

Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

VI. Mitteilung

Von

Julius Braunhauser

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Die vorliegende Arbeit betrifft die in den Beeren der Mistel (*Viscum album* L.) enthaltenen Fett- und Harzstoffe und soll eine frühere, vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand¹ erweitern und ergänzen. Als Rohmaterial diente käuflicher Vogelleim, dessen Gewinnungsweise Hanausek² genau beschrieben hat; den Angaben dieses Autors entsprechend stellte das von uns verwendete Produkt eine graue, zähe, weinartig riechende Masse dar, in welcher deutlich faserige Bestandteile wie auch Samen und Schalen der Beeren zu erkennen waren.

Zur Gewinnung der Fette und Harze wurde das Rohmaterial erschöpfend mit Petroläther extrahiert und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Aus 2 kg Vogelleim wurden 600 g Rohharz (also 30⁰/₀) erhalten. Das letztere bildet eine dunkelgrüne, äußerst dickflüssige, zu seidenglänzenden Fäden ausziehbare Masse.

Kennzahlen:

0·7174 g Substanz verbrauchen zur Verseifung 1·39 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02892 g KOH), daher Verseifungszahl 56·1. 1·7530 g Substanz benötigen zur Neutralisation 0·4 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02259 g KOH), daher Säurezahl 5·1. 0·6435 g Substanz verbrauchen 27·86 cm³ Hübl'scher Jodlösung (0·1 norm., Faktor 1·1013), daher Jodzahl 60·5. 3·9459 g Substanz ergaben 2·9355 g Unverseifbares, somit 74·39⁰/₀. Daraus berechnet sich für den verseifbaren Anteil ein Verseifungswert von 218·7.

Die Substanz wurde mit alkoholischer normaler Lauge 4 Stunden lang gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit heißem Wasser versetzt; dabei gehen die Seifen (A) in Lösung, während sich das Unverseifbare (B) in klumpigen, gelben Stücken zu Boden setzt. Die Seifenlösung wird so weit als möglich abgetrennt, der Rest samt den unverseifbaren Stoffen in einen Schütteltrichter gebracht und mit einem Gemisch von Äther und Petroläther ausgeschüttelt. Dabei geht ein Teil der Stoffe in Lösung (C), während ein anderer (D) ungelöst bleibt.

Die Seifenlösung (A) zerlegte man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat. Die Hauptmenge der Fettsäuren war fest. Man krystallisierte aus heißem Alkohol unter Tierkohlezusatz um. Das gereinigte Säuregemisch

¹ Einleger, Fischer und Zellner, Monatshefte 44, 284 (1923).

² Pharmaz. Post, 51, 37 (1918).

zeigte eine Schmelzlinie von 42 bis 57° und wurde mittels der Magnesiumsalze in seine Komponenten zerlegt. Aus der Kopffraktion ließ sich eine Säure vom F. 75 bis 76° allerdings nur in sehr geringer Menge gewinnen, wahrscheinlich Arachinsäure. Die folgenden Fraktionen lieferten bei weiterer Reinigung Stearinsäure (Fp. 68 bis 69°, Neutralisationswert 195); aus den nächsten Fraktionen wurde die in reichlicher Menge vorhandene Palmitinsäure isoliert (Fp. 59 bis 61°, Neutralisationswert 216) und nach dieser aus späteren Fraktionen Myristinsäure (Fp. 53 bis 55°, Neutralisationswert 243·7). Fettsäuren mit noch kleinerem Molekulargewicht dürften nicht vorhanden sein, da die letzten Fraktionen durchaus Schmelzpunkte und Neutralisationswerte aufweisen, welche denen der Myristinsäure naheliegen.

Die flüssigen Fettsäuren, deren Menge sehr gering ist, dürften hauptsächlich aus Ölsäure bestehen; sie konnten nicht genauer untersucht werden.

