

# Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

## XIII. Zur Chemie der Rinden

### IV. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

#### 11. Rainweide.

(*Ligustrum vulgare* L.)

(Bearbeitet von Auguste Werner.)

Zur Verarbeitung gelangten  $3\frac{1}{2}$  kg lufttrockene, im Juli gesammelte Rinde von dünnen Zweigen (aus Neuwaldegg) und ebenso viel im Winter gesammelte Rinde von älteren Ästen (aus Klosterneuburg); ein auffallender Unterschied in den Ausbeuten war bei den beiden Materialien nicht feststellbar.

Die Rinde der Rainweide ist schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen.<sup>1</sup> Bei der Durchführung des gewöhnlich benützten Untersuchungsverfahrens<sup>2</sup> zeigte sich die Erscheinung, daß der alkoholische Auszug beim Erkalten einen relativ reichlichen Niederschlag (*N*) abschied, der abfiltriert und getrennt untersucht wurde, während man die Lösung der gebräuchlichen Weiterverarbeitung unterzog.

Der grüingefärbte, feinpulverige Niederschlag (*N*) wurde in der Weise aufgearbeitet, daß man ihn mehrfach mit nicht zu großen Mengen siedenden Alkohols behandelte, wobei ein Teil (*P*) in Lösung geht, während der andere *Q* als ölige, beim Erkalten wachsartig erstarrende Masse zurückbleibt. Der Anteil *Q* wurde durch Umkrystallisieren aus Äther unschwer von den beigemengten Chlorophyllabkömmlingen befreit und die nunmehr weiße Substanz durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von Resten des Anteils *Q* befreit. Der Schmelzpunkt konnte bis auf 63° gebracht werden, doch hinderte Substanzmangel eine weitere Untersuchung. Wahrscheinlich liegt Palmitinsäurecerylester vor (siehe unten). Der Anteil *P* zeigte zunächst eine Schmelzlinie von 73 bis 77°, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther, dann aus Essigester und schließlich aus Benzin gelang es, ein in rosettenartig gruppierten Nadeln krystallisierendes Produkt vom konstanten Fp. 86 bis 87° zu erhalten.

---

<sup>1</sup> Wehmer, Chemie der Pflanzenstoffe, 1911, p. 599.

<sup>2</sup> Vgl. Monatshefte der Chemie, 44, 247 (1923).

## Analyse:

3·196 mg Substanz gaben 3·640 mg H<sub>2</sub>O, 9·570 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12·750/0,  
C = 81·660/0.

3·472 mg Substanz gaben 3·894 mg H<sub>2</sub>O, 10·460 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12·550/0,  
C = 82·160/0.

## Molekulargewicht nach Rast.

0·131 mg Substanz, 1·930 mg Kampfer, Depression 4·5°, M = 603.

0·150 mg » 2·854 mg » » 3·5°, M = 600.

Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>: H = 12·160/0, C = 82·470/0, M = 596.

Das hohe Molekulargewicht, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse ließen vermuten, daß ein Ester einer hochmolekularen Fettsäure und eines ebensolchen Alkohols vorliege. Ein direkter Beweis dafür ließ sich allerdings nicht erbringen, da die Menge der reinen Substanz viel zu gering war, doch ließ sich die Frage indirekt durch Bearbeitung der Mutterlaugen klären, die sich bei den langwierigen Reinigungsprozessen der Substanzen *P* und *Q* in ziemlich reichlicher Menge ergeben hatten. Zu diesem Zwecke wurden die in den Mutterlaugen vorhandenen Stoffmengen mit alkoholischer Lauge verseift; die Verseifung nahm längere Zeit (24 Stunden) in Anspruch; nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Verseifungsprodukt mit Wasser aufgenommen, Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und mit Trichloräthylen ausgeschüttelt. Dieses Lösungsmittel nahm ein Substanzgemisch auf, das, zunächst einer Fraktionierung aus Alkohol unterzogen, als schwerer löslichen Anteil den auch im Ätherauszuge (siehe unten) gefundenen Cerylalkohol lieferte; der in Alkohol leichter lösliche Anteil wurde bis zum Fp. 210° aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisiert, wobei sich der Fp. auf 215° erhöhte, um nunmehr konstant zu bleiben. Der so erhaltene Stoff (*R*) krystallisiert gut in langen, seidenglänzenden Nadeln und gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion (Rotfärbung). Auffallend ist die leichte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln.

## Analyse.

5·034 mg Substanz gaben 5·380 mg H<sub>2</sub>O, 15·400 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·860/0,  
C = 83·440/0.

## Molekulargewicht nach Rast.

0·365 mg Substanz gaben 3·845 mg Kampfer, Depression 10°, M = 380.

0·406 mg » » 2·590 mg » » 16·5°, M = 380.

Die Zahlen entsprechen der Formel C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O (H = 11·810/0, C = 83·720/0, M = 358. Auch kommt die Formel C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O in Betracht.

Das in gebräuchlicher Weise dargestellte Acetylderivat schmolz bei 217°, der Mischschmelzpunkt der Stammsubstanz und des acetylierten Körpers lag bei 160°. Das Acetylprodukt krystallisiert ebenfalls in langen Nadeln.

## Analyse:

3·580 mg Substanz, gaben 3·690 mg H<sub>2</sub>O, 10·615 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·530/0,  
C = 80·870/0.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>: H = 11·080/0, C = 80·930/0.

» » C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>: H = 11·190/0, C = 81·080/0.

Der Stammkörper, der augenscheinlich wie so viele andere Rindenstoffe ein polyzyklischer, hydrierter Alkohol ist, scheint nicht methylierbar zu sein; wenigstens ergab die Methylierung mit Nitrosomethylurethan und methylalkoholischer Lauge in der Eiskälte keine Veränderung; Brom wird in Chloroformlösung addiert; das Reaktionsprodukt krystallisiert in schwach gelblichen Nadeln vom Fp. 192°; Kaliumpermanganat wirkt in Eisessiglösung ein, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht genauer untersucht werden.

