt und diese in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Öltropfen erstarrten beim Erkalten fettsäureartig; durch Aufstreichen auf Tonplatten, Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz und zuletzt aus Petroläther konnte die Säure rein weiß erhalten werden. Sie bildet mikroskopische Nadeln vom Fp. 49 bis 50°, gibt keine Liebermann'sche Reaktion, liefert mit konzentrierter Salpetersäure anscheinend keine Nitroprodukte und dürfte wohl eine Fettsäure sein. Die Identität mit Angelicasäure erscheint uns fraglich, da sie geruchlos ist. Für die Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus. Der neutrale Anteil des Destillates hat einen durchdringenden Geruch, gibt die Liebermann'sche Reaktion und dürfte allem Anschein nach terpenartiger Natur sein. An eine Aufarbeitung dieses Stoffgemisches war bei den verfügbaren Quantitäten nicht zu denken. Immerhin zeigen diese Versuche einerseits, daß die alten Angaben von Reinsch<sup>1</sup> im allgemeinen zutreffen, andererseits, daß die eigentümlichen Harzstoffe der Viscum- und Loranthusbeeren identisch oder doch äußerst ähnlich sind. Doch muß dabei auf eine Unstimmigkeit hingewiesen werden.

Reinsch unterschied ein »rohes Viscin«, ungefähr identisch mit unserem Petrolätherauszug, also ein kompliziertes Stoffgemenge, dann ein »eigentliches Viscin«, seiner Darstellungsweise nach zwar auch noch nicht rein, aber doch im wesentlichen übereinstimmend mit dem oben von uns beschriebenen Harzkörper und ein bloß in Terpentinöl lösliches »Viscautschin« von elastisch-kautschuckartiger Beschaffenheit. Das »eigentliche Viscin« soll nach seiner Angabe sauer reagieren und die Zusammensetzung  $C = 57.52\%$ ,  $H = 11.52\%$  zeigen, das »Viscautschin« hingegen neutral sein und der Zusammensetzung  $C = 75.56\%$  und  $H = 11.91\%$  entsprechen. Nun stimmen aber unsere Analysen ganz und gar nicht mit den von Reinsch für das in Äther lösliche Viscin angegebenen überein, nähern sich aber sehr den Analysenwerten des in Äther unlöslichen Viscautschins, während doch unser Körper in Äther sehr leicht löslich ist. Der Mehrgehalt an C, den wir gefunden haben, dürfte auf die gründlichere Reinigung des Stoffes zurückzuführen sein. Es ist wahrscheinlich, daß das »Viscautschin« nichts anderes ist als ein Rest des im extrahierten Material verbliebenen »Viscins«, der weniger mit Fetten u. dgl. verunreinigt war als das letztere; indessen soll die Existenz des Viscautschins noch nicht ganz in Abrede gestellt werden, obwohl wir es nicht gefunden haben, da doch möglicherweise Viscum und Loranthus sich verschieden verhalten.

Durch die Arbeit von Reinsch ist eine gewisse Verwirrung in die Nomenklatur gekommen, die in folgender Weise geklärt werden kann:

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1861, 148.

1. Der Name »Viscin« sollte im Sinne der botanischen Arbeiten von Gjøkie und Tomann für die schleimigen und fadenziehenden Kohlehydrate der Beeren vorbehalten bleiben, da er in diesem Sinne bereits eingebürgert erscheint,

2. muß demgemäß das Reinsch'sche Viscin seinen Namen ändern und wir möchten für diesen eigentümlichen Harzstoff die Bezeichnung »Viscirese« vorschlagen,

3. das Viscautschin bleibt vorläufig fraglich.

Von ähnlichen Namen finden sich noch im Schrifttum: Viscol, ein Wachsalkohol,<sup>1</sup> Viskosin,<sup>2</sup> ein schleimiges Kohlehydrat der Pilze und das Kunstprodukt »Viscose« (Zellulosexanthogenat).

2. In Äther lösliche Stoffe, die nicht zugleich in Petroläther löslich wären, sind nicht vorhanden.

3. Phlobaphene sind ebenfalls nicht anwesend.

4. Desgleichen fehlen Stoffe, die sich aus dem wasserlöslichen Anteil des Alkoholauszuges mit Äther ausschütteln lassen, weshalb der erstere, wie folgt, weiterverarbeitet wurde.

5. Die bräunliche Flüssigkeit gibt mit Bleizucker eine hauptsächlich von Gerbstoffen herrührende Fällung; diese selbst bilden eine bräunliche, zähe, hygroskopische Masse, deren Menge für eine Natronschmelze nicht ausreichte, so daß die Untersuchung auf qualitative Reaktionen beschränkt bleiben mußte, die in der obenstehenden Tabelle angeführt sind und auf einen Protokatechusäuregerbstoff hindeuten.

Bleiessig gab keine Fällung; demgemäß konnte auch kein Inosit gefunden werden (vgl. oben bei Viscum).

In dem entbleiten Filtrat des Gerbstoffniederschlages findet sich reichlich Invertzucker.