Der ungelöst gebliebene Anteil D wird mit heißem Alkohol behandelt, wobei eine braune kautschukartige Substanz ungelöst bleibt. Diese wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, in Benzol gelöst und der Nitrosierung nach Harries-Fendler¹ und Alexander² unterworfen; die Lösung färbt sich gelb, nach einer Stunde grün und schließlich rotbraun, während sich ein gelbgefärbter Körper an den Gefäßwandungen absetzt; man läßt nach der Reaktion noch einige Stunden stehen, gießt das Benzol ab, löst den ausgeschiedenen Stoff in Essigester und fällt ihn aus dieser Lösung mit Äther. Er bildet ein feinkörniges, hellgelbes Pulver, das sich bei 133 bis 135° zersetzt.

Analyse:

5·325 mg Substanz gaben 0·563 cm³ N bei 735 mm Druck und 22°, daher N = 11·820%.

3·820 mg Substanz gaben 0·402 cm³ N bei 734 mm und 19°, daher N = 11·880%.

5·205 » » » 0·545 » N » 733 » » 15·5°, » N = 11·950%.

Nach den Angaben von Alexander schwankt der N-Gehalt der Kautschuknitrosite nach der Herkunft zwischen 10·8 und 12·40%; für die Formel C₉H₁₂O₆N₂ berechnet sich N = 11·420%.

Es erscheint somit sichergestellt, daß der analysierte Stoff das Kautschuknitrosit und der native Körper, der seinerzeit von Reinsch als Viskautschin³ bezeichnet wurde, tatsächlich Kautschuk ist. Im Harz der Loranthusbeeren konnte dieser Stoff nicht gefunden werden,⁴ so daß in dieser Beziehung die beiden sonst so ähnlichen Harze zu differieren scheinen.

¹ Berl. Ber., 36, 1937 (1903); Gummizeitg., 25, 269 (1911).

² » » 40, 1070 (1907).

³ Chem. Centralbl., 1861, 148.

⁴ Monatshefte, 44, 276 (1923).

Bei der anfangs erwähnten Ausschüttelung der Seifenlösung (A) traten sehr beständige Emulsionen auf, welche abgetrennt und für sich untersucht wurden, wobei sie sich als Gemische von fettsauren Salzen und Kautschuk erwiesen.

Der in Petroläther und Äther lösliche Anteil (C) des verseiften Rohharzes bildete nach Beseitigung der Lösungsmittel eine goldgelbe, durchsichtige Harzmasse. Diese wurde in der fünf- bis siebenfachen Menge Aceton in der Siedehitze gelöst und dann rasch abgekühlt, worauf sich eine feinflockige Substanz (E) abschied, die auf dem Filter silbrig glänzende Blättchen bildete. Die abfiltrierte Harzlösung wurde mit etwas Aceton versetzt, erhitzt und rasch abgekühlt, wobei eine neuerliche Abscheidung des Körpers (E) erfolgte. Dies wurde so oft (vier- bis fünfmal) wiederholt, bis keine Abscheidung mehr eintrat.

Die Substanz (E) ist in Alkohol und Essigester nur in der Siedehitze, in Petroläther und Trichloräthylen schon bei Zimmertemperatur löslich. Nach öfterem Umkrystallisieren zeigt sie den Fp. 71 bis 72°. Ein Körper mit dem gleichen Schmelzpunkt ist von Zellner aus dem *Viscumharz*, von J. Fischer aus den Blättern von *Loranthus europaeus* isoliert worden.¹ Gemische beider Produkte mit dem Körper (E) zeigten keine Schmelzpunktsdepression, so daß ihre Identität wahrscheinlich ist. Obwohl nun die Substanz, aus mehreren Lösungsmitteln umkrystallisiert, sich wie ein chemisches Individuum verhielt und einen konstanten Fp. zeigte, lag doch ein Gemisch zweier Körper vor. Die Trennung der beiden Stoffe erfolgte in der Weise, daß man das Gemisch in Eisessig auf 80° erwärmte; dabei geht ein Teil in Lösung, während der andere in Gestalt öligler Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt. Man entfernt nun das Gefäß vom Wasserbad, worauf die Öltropfen bald erstarren; nun hebt man diese sofort mit einem Spatel ab, denn gleich darnach beginnt der andere Körper sich in Flocken abzuscheiden, so daß für eine Filtration keine Zeit bleibt. Die Prozedur wird wiederholt und sodann jede der beiden Komponenten aus Essigester und Eisessig umkrystallisiert.