Die bei der oben erwähnten Verseifung erhaltene Seifenlösung ergab bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure ein Produkt, das sich als Palmitinsäure erwies.

## Analyse:

3·897 mg Substanz gaben 4·332 mg H<sub>2</sub>O, 10·648 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12·440/0,  
C = 74·510/0.

14·234 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation 0·360 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·008640 g KOH), daher der Neutralisationswert 218·5.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>: H = 12·590/0, C = 74·930/0, Neutralisationswert: 218·7.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das eingangs erwähnte Produkt *N* ein Gemisch zweier Palmitinsäureester ist, deren alkoholische Komponente einerseits Cerylalkohol andererseits der oben beschriebene resinolartige Stoff (*R*) ist.

Hesse<sup>1</sup> gab für das Cerylpalmitat den Fp. 79° an, der jedoch nicht völlig sichergestellt ist; wir haben den Ester dargestellt, indem durch ein Gemisch von Cerylalkohol und überschüssiger Palmitinsäure Chlorwasserstoffgas zwei Stunden lang bei 120° geleitet wurde; das Reaktionsgemisch nahm man in Chloroform auf und schüttelte so lange mit verdünnter Sodalösung aus, bis diese keine Palmitinsäure mehr aufnahm; dann destillierte man das Chloroform ab und krystallisierte den Rückstand aus Äther und Petroläther um; das Produkt bildet feine Nadelchen vom Fp. 68°, die in Alkohol, Äther, Essigester und Petroläther in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind; Benzol und Chloroform nehmen den Stoff leicht auf. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab, daß tatsächlich der Ester vorliegt.

0·608 mg Substanz ergaben 2·582 mg Kampfer, Depression 15°, M = 628.

0·578 mg » » 4·015 mg » » 9°, M = 640.

Ber.: 634 (C<sub>43</sub>H<sub>86</sub>O<sub>2</sub>) oder 620 (C<sub>42</sub>H<sub>84</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>1</sup> Berl. Ber., 3, 637 (1871).

Es ergibt sich somit, daß aller Wahrscheinlichkeit nach das oben erwähnte Produkt *Q* Palmitinsäurecerylester, das Produkt aus der Partie *P* mit dem Fp.  $86^\circ$  der Palmitinsäureester des Alkohols (*R*) ist.

Der eingangs erwähnte alkoholische Auszug wurde nach Abtrennung der obigen Stoffe vom Lösungsmittel befreit, dann aber nicht wie gewöhnlich mit Wasser behandelt, weil sich dabei sehr haltbare Emulsionen bilden, die der weiteren Arbeit hinderlich sind, sondern mit Petroläther und hierauf mit Äther ausgezogen.

1. Der Petrolätherauszug, eine schwarzgrüne, salbige Masse, wurde verseift und in bekannter Weise in einen verseiften Anteil (*S*) und einen unverseiften (*T*) zerlegt. Der letztere wurde wie gewöhnlich durch Umfällen aus Essigester von rotbraunen Begleitstoffen befreit. Eine nun folgende langwierige Fraktionierung aus Alkohol führte zu drei Stoffen: der schwerst lösliche erwies sich als Cerylalkohol, der sich reichlicher im Ätherauszug vorfand (siehe daselbst); aus den mittleren Partien ließ sich das Hessesche Phytosterin vom Fp.  $134$  bis  $135^\circ$  herausarbeiten, das durch die Farbenreaktionen, sein optisches Verhalten (Linksrotation) und durch die Analyse identifiziert wurde.

## Analyse:

4·730 mg Substanz gaben 4·970 mg  $H_2O$ , 13·885 mg  $CO_2$ , somit  $H = 11·760\%$ ,  
 $C = 80·080\%$ .

3·766 mg Substanz gaben 4·03 mg  $H_2O$ , 11·020 mg  $CO_2$ , somit  $H = 11·970\%$ ,  
 $C = 79·810\%$ .

Ber. für  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ :  $H = 11·790\%$ ,  $C = 80·00\%$ .

Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp.  $117^\circ$ .

## Analyse:

3·279 mg Substanz gaben 3·314 mg  $H_2O$ , 9·730 mg  $CO_2$ , daher  $H = 11·310\%$ ,  
 $C = 80·930\%$ .

Ber. für  $C_{28}H_{46}O_2$ :  $H = 11·190\%$ ,  $C = 81·160\%$ .

In den letzten Mutterlaugen, die bei der obigen Fraktionierung erhalten wurden, reicherte sich ein hochschmelzender Stoff an, der mit dem früher beschriebenen Alkohol (*R*) identisch ist. Doch gestaltete sich die Isolierung hier schwierig und verlustreich.

Die Seifenlösung (*S*) wurde mit Schwefelsäure zerlegt; aus dem abgeschiedenen Säuregemisch zog man die Fettsäuren mit Petroläther aus, während Harzsäuren ungelöst blieben. Die Fettsäuren waren überwiegend fest und zeigten einen niedrigen Neutralisationswert (179). Die Aufarbeitung der festen Fettsäuren ergab eine Kopffraktion vom Fp.  $80$  bis  $81^\circ$  und dem Neutralisationswert 163 (vielleicht Behensäure) und eine Endfraktion vom Fp.  $75$  bis  $76^\circ$  und dem Neutralisationswert 176 (vielleicht Arochinsäure). Wenn auch die Identität dieser Säuren nicht völlig feststeht,

da Materialmangel eine genauere Untersuchung verhinderte, so ist doch die Anwesenheit hochmolekularer Fettsäuren zweifellos.

2. Der Ätherauszug wurde ebenfalls verseift, das Reaktionsprodukt in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Dabei ging ein Teil (*T*) in den Äther, während ein anderer Teil (*U*) ungelöst und als flockige Ausscheidung in der Seifenlösung (*V*) suspendiert blieb. Der Anteil (*T*) wurde mit der entsprechenden Partie des Petrolätherauszuges vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Trichloräthylen auf den Fp. 80° gebracht. Der Körper erwies sich als Cerylalkohol.