Nachweis: Durch Darstellung des Glukosazons, das nach einigen Krystallisationen bei 203° schmolz, und durch die quantitative Reaktion: 100  $cm^3$  einer Lösung, die im 2  $dm$ -Rohr 1·9° Ventzke nach links drehte, reduzierten 2·398  $g$  Cu. Bedeutet  $x$  die Glukose,  $y$  die Fruktose, so ist  $1·8564x + 1·7185y = 2·398$  und  $x : 0·3268 - y : 0·1838 = -1·9$  und daher  $x = 0·6474 g$ ,  $y = 0·6964 g$ ; somit liegt Invertzucker mit ziemlich gleichen Mengen von Glukose und Fruktose vor.

Außerdem ist Cholin vorhanden, dessen Nachweis so wie bei den Blättern geführt wurde.

6. Der Wasserauszug der mit Alkohol erschöpften Beeren ist sehr klebrig und bei größerer Konzentration auch fadenziehend, trüb und nicht filtrierbar. Es handelt sich genau so wie bei den Mistelbeeren um ein pektinartiges Kohlehydrat (Pektoseschleim), das wie jenes bei der Hydrolyse reichliche Mengen von Pentosen und Galaktose lieferte (Nachweis durch die Furoleaktionen und Schleimsäurebildung).

<sup>1</sup> Euler, Pflanzenchemie, I, 133 (1908).

<sup>2</sup> Boudier-Husemann, Die Pilze. 1867, p. 48.

7. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält außer den Beerschalen noch reichliche Mengen eines fädig-gallertigen, stark gequollenen Kohlehydrates, den von den Botanikern als Zellulose-schleim bezeichneten Körper. Dieser ist schwer hydrolysierbar und mußte bei 4 bis 5 Atmosphären Druck während etwa 16 Stunden mit 5prozentiger Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Die weitere Aufarbeitung war die sonst übliche. In den Hydrolysenprodukten konnte nur Glukose nachgewiesen werden.

Nachweis: Durch das Osazon vom Fp. 203°. Ein Teil des Sirups, mit Salpetersäure oxydiert, gab keine Schleimsäure, sondern Zuckersäure, die in gebräuchlicher Weise in das Ag-Salz übergeführt wurde; 0·6100 g des trockenen Ag-Salzes lieferten 0·4092 g AgCl, entsprechend 50·90% Ag, ber. für  $C_6H_5O_8Ag_2$  50·95% Ag.

Pentosen und Galaktose konnten nicht aufgefunden werden. Der ursprüngliche Stoff ist also ein reines Glukosan, während der analoge Körper bei *Viscum*, wie erwähnt, auch die Pektinkomponenten enthält.

#### Quantitative Bestimmungen.

Wassergehalt der frischen Beeren 76·360%. 1. 5·9535 g Trockensubstanz liefern 0·678 g Petrolätherextrakt, an Äther wird sodann nichts mehr abgegeben. 2. 5·9476 g Trockensubstanz werden mit heißem Wasser extrahiert und die Flüssigkeit auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Flüssigkeit geben 0·2905 g Gesamtextrakt und 0·0253 g Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> verbrauchten zur Neutralisation 0·3 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02854 g); 300 cm<sup>3</sup> eingeeengt und mit Alkohol gefällt liefern nach Abzug der Asche 0·0908 g Pektine; 100 cm<sup>3</sup> mit Bleiessig auf 110 cm<sup>3</sup> gebracht, 30 cm<sup>3</sup> davon zur Reduktion der Fehling'schen Lösung verwendet, erhalten 0·062 g Cu. 3. 0·9843 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 9·06 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cm<sup>3</sup> = g N). 4. 1·1448 g Trockensubstanz lieferten 0·2292 g Rohfaser. 5. 1·0084 g Substanz gaben 0·0471 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz (Beeren mit den Samen):

Petrolätherauszug .....	11·380%	Reduzierender Zucker .....	20·000%
Ätherauszug .....	0	Wasserlösliche Polysaccharide	5·09
Wasserlösliche Stoffe .....	48·84	Gesamtstickstoff .....	2·57
Wasserlösliche Mineralstoffe .....	4·28	Rohfaser .....	15·83
Freie Säure (als KOH) .....	1·44	Gesamtasche .....	4·60

Die Berechnung ergibt einen Fehlbetrag von etwa 61/2%, der wahrscheinlich durch in Wasser unlösliche, aber leichter als Zellulose abbaufähige Polysaccharide verursacht ist.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen und der Angaben Hanauseks<sup>1</sup> über die Bereitung des Vogelleims läßt sich über die chemische Beschaffenheit dieses Produktes nunmehr sagen, daß es als Hauptbestandteile das in Wasser quellende, aber darin nicht lösliche Glukogalaktopentosan (bei *Viscum*), beziehungsweise

<sup>1</sup> Pharmaz. Post, 51, 37 (1918).

Glukosan (bei Loranthus) und den oben als Visciresen bezeichneten Harzkörper enthalten muß; im übrigen werden sich Fett, Wachs- und Harzkörper sowie eine gewisse Menge des immerhin schwer löslichen, pektinartigen Kohlehydrates (des sogenannten Pektose-schleimes) darin vorfinden. Aus den quantitativen Bestimmungen geht hervor, daß die Loranthusbeeren, die gewöhnlich nicht zur Vogelleimbereitung dienen, das geeignetere Material wären, da sie an beiden Hauptkomponenten reicher sind wie die Viscumbeeren.

Wir können nicht schließen, ohne Herrn Prof. Dr. E. Philippi (Wien) und Dr. O. Wintersteiner (Graz) für die Ausführung der Mikroanalysen vielmals zu danken.

---