Der in Eisessig schwerer lösliche Stoff ist ein Kohlenwasserstoff vom Fp. 65° und, wie der Mischschmelzpunkt bewies, identisch mit dem aus *Loranthus* gewonnene Paraffin.

Analyse:

0·1297 g Substanz gaben 0·1752 g H₂O, 0·4058 g CO₂, H = 15·000%, C = 85·320%.

0·1095 g Substanz gaben 0·1469 g H₂O, 0·3428 g CO₂, daher H = 14·90%, C = 85·370%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·556 mg Substanz gaben 3·575 mg Kampfer, Depression 15°, M = 415.

0·4785 mg > > 2·744 > > > 17·0°, M = 410.

Ber. für C₃₀H₆₂: H = 14·790%, C = 85·300%, M = 422.

¹ Monatshefte, 44, 284 und 287 (1923).

Der zweite Körper wurde als Cerylalkohol identifiziert, und zwar durch den Fp. 79° , den unveränderten Mischschmelzpunkt mit einem Cerylalkohol anderer Provenienz, durch Aussehen und Löslichkeit sowie durch die Analyse.

Analyse:

0·1219 g Substanz gaben 0·1580 g H_2O , 0·3643 g CO_2 , daher $H = 14\cdot40\%$,
 $C = 81\cdot58\%$.

0·1401 g Substanz gaben 0·180 g H_2O , 0·419 g CO_2 , daher $H = 14\cdot34\%$,
 $C = 81\cdot56\%$.

0·0955 g Substanz gaben 0·1250 g H_2O , 0·286 g CO_2 , daher $H = 14\cdot53\%$,
 $C = 81\cdot67\%$.

Ber. für $C_{26}H_{34}O$: $H = 14\cdot14\%$, $C = 81\cdot67\%$.

Damit ist festgestellt, daß der seinerzeit als Loranthylalkohol beschriebene Körper kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch und daher der Name Loranthylalkohol zu streichen ist.

Die weitere Aufarbeitung der von dem beschriebenen Anteil (E) abfiltrierten Harzlösung gestaltete sich ziemlich umständlich. Zunächst wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die an der Luft gut getrocknete Harzmasse in einem Gemisch von gleichen Mengen Aceton und Alkohol gelöst, wobei eine krystallinische Substanz (F) unlöslich zurückblieb. Nach Wiederholung dieser Prozedur löste man die Harzmasse in Alkohol und ließ das Lösungsmittel langsam an der Luft verdunsten. Dabei schied sich noch eine kleine Menge des Anteils (F) aus. Bei der Reinigung dieser Substanz durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester zeigte sich bald, daß wieder das obige Gemisch von Kohlenwasserstoff und Cerylalkohol vorlag. Nach der Beseitigung von (F) krystallisierte aber nach einigen Tagen aus der alkoholischen Lösung ein anderer Stoff (G) aus, der sich durch seine an den Gefäßwandungen haftenden Krystallisationen und seinen weit höheren Fp. von dem flockigen Niederschlag (F) deutlich unterschied. Der Körper (G) wurde abgenutscht. Um weitere Mengen zu gewinnen, verfuhr man nach zwei Methoden: 1. Die Harzmasse wurde in der fünf- bis zehnfachen Menge Alkohol oder Eisessig gelöst und einige Tage bei 0° aufbewahrt, die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und das Filtrat weiter in der Eiskälte belassen, wobei weitere Krystallisationen auftraten; nach zwei bis drei Wochen hörten diese auf, manchmal ließ sich noch ein Rest durch Verdünnen der Lösung mit Wasser (bis zur beginnenden Trübung) gewinnen; 2. das lufttrockene Harz wurde in gelinder Wärme mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert, wobei ein Teil (α) in Lösung ging; das ungelöst Gebliebene kochte man gründlich mit Benzin aus, welches wieder einen Teil des Harzes aufnahm (β), während ein Rest (γ) ungelöst blieb. Sowohl (α) wie (β) sind nun ohne größere Schwierigkeit zur Abscheidung des Körpers (G) zu bringen, wenn man sie in wenig verdünntem Alkohol oder Eisessig in der Wärme löst und die Lösung in der Krystallisierschale an einem kühlen