Analyse:

3·464 mg Substanz gaben 4·414 mg H<sub>2</sub>O, 10·370 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 14·260%,  
C = 81·670%.

0·1165 g Substanz gaben 0·1507 g H<sub>2</sub>O, 0·3470 g CO<sub>2</sub>, daher H = 14·480%,  
C = 81·260%.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O: H = 14·230%, C = 81·670%.

Das Acetylprodukt krystallisierte aus Alkohol in Blättchen vom Fp. 64°.

Analyse:

3·184 mg Substanz gaben 3·810 mg H<sub>2</sub>O, 9·256 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 13·390%,  
C = 79·310%.

Der Anteil *U* wurde filtriert, gut mit heißem Wasser gewaschen und aus siedendem, mit etwas Salzsäure versetzten Alkohol umkrystallisiert. Er neigt sehr zur Gallertenbildung, gibt ein in Wasser sehr wenig lösliches Kalisalz, zeigt einen hohen Zersetzungspunkt, gibt eine deutliche Cholestolreaktion (Rotfärbung) und ist identisch oder doch nahe verwandt mit der Platanolsäure der Platanenrinde. Zur völligen Reinigung reichte die vorhandene Menge nicht aus, so daß eine Analyse nicht durchgeführt werden konnte.

Die aus der Seifenlösung (*V*) abgeschiedenen Harzsäuren gaben bei der Liebermann'schen Reaktion keine Rot-, sondern eine Grünfärbung. Sie wurden nach dem Tschirch'schen Ausschüttelungsverfahren fraktioniert, doch ließ ihre amorphe, zersetzliche Beschaffenheit eine nähere Untersuchung als aussichtslos erscheinen.

3. Der mit Petroläther und Äther erschöpfte Alkoholauszug wurde nun mit heißem Wasser behandelt, wobei nicht unbedeutende Mengen von Phlobaphenen ungelöst blieben. Die wässrige Lösung fällte man mit Bleizucker, wobei neben anderen Körpern die Gerbstoffe ausfielen. Die aus dem Niederschlag durch Entbleien und Konzentrieren im Vakuum gewonnenen Gerbstoffe stellen eine braune, amorphe Masse dar, die in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert.

## Reaktionen:

Eisenchlorid und Kupferacetat: grüne Fällungen; Kalk- und Barytwasser: braune Fällung; Bruzin: bräunlicher Niederschlag; Bromwasser: gelbe Fällung; Kochsalz-Gelatine: graugelber Niederschlag.

Das entbleite Filtrat des Gerbstoffniederschlages enthält Syringin,<sup>1</sup> das wir aber mit Rücksicht auf die bereits vorliegenden Untersuchungen nicht isoliert haben, ferner Invertzucker, der den Angaben Vintilescos<sup>2</sup> nach zum Teil aus Rohrzucker entstanden sein kann.

## Nachweis:

Glukosazon vom Fp. 203°. Eine Lösung, von der 100 cm<sup>3</sup> 7.7055 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierten, drehte im 2-dcm-Rohr 1.2° Ventzke nach rechts. Daraus folgt für 100 cm<sup>3</sup> Lösung 2.863 g Glukose und 1.390 g Fruktose.

Mannit,<sup>3</sup> dessen Vorkommen auch angegeben wird, konnte in unserem Falle nicht gefunden werden. Die Prüfung auf Alkaloide war ergebnislos.

## Quantitative Bestimmungen:

1. 13.5035 g Trockensubstanz gaben 0.2995 g in Petroläther und 0.3553 g in Äther lösliche Stoffe. 2. 16.6047 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft, die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm<sup>3</sup> davon ergaben 0.6357 g Gesamtextrakt und 0.0388 g Extraktasche; 90 cm<sup>3</sup> derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht und in 25 cm<sup>3</sup> das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung bestimmt, dabei ergeben sich 0.02314 g Cu = 0.0126 g Glukose; in 350 cm<sup>3</sup> derselben Lösung wurden die Polysaccharide in bekannter Weise bestimmt, wobei nach Abzug der Asche 0.1639 g erhalten wurden. 3. Zur Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode wurden 18.4075 g Trockensubstanz mit heißem Wasser ausgezogen und die Extrakte auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht, 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung lieferten 0.6904 g Gesamtextrakt und 0.5626 g entgerbten Extrakt (mit Berücksichtigung der Korrekturen), somit 0.1278 g Gerbstoff. 4. 1.1892 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 9.75 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  norm. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 5. 1.8696 g Trockensubstanz lieferten 0.0827 g Asche.

Daher enthalten 100 Teile Trockensubstanz:

Petrolätherauszug .....	2.22	Gerbstoffe .....	6.94
Ätherauszug .....	2.63	Löslich Polysaccharide .....	2.82
In Wasser lösliche Stoffe .....	38.29	Gesamtstickstoff .....	2.29
Extraktasche .....	2.33	Gesamtasche .....	4.42
Reduzierender Zucker .....	3.37		

<sup>1</sup> Pollex, Arch. d. Pharm., 17, 75 (1839); Kromayer, ebenda. 163, 19 (1863).

<sup>2</sup> Journ. de pharm. et de chimie, 24, 145 (1906).

<sup>3</sup> Siehe Note 1.

## 12. Rotbuche.

(*Fagus silvatica* L.)

(Bearbeitet von Ludwig Gärtner.)

Obwohl die Rotbuche unser wichtigster Laubbaum ist, liegen bezüglich ihrer Rinde nur spärliche chemische Angaben älteren Datums vor.<sup>1</sup> Auch eine vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Markus Blankstein (†) hatte nur wenige positive Ergebnisse geliefert, so daß eine neuerliche, gründliche Bearbeitung des Gegenstandes wünschenswert erschien.

Das Material war im Februar in der Nähe von Hainbach im Wienerwalde gesammelt worden, es stammte von mittelgroßen Bäumen, seine Menge betrug lufttrocken 5 kg.