Orte aufbewahrt. Immerhin sind beide Verfahren zeitraubend und der Erfolg nicht gleichmäßig.

Der Körper (G), der anfangs eine Schmelzlinie von 166 bis 171° zeigte, wurde zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol-Essigester und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis ein konstanter Fp. 206 bis 207° erreicht war.

Der Stoff krystallisiert in Nadeln, die öfters tannenzweigartig aneinanderhängen (aus Holzgeist) und einen silbrigen Glanz zeigen (aus Eisessig). In Petroläther, Äther, Aceton und Alkohol ist die Substanz in der Siedehitze leicht löslich, in Äther auch schon bei Zimmerwärme. Mit dem Liebermann'schen Reagens tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Analyse:

0·1219 g Substanz gaben 0·1349 g H₂O, 0·3687 g CO₂, daher H = 12·290%,
C = 82·480%.

5·300 mg Substanz gaben 5·7621 mg H₂O, 16·172 mg CO₂, somit H = 12·080%,
C = 83·220%.

4·860 mg Substanz gaben 5·266 mg H₂O, 14·792 mg CO₂, somit H = 12·040%,
C = 83·00%.

5·120 mg Substanz gaben 5·563 mg H₂O, 15·483 mg CO₂, daher H = 12·080%,
C = 82·470%.

Im Mittel: H = 12·120%, C = 82·790%.

Molekulargewicht nach Rast:

1·096 mg Substanz gaben 7·187 mg Kampfer, Depression 17°, M = 359.

0·800 „ „ „ 4·602 „ „ „ 21°, M = 331.

Diesen Werten entspricht die Formel C₂₁H₁₂O mit H = 12·10%, C = 83·20%,
M = 346.

Der Stoff ist acetylierbar. Das Acetylprodukt ist in Alkohol auch in der Siedehitze nur wenig, in Holzgeist fast gar nicht löslich, läßt sich am besten aus Eisessig umkrystallisieren und bildet silberglänzende, unregelmäßig begrenzte Blättchen vom Fp. 207°. Der Mischschmelzpunkt mit der Stammsubstanz ist stark deprimiert.

Analyse:

0·1356 g Substanz gaben 0·1418 g H₂O, 0·4044 g CO₂, somit H = 11·610%,
C = 81·330%.

0·0987 g Substanz gaben 0·1003 g H₂O, 0·2941 g CO₂, daher H = 11·290%,
C = 81·260%.

Ber. für C₂₆H₄₄O₂: H = 11·340%, C = 80·410%.

Die ursprüngliche Substanz addiert in Chloroformlösung Brom und Jod. Das Bromprodukt ist gelbgefärbt, undeutlich krystallisiert, unlöslich in Methylalkohol, leichter in siedendem Äthylalkohol, sehr leicht in Aceton, schmilzt bei 150 bis 151°.

Der Körper ist auch methylierbar. Die Reaktion mit Diazomethan liefert ein Produkt, das aus Alkohol, Äther oder Aceton in Nadeln krystallisiert und bei 190 bis 191° schmilzt.

Analyse:

0·1496 g Substanz lieferten 0·0716 g AgJ entsprechend 6·30% Methoxyl; berechnet für $C_{25}H_{44}O$: 8·61%; die Analyse gibt somit keine befriedigende Übereinstimmung; möglicherweise war die Methylierung keine vollständige, doch war eine Wiederholung wegen Substanzmangels nicht möglich; immerhin ist die Methylierbarkeit des Körpers sichergestellt.

Die Oxydation mit Permanganat in Eisessiglösung liefert ein Produkt, das undeutlich krystallisiert und, aus Eisessig und Alkohol umgefällt, bei 153° schmilzt.

Analyse:

0·0577 g Substanz gaben 0·0572 g H_2O , 0·1475 g CO_2 , daher $H = 11·01\%$,
 $C = 69·70\%$.

Der Körper ist nicht saurer Natur, die Cholestolreaktion ist positiv, aber schwächer als die des Stammkörpers.

Der obenerwähnte amorphe Harzkörper α ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff meist schon in der Kälte, jedenfalls aber in der Wärme löslich. Wiederholt aus Benzin umgefällt, bildet er eine fast farblose, glasige Masse, die bei 80 bis 82° schmilzt.

Analyse:

0·1339 g Substanz gaben 0·1430 g H_2O , 0·3829 g CO_2 , somit $H = 11·86\%$,
 $C = 77·98\%$.

Der Harzanteil β ist in den obengenannten Lösungsmitteln ebenfalls löslich und unterscheidet sich von dem α -Körper dadurch, daß er in Eisessig und Benzin wesentlich schwerer löslich ist. Aus siedendem Benzin umgefällt, bildet er eine fast farblose, spröde, völlig amorphe Masse, die bei 89 bis 90° schmilzt und so wie der α -Körper mit dem Liebermann'schen Reagens eine intensive Rotfärbung liefert.

Analyse:

0·0991 g Substanz gaben 0·1066 g H_2O , 0·2819 g CO_2 , somit $H = 11·95\%$,
 $C = 77·58\%$.

0·1079 g Substanz gaben 0·1115 g H_2O , 0·3079 g CO_2 , somit $H = 11·48\%$,
 $C = 77·82\%$.

Die Analysenzahlen des α - und β -Harzes stimmen bis auf die unvermeidlichen Fehler miteinander überein. Ob die beiden Stoffe der Hauptsache nach identisch und nur durch einen verschiedenen Gehalt nicht isolierbarer und die Analyse nicht beeinflussender Begleitkörper unterschieden sind oder ob es sich um verschiedene Gemische mehrerer isomerer Substanzen handelt, läßt sich bei der völlig amorphem Beschaffenheit dieser Substanzen nicht feststellen. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß J. Fischer seinerzeit (l. c.) für das amorphe Loranthusharz ganz übereinstimmende Zahlen gefunden hat, die ebenfalls der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$ entsprechen, obwohl damals die Abscheidung eines Körpers vom Typus des Stoffes (G) nicht

versucht worden war und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß ein solcher Begleitstoff mit analysiert wurde, ohne die Analysenwerte merkbar zu beeinflussen. Jedenfalls aber deutet die Übereinstimmung der Analysenzahlen auf eine weitgehende Ähnlichkeit des *Viscum*- und *Loranthusharzes*.

Der obenerwähnte Harzanteil γ ist gelbbraun gefärbt, in Benzin unlöslich, in Alkohol, Essigester und Eisessig leicht löslich; er bildet eine spröde, zu Pulver zerreibliche Masse, die bei etwa 115° schmilzt. Es sei noch erwähnt, daß die amorphen Harzanteile α , β und γ nicht acetylierbar und gegen schmelzendes Alkali noch bei 180° widerstandsfähig sind und demnach dem Resentypus angehören.

Die Rückstände, die sich bei der Extraktion der verschiedenen, obenbeschriebenen Körper ergeben, bestehen hauptsächlich aus Kautschuk neben wenig Cerylalkohol und amorphen Harzkörpern; ihre Menge ist gering.