Die feingepulverte Rinde wurde so wie in früheren Fällen zunächst mit Alkohol extrahiert; aus den heiß bereiteten Lösungen schied sich beim Erkalten ein grüngelber, flockiger Niederschlag (*B*) aus, der durch Filtration von den übrigen Stoffen (*A*) getrennt wurde. Dieser Niederschlag bildete nach dem Trocknen ein grünlichbraunes Pulver, dessen Aufarbeitung große Schwierigkeiten bot und seinerzeit Blankstein nicht gelungen war. Durch Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln ließ sich die Substanz nicht reinigen, da die braunen Begleitstoffe immer wieder mit ausfielen; auch die Verseifung führte zunächst zu schwer trennbaren Körpergemischen und erst nach zahlreichen Versuchen, auf deren Beschreibung hier nicht eingegangen werden kann, wurde der folgende, gangbare Weg aufgefunden: Man verseifte das Rohprodukt gründlich mit alkoholischer Kalilauge, beseitigte den Alkohol, verdünnte den Rückstand mit Wasser und schüttelte mit Äther aus; dabei bildete sich ein reichlicher weißer Niederschlag, der ursprünglich für das Kalisalz der Phellonsäure gehalten wurde; diesen Niederschlag filtrierte man ab, wusch ihn mit warmem Wasser, trocknete ihn und extrahierte ihn mit Petroläther, wobei erhebliche Substanzmengen in Lösung gingen; dieser Anteil wurde mit jenem vereinigt, der beim Ausschütteln mit Äther in den letzteren übergegangen war; dieses Substanzgemisch löste man, um geringe Mengen von Kalisalzen abzutrennen, nochmals in Petroläther, beseitigte das Lösungsmittel und nahm die Substanz bei Wasserbadtemperatur in Eisessig auf, dabei bleibt ein Teil (*M*) in Form öligem, auf der Oberfläche schwimmender Tropfen ungelöst oder scheidet sich bei geringerer Konzentration bei mäßigem Abkühlen in solchen Tropfen ab, während ein anderer Teil bei weiterem Abkühlen flockig ausfällt (*N*). Die Tropfen des Körpers (*M*) erstarren paraffinartig und können mit dem Spatel entfernt werden. Man wiederholt die Prozedur mit beiden Anteilen und erzielt dadurch eine befriedigende Trennung. Der Stoff (*M*) wurde noch aus siedendem Eisessig,

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 135.

Petroläther und Essigester umkrystallisiert und zeigte schließlich den konstanten Fp.  $65^{\circ}$ .

Die Analyse ergab, daß ein Paraffin vorlag.

Analyse:

0·1297 g Substanz gaben 0·1752 g  $H_2O$ , 0·4058 g  $CO_2$ , daher  $H = 15\cdot11\%$ ,  
 $C = 85\cdot36\%$ .

0·1095 g Substanz gaben 0·1469 g  $H_2O$ , 0·3428 g  $CO_2$ , daher  $H = 15\cdot01\%$ ,  
 $C = 85\cdot40\%$ .

Der Anteil (N) zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester dem Fp. 78 bis  $79^{\circ}$  und erwies sich mit dem im Petrolätherauszug gefundenen Cerylalkohol als identisch (siehe unten). Das oben erwähnte, bei der Verseifung entstandene, in Äther und Wasser wenig lösliche Kalisalz löste man in etwas Wasser enthaltend, heißem Eisessig, wobei noch Reste des Paraffins abgetrennt wurden; beim Erkalten scheidet sich die freie Säure aus, die mehrfach aus salzsäurehaltigem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert wurde und schließlich den Fp.  $80^{\circ}$  zeigte. Die Analysenwerte stimmen zwar mit den für Arachinsäure berechneten gut überein, doch läßt die Differenz in den Schmelzpunkten ( $80^{\circ}$  gegen  $75^{\circ}$ ) und die auffallende Schwerlöslichkeit des Kalisalzes in Wasser die Identität doch zweifelhaft erscheinen. Phellonsäure liegt jedenfalls nicht vor.

Analyse:

4·401 mg Substanz gaben 5·140 mg  $H_2O$ , 12·405 mg  $CO_2$ , daher  $H = 13\cdot06\%$ ,  
 $C = 76\cdot87\%$ .

0·0710 g Substanz verbrauchten 0·50 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02439, daher Säurezahl 171·7.

Ber. für  $C_{20}H_{40}O_2$ :  $H = 12\cdot82\%$ ,  $C = 76\cdot92\%$ , Säurezahl 179·4.

Die bei der oben erwähnten Verseifung erhaltene wässrige Seifenlösung enthielt nur wenig Substanz, die zum Teil aus dem Salz der obigen Säure, zum Teil aus braunen, phlobaphenartigen Körpern bestand.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß der anfänglich ausgefallene Niederschlag aus einem Wachsester, dessen Komponenten die oben erwähnte Säure und Cerylalkohol darstellen, und aus einem Paraffin besteht.

Die eingangs genannte Lösung A wurde vom Alkohol möglichst befreit und der Extrakt mit heißem Wasser behandelt; dabei bildete sich eine rotbraune Emulsion D, während die in Wasser unlöslichen Substanzen (C) nach dem Erkalten einen festen, dunkelgefärbten Klumpen darstellten. Der letztere wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther erschöpft.

1. Der Petrolätherauszug war eine dunkelgrüne, dicksalbige Masse, welche folgende Kennzahlen zeigte:



1·6253 g Fett verbrauchten zur Verseifung  $8\cdot03\text{ cm}^3 \frac{1}{2}$  norm. Kalilauge, daher Verseifungszahl 138·3.

2·6904 g Rohfett benötigten zur Neutralisation  $3\cdot28\text{ cm}^3 \frac{1}{2}$  norm. Kalilauge, daher Säurezahl 34·1.

0·3475 g Rohfett benötigten eine Jodmenge, die  $15\cdot9\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot01282\text{ g}$  Jod) entsprach; somit Jodzahl 58·7.

1·6203 g Rohfett lieferten  $0\cdot6176\text{ g}$  Unverseifbares, daher  $38\cdot1\%$ .