Die Angaben von Reinsch und J. Fischer, daß ein großer Teil des Harzes ohne tiefgreifende Zersetzung destillierbar sei, boten die Veranlassung, eine Harzpartie, die aus dem α - und β -Körper bestand, der Destillation zu unterziehen.

Die Destillation unter Atmosphärendruck im Kohlensäurestrom ergab in Übereinstimmung mit der Angabe von Reinsch ein dickflüssiges, eigentümlich riechendes Öl von gelber Farbe, das bei 225 bis 227° übergeht; das Destillat gibt mit dem Liebermann'schen Reagens eine dunkelrotbraune Färbung; eine Eisessiglösung mit Brom versetzt liefert eine tief indigoblaue Farbenreaktion; konzentrierte Schwefelsäure gibt mit einer Eisessiglösung der Substanz eine rotbraune Färbung, die bei längerem Stehen in Dunkelrot übergeht; diese Reaktionen deuten auf einen terpenartigen Charakter des Destillates hin.

Die Destillation unter vermindertem Druck (20 mm) im Kohlensäurestrom lieferte ein bei 154° ziemlich konstant siedendes Produkt, das in der Vorlage als ein feines, amorphes Pulver vom Fp. 75° kondensiert wird. Aus Eisessig oder Methylalkohol scheidet sich die Substanz als amorphe, dem Ausgangsmaterial ähnliche Masse ab, doch zeigt die Analyse, daß doch mit dem Stoff eine erhebliche Veränderung vor sich gegangen sein muß.

Analyse:

0.0761 g Substanz gaben $0.0875\text{ g H}_2\text{O}$, 0.2276 g CO_2 , somit $\text{H} = 12.77\%$,
 $\text{C} = 81.59\%$.

0.0871 g Substanz gaben $0.0998\text{ g H}_2\text{O}$, 0.2610 g CO_2 , somit $\text{H} = 12.73\%$,
 $\text{C} = 81.72\%$.

Diese Werte entsprechen der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$.

Welcher Art diese Veränderung sei, ließ sich vorläufig nicht feststellen, da die Destillation, obwohl keine merkliche Zersetzung (Verkohlung) statthat, infolge des heftigen Stoßens der Flüssigkeit, das trotz aller Vorsichtsmaßregeln sehr häufig auftritt, nur eine geringe Ausbeute lieferte. Jedenfalls entstehen bei der Reaktion

keine Kohlenwasserstoffe, wie Reinsch geglaubt zu haben scheint, als er dem destillierten Stoff den Namen Viscen beilegte.

Durch die vorliegende Untersuchung sind somit in dem in Petroläther löslichen Anteil des Vogelleims folgende Stoffe nachgewiesen worden:

1. ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{30}H_{62}$,
2. Cerylalkohol,
3. Fettsäuren, und zwar Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, wahrscheinlich auch Arachin- und Ölsäure,
4. Kautschuk,
5. zwei amorphe Harzkörper von der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$,
6. ein dritter amorpher Harzkörper,
7. ein krystallisierender Harzalkohol $C_{24}H_{42}O$.

Von diesen Stoffen liegen die Fettsäuren teils als Glyceride, teils als Ester des Cerylalkohols vor, während die übrigen Substanzen (vielleicht mit Ausnahme des Harzalkohols) als solche im Naturprodukt vorkommen. Die Hauptmenge bilden die amorphen Harzkörper, dann folgen der Menge nach die Fettsäuren, der Kautschuk, der Kohlenwasserstoff und der Cerylalkohol, während der krystallisierte Harzkörper bloß $1\frac{1}{2}$ bis 2% ausmacht.

Das von Zellner seinerzeit in den Beeren beobachtete Visceresinol wurde diesmal nicht aufgefunden.

Den Herren Dr. A. Friedrich und Prof. Dr. Karl Oettinger spreche ich für die Ausführung der Mikroanalysen meinen verbindlichsten Dank aus.