Die Verseifung des Rohfettes wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt. Dabei ergab sich ein verseifter (*F*) und ein unverseifbarer Anteil (*G*). Den letzteren befreite man zunächst durch Umfällen aus Essigester von rotgelben Begleitsubstanzen; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurde eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die man durch Auskochen mit Petroläther von Begleitkörpern befreite. Der Stoff bildet hübsche Nadeln, die bei  $205^\circ$  schmelzen und läßt sich aus Alkohol, Holzgeist, Essigester und Aceton umkrystallisieren. Er gibt die Cholestolreaktion (rot-violett).

## Analyse:

15·290 mg Substanz gaben  $16\cdot290\text{ mg H}_2\text{O}$  und  $46\cdot00\text{ mg CO}_2$ , daher  $\text{H} = 11\cdot920\%$ ,  $\text{C} = 82\cdot000\%$ .

5·272 mg Substanz gaben  $5\cdot180\text{ mg H}_2\text{O}$ ,  $15\cdot845\text{ mg CO}_2$ , somit  $\text{H} = 10\cdot990\%$ ,  $\text{C} = 10\cdot990\%$ ; der Wasserstoffwert ist nach Angabe des Analytikers zweifelhaft.

Ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_2$ :  $\text{H} = 12\cdot050\%$ ,  $\text{C} = 82\cdot390\%$ .

Das Acetylprodukt dieses Körpers, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet bei  $116$  bis  $117^\circ$  schmelzende Nadeln.

## Analyse:

4·169 mg Substanz gaben  $4\cdot290\text{ mg H}_2\text{O}$ ,  $12\cdot240\text{ mg CO}$ , somit  $\text{H} = 11\cdot510\%$ ,  $\text{C} = 80\cdot100\%$ .

Ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ :  $\text{H} = 11\cdot550\%$ ,  $\text{C} = 80\cdot650\%$ .

In den Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen des obigen Stoffes fanden sich noch zwei Körper vor, die auf folgende Weise isoliert wurden: die Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand zunächst aus Alkohol umkrystallisiert; den Niederschlag löste man in Essigester, aus dem sich allmählich lange Nadeln und daneben kleine zu Drusen vereinigte Krystalle ausschieden; nach dem Abgießen der Mutterlauge und Zufügung frischen Essigesters lösten sich die Nadeln wieder auf, während die Drusen ungelöst blieben. Durch Wiederholung dieses Verfahrens gelangte man zu reinen Körpern.

Der in Nadeln krystallisierende Stoff ist das Hesse'sche Phytosterin. Der Fp. lag zuerst bei  $138^\circ$ , sank aber bei weiterer Reinigung auf  $135^\circ$ . Diesen Körper hat auch schon M. Blankstein (s. o.) in Händen gehabt. Er krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, aus Essigester, Chloroform und Petroläther in Nadeln

und gibt die Reaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski. Der Stoff ist linksdrehend.

0.934 g Substanz, in 100 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, drehen im 1 dm-Rohr 0.3468° nach links, somit  $[\alpha] = -37.1^\circ$ .

Die Analyse der krystallwasserhaltigen Substanz lieferte folgende Werte:

4.944 mg Substanz gaben 5.295 mg H<sub>2</sub>O, 14.610 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11.980%, C = 80.620%.

4.032 mg Substanz gaben 4.350 mg H<sub>2</sub>O, 11.830 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12.070%, C = 80.010%.

3.832 mg Substanz gaben 4.120 mg H<sub>2</sub>O, 11.210 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.940%, C = 79.810%.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O + H<sub>2</sub>O: C = 80.00%, H = 11.790%.

Das Acetat bildet glänzende Blättchen vom Fp. 118 bis 119°.

3.878 mg Substanz gaben 4.160 mg H<sub>2</sub>O, 11.470 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12.00%, C = 80.690%.

4.500 mg Substanz gaben 4.690 mg H<sub>2</sub>O, 13.30 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11.660%, C = 80.600%.

4.363 mg Substanz gaben 4.490 mg H<sub>2</sub>O, 12.90 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.520%, C = 80.660%.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>: H 11.190%, C = 81.160%.

Der zweite der beiden oben erwähnten Körper hat nur ein geringes Krystallisationsvermögen; er wurde zuerst, um Spuren des Paraffins zu beseitigen, aus Eisessig, dann aus Petroläther und Essigester umkrystallisiert. Aus Methyl- und Äthylalkohol fällt er in schlecht filtrierbarer, gallertiger Form aus. Der Fp. lag bei 78 bis 79°. Es handelt sich um Cerylalkohol (siehe oben). Seine relative Menge ist bedeutend.

#### Analyse:

0.1219 g Substanz gaben 0.1588 g H<sub>2</sub>O und 0.3653 g CO<sub>2</sub>, daher H = 14.580%, C = 81.720%.

0.1401 g Substanz gaben 0.1812 g H<sub>2</sub>O und 0.4194 g CO<sub>2</sub>, somit H = 14.470%, C = 81.640%.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O: H = 14.230%, C = 81.670%.

In den letzten Mutterlaugen von der Reinigung des Phytosterins und Cerylalkohols fanden sich kleine Mengen eines hochschmelzenden Körpers, der sich reichlicher im Ätherauszug fand (siehe daselbst).

Die früher genannte Seifenlösung (F) zerlegte man mit Säure; das ausgeschiedene Produkt behandelte man nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther, um die Fettsäuren auszuziehen; die ungelöst bleibenden Harzsäuren waren nur in geringer Menge vorhanden und wurden nicht weiter untersucht. Die Fettsäuren sind

überwiegend fest; man befreite sie durch Aufstreichen auf Tonplatten von den flüssigen Säuren, verseifte zur Zerstörung der Chlorophyll-abkömmlinge nochmals gründlich, dampfte die Seifenlösung unter Salmiakzusatz zur Trockene, extrahierte den Rückstand zur Entfernung unverseifter Stoffe mit Petroläther und setzte schließlich die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie eine Schmelzlinie von 75 bis 80°. Die Fraktionierung mittels der Magnesiumsalze ergab als Hauptanteile Arachinsäure (Fp. 75 bis 76°) und Stearinsäure (Fp. 69 bis 71°), neben geringen Mengen niedriger schmelzender Fettsäuren.

2. Der oben erwähnte Anteil (C) wurde nach der Extraktion mit Petroläther nunmehr mit Äther erschöpfend ausgezogen und die in Äther gelöste Substanz verseift.

Den nicht verseiften Anteil befreite man durch Umlösen aus Essigester von gelbroten Begleitstoffen und behandelte die nunmehr weiße, krystallinische Substanz wiederholt mit Petroläther, in welchem sich ein Stoff vom Fp. 76 bis 78° löste, der sich als Cerylalkohol erwies, während die ungelöst gebliebene Hauptmenge den Fp. 225 bis 227° zeigte. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol gelang es den Fp. bis auf 248° zu erhöhen.

Der Stoff krystallisiert (besonders aus Methylalkohol) in Nadeln, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze, in Chloroform schon in der Kälte löslich, in Petroläther nahezu unlöslich. Er gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung).

#### Analyse:

20·620 mg Substanz gaben 21·885 mg H<sub>2</sub>O, 58·935 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·880/0,  
C = 77·970/0.

20·475 mg Substanz gaben 21·850 mg H<sub>2</sub>O, 58·675 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·940/0,  
C = 78·180/0.

Die Darstellung eines Bromadditionsproduktes sowie eines Methylderivates gelang nicht, wohl aber die eines Acetylproduktes. Dieses fällt aus Alkohol in Nadeln vom Fp. 212° aus.

#### Analyse:

3·684 mg Substanz gaben 3·270 mg H<sub>2</sub>O, 10·340 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 9·930/0,  
C = 76·570/0.

Der H-Wert dürfte zu niedrig sein; eine Wiederholung der Analyse wurde durch Substanzmangel verhindert.

Dieser Körper zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem von Weiß<sup>1</sup> aus der Schwarzerlenrinde isolierten Stoff vom Fp. 254°, da die Analysenwerte und Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen. Den Schmelzpunktdifferenzen der Körper selbst wie auch

<sup>1</sup> Monatshefte der Chemie, 46, 309 (1925).

ihrer Acetylprodukte ist unter den obwaltenden Umständen keine entscheidende Bedeutung beizumessen, so daß recht wohl an Identität gedacht werden kann. Zweifelhafter ist es, ob auch das Corylinresinol der Haselrinde<sup>1</sup> und der ähnliche Stoff der Weißbuchenrinde<sup>3</sup> als dieselbe Substanz anzusehen sind, da trotz vieler Übereinstimmungen doch erhebliche Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung vorhanden sind.

Die verseifbaren Anteile des Ätherextraktes bestanden aus Fett- und Harzsäuren, die man mittels Petroläthers trennte; die ersteren vereinigte man mit den aus dem Petrolätherauszug erhaltenen Fettsäuren, die letzteren wurden nicht untersucht, da sie eine dunkle, völlig amorphe Masse bildeten, die eine weitere Untersuchung aussichtslos erscheinen ließ.

Die nach der Extraktion mit Äther zurückbleibende Partie von (C) bestand der Hauptsache nach aus Phlobaphenen; man betreite sie durch Extraktion mit Benzol von Chlorophyll, reinigte sie durch Auflösung in heißem Alkohol und Eingießen der Lösung in salzsäurehaltiges Wasser, trocknete sie im Vakuum und zog sie erschöpfend mit trockenem Essigester aus; nach Beseitigung des letzteren löste man nochmals mit Alkohol und fällte mit verdünnter Salzsäure, wusch gut mit Wasser aus und trocknete im indifferenten Gasstrom bei 100°. So gereinigt bildeten die Phlobaphene ein karminrotes Pulver. Ihre relative Menge ist bedeutend. Die Analyse folgt unten.

Die früher genannte Emulsion (D) enthielt ebenfalls reichlich Phlobaphene, die sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder — was sich für die weitere Verarbeitung als günstiger erwies — Ammonkarbonat ausflocken ließen. Der rotbraune Niederschlag wurde gut gewaschen und ebenso gereinigt wie die nativen Phlobaphene. Er zeigte eine etwas andere Zusammensetzung wie die letzteren (siehe unten).

Das Filtrat von der Phlobaphenenabscheidung fällte man mit Bleizucker, zerlegte das gut gewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Nach langem Trocknen verrieb man das Produkt mit reinem Seesand und extrahierte es im Soxhlet mit Essigester. Zuletzt löste man in heißem 96prozentigen Alkohol, filtrierte vom Sand und von Polysacchariden ab, verdampfte im Vakuum und trocknete auf Glasplatten unter Luftabschluß. Die so erhaltenen Gerbstoffe bildeten eine völlig amorphe, rotbraune, glasige Masse. Ihre Menge ist nicht sehr groß.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte der Chemie, 44, 261 (1923).

<sup>2</sup> „ „ „ 46, 611, 1925.

<sup>3</sup> Nach Braconnot (zitiert bei Huseman-Hilger, Die Pflanzenstoffe, p. 439) enthält die Rinde bloß 20/0, nach Ebermayer (Physiol. Chemie der Pflanzen, p. 452) 3 bis 40/0 Gerbstoffe. Die Menge der Phlobaphene dürfte größer sein.

## Reaktionen:

Mit Eisenchlorid: grünbraune Färbung, beim Erwärmen Trübung; mit Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzbaryt, braune Niederschläge; Bleizucker und Bleiessig: dunkelgelbe Niederschläge; Bromwasser, Bruzin: gelbe Fällungen; Zinnchlorid, Coffein: schwache Trübungen; Kochsalz-Gelatine: gelblicher, flockiger Niederschlag.

Die Gerbstoffe wurden der Hydrolyse mit 5prozentiger Salzsäure im Kohlendioxidstrom bei Siedetemperatur durch mehrere Stunden unterworfen, wobei sich ein dunkelbraunroter Niederschlag der Säurephlobaphene abschied; man filtrierte den Niederschlag, wusch ihn gut mit Wasser, löste in heißem Alkohol und fällte durch Eingießen in verdünnte Salzsäure. Im trockenen Zustand bildete die Substanz ein braunes Pulver. Das Filtrat von den Säurephlobaphenen wurde mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch Sodazusatz vom überschüssigen Bleisalz befreit und auf ein kleines Volumen eingeeengt; diese Flüssigkeit ergab wohl eine deutliche Reduktion der Fehling'schen Lösung, aber kein krystallisierbares Osazon.

Die Analyse der gewonnenen tannoiden Stoffe ergab folgende Resultate:

## a) Gerbstoffe:

0·1857 g Substanz gaben 0·1009 g H<sub>2</sub>O, 0·3600 g CO<sub>2</sub>, daher H = 6·04<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 52·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

0·1728 g Substanz gaben 0·0940 g H<sub>2</sub>O, 0·3327 g CO<sub>2</sub>, daher H = 6·04<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 52·53<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

## b) native Phlobaphene:

0·1222 g Substanz gaben 0·0641 g H<sub>2</sub>O, 0·2721 g CO<sub>2</sub>, somit H = 5·82<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 60·72<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

0·1590 g Substanz gaben 0·0830 g H<sub>2</sub>O, 0·3534 g CO<sub>2</sub>, somit H = 5·80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 60·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

## c) mit Ammonkarbonat gefällte Phlobaphene:

0·2039 g Substanz gaben 0·1092 g H<sub>2</sub>O, 0·4645 g CO<sub>2</sub>, somit H = 5·95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 62·12<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

## d) Säurephlobaphene:

0·2162 g Substanz gaben 0·1060 g H<sub>2</sub>O, 0·4957 g CO<sub>2</sub>, daher H = 5·44<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
C = 62·53<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Wenn man die in der Literatur<sup>1</sup> vorfindlichen Daten berücksichtigt, so zeigt sich, daß im vorliegenden Falle der Kohlenstoff niedrig, der Wasserstoff sehr hoch gefunden wurde. Dies würde auf die Anwesenheit von Kohlenhydraten hinweisen, obwohl das oben beschriebene Reinigungsverfahren darauf gerichtet war, die Kohlehydrate nach Möglichkeit zu beseitigen. Auch auf die Eigenschaft der Gerbstoffe, hartnäckig Wasser zurückzuhalten und in trockenem Zustand Wasser anzuziehen, wurde Rücksicht genommen, da die Trocknung im indifferenten Gasstrom und die Wägungen im

<sup>1</sup> Dekker, Die Gerbstoffe, p. 386, 400, 422.

geschlossenen Röhrrchen erfolgten. Es muß also doch wohl angenommen werden, daß den Gerbstoffen der Buchenrinde als solchen die oben erwähnte, etwas ungewöhnliche Zusammensetzung zukommt. Auffallend ist auch der große Unterschied im Kohlenstoffgehalt zwischen Gerbstoffen und Phlobaphenen, während sich der Wasserstoffgehalt nur geringfügig unterscheidet. Die Säurephlobaphene zeigen einen höheren Kohlenstoffgehalt wie die natürlichen; daraus scheint hervorzugehen, daß die Phlobaphenbildung unter dem Einfluß von Mineralsäuren energischer verläuft als in der Natur. Welcher chemische Prozeß hier zugrunde liegt, läßt sich nicht mit voller Bestimmtheit sagen, da eine Abspaltung von Zucker nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte und die geringe, beobachtete Reduktionswirkung von Spuren Gerbstoff oder von Begleitstoffen herrühren kann. Eine Oxydation durch den Luftsauerstoff ist nicht anzunehmen, da die Bildung der Säurephlobaphene in einer indifferenten Atmosphäre erfolgte. Am wahrscheinlichsten erscheint im vorliegenden Falle eine Wasserabspaltung, die durch Bildung von Ätherbrücken oder Laktonbindungen möglich wäre. Die folgenden Formeln mögen, ohne darauf Anspruch zu machen, den wirklichen Tatbestand darzustellen, nur andeuten, in welchen stöchiometrischen Verhältnissen die Wasserabspaltung erfolgt; legt man für den Gerbstoff die Formel  $C_{55}H_{76}O_{32}$  zugrunde, so entspricht den natürlichen Phlobaphenen die Formel  $C_{55}H_{76}O_{32} - 9H_2O = C_{55}H_{58}O_{23}$  und den Säurephlobaphenen die Formel  $C_{55}H_{58}O_{23} - 2H_2O = C_{55}H_{54}O_{21}$ .

Schließlich sei noch bemerkt, daß Gerbstoffe und Phlobaphene in der Kalischmelze Brenzkatechin abspalten.

In dem Filtrat von Bleifällungen der Gerbstoffe fanden sich nach Entfernung des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff erhebliche Mengen reduzierender Zucker und geringe Quantitäten von Polysacchariden; Basen konnten durch die gebräuchlichen Fällungsmittel nicht nachgewiesen werden.

Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

#### Quantitative Bestimmungen:

1. 12·525 g Trockensubstanz gaben 0·1094 g in Petroläther, 0·4084 g in Äther und 1·3103 g in 96prozentigem Alkohol lösliche Stoffe.
2. 21·0804 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser extrahiert und die Auszüge auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung ergaben 0·3077 g Extrakt und 0·013 g Extraktasche; 90 cm<sup>3</sup> derselben Lösung wurden mit Bleiessiglösung auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht und nach der Filtration und Entbleiung mit trockenem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 25 cm<sup>3</sup> das Reduktionsvermögen bestimmt, wobei 0·0304 g Kupfer gleich 0·0162 g Glukose erhalten wurden; 200 cm<sup>3</sup> obiger Lösung lieferten nach dem Einengen und Füllen mit Alkohol 0·0166 g Pektine (abzüglich der Asche); 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·38 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·022588 g KOH).
3. 2·2402 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·00747 g N).
4. 3·073 g Trockensubstanz lieferten 1·127 g Rohfaser.
5. 1·5405 g Substanz hinterließen 0·1376 g Asche.

Daher in 100 Teilen:

Petrolätherauszug .....	0·87	Reduzierender Zucker.....	3·41
Ätherauszug .....	3·26	Freie Säure (als KOH).....	1·48
Alkoholauszug .....	10·46	Lösliche Polysaccharide .....	0·39
In Wasser lösliche Stoffe.....	14·60	Gesamtstickstoff .....	1·36
Extraktasche.....	0·61	Rohfaser.....	36·67
Gesamtasche <sup>1</sup> .....	8·93.		

M. Blankstein hatte in einem anderen Material früher gefunden: Petrolätherauszug 1·280/0, Ätherauszug 1·760/0, Glukose 1·10/0, Stickstoff 1·060/0 und Gesamtasche 6·340/0.

### 13. Hollunder.

(*Sambucus nigra* L.)

(Bearbeitet von Breine Luwisch.)

Das Material war im Spätsommer im Wienerwald gesammelt worden; es gelangten 7 kg der lufttrockenen feingemahlten Substanz zur Verarbeitung. Die Rinde junger (zweijähriger) Äste war früher officinell und wurde mehrfach chemisch untersucht,<sup>2</sup> doch sind bisher nur wenig sichere Resultate gewonnen worden.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine dunkelgrüne, salbenartige Masse von angenehmem Geruch (ätherisches Öl). Sie wurde wie gewöhnlich verseift und dadurch in einen unverseifbaren Anteil (A) und in einen verseiften Anteil (B) zerlegt. Die Partie A krystallisierte man zur Beseitigung der gelben Begleitstoffe wiederholt aus Essigester um und bewerkstelligte dadurch auch eine vorläufige Trennung zweier Komponenten, deren eine, der Menge nach überwiegende und in Essigester schwerer lösliche (a) als grobkörniges Pulver ausfiel, während die andere (b) aus den Mutterlaugen in feinen Nadeln krystallisierte. Zunächst wurde die Partie (b) aufgearbeitet, wobei sich große Schwierigkeiten ergaben, da die Substanz in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich ist und daraus schlecht krystallisiert; am besten eignet sich noch Alkohol, doch ergibt sich dabei der Übelstand, daß die noch vorhandenen Anteile von (a) aus diesem Lösungsmittel in gallertartigem, schlecht filtrierbarem Zustand ausfallen. Man verfuhr so, daß man die heiße alkoholische Lösung langsam abkühlen ließ, wobei zunächst die gallertigen Stoffe ausfielen, die man im mit lauwarmem Wasser gefüllten Metalltrichter abfiltrierte. Nach öfterer Wiederholung dieser Prozedur ließ man schließlich die alkoholische Lösung mehrere Tage in der Eiskälte stehen, wobei der größte Teil der ganzen Substanz ausfiel und brachte das

<sup>1</sup> Ebermayer (Physiol. Chemie d. Pflanzen. 1882, p. 735) gibt viel niedrigere Werte an: 2·64 bis 4·760/0.

<sup>2</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 742, 829.

Gefäß auf ein heißes Wasserbad, wobei sich die Gallerte rasch löste, während die krystallisierten Stoffe zurückblieben, die man möglichst rasch abfiltrierte. Durch fünf- bis sechsmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es endlich, die krystallisierten Körper von den gallertigen zu befreien. Die ersteren ließen sich schon mit freiem Auge als ein Gemisch nadel- und schuppenartiger Krystalle (*c* und *d*) erkennen. Die Trennung dieser Stoffe gestaltete sich sehr mühsam und verlustreich; sie wurde mittels einer Fraktionierung aus Alkohol bewerkstelligt. Die Kopffraktion zeigte zunächst eine Schmelzlinie von 165 bis 185°, durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gelangte man schließlich zu einem anscheinend einheitlichen Produkt mit dem Fp. 216°.

## Analyse:

2·990 mg Substanz gaben 3·040 mg H<sub>2</sub>O, 8·70 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·380%,  
C = 79·350%.  
3·267 mg Substanz gaben 3·450 mg H<sub>2</sub>O, 9·460 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·820%,  
C = 78·970%.

Diese Zahlen entsprechen der Formel (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>).

Der Körper ist in allen gewöhnlich verwendeten, organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig und gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung) sowie die Hesse-Salkowski'sche und Mach'sche Reaktion.

Aus den Eisessigmutterlaugen des obigen Stoffes gewann man noch ein zweites Produkt, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem ein wenig Petroläther zugesetzt war, reinigen konnte. Es bildete radial angeordnete Nadeln vom Fp. 179°.

## Analyse:

4·340 mg Substanz gaben 4·780 mg H<sub>2</sub>O, 13·280 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12·320%,  
C = 83·450%.  
3·754 mg Substanz gaben 4·260 mg H<sub>2</sub>O, 11·450 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12·700%,  
C = 83·180%.

Diese Werte entsprechen der Formel C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>O.

Der Körper gibt die Cholestolreaktion (Rotfärbung) wie auch die Reaktionen nach Hesse-Salkowski und Mach. Sein Acetylprodukt bildet feine glasglänzende Nadelchen vom Fp. 216°.

## Analyse:

3·444 mg Substanz gaben 3·40 mg H<sub>2</sub>O, 10·130 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·040%,  
C = 80·220%.  
Ber. für C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>: H = 11·630%, C = 80·930%.

Der oben erwähnte Anteil (*d*) wurde durch fraktioniertes Lösen in Alkohol von Resten der gallertigen Begleitstoffe befreit und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Aus diesem



Lösungsmittel krystallisiert er in Blättchen, aus Äther und Petroläther in Nadeln. Fp. 134°.

## Analyse:

3·319 mg Substanz gaben 3·510 mg H<sub>2</sub>O und 10·13 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·840/10,  
C = 83·230/10.

Der Stoff gibt die Cholestolreaktion (rot-violett-blau) wie auch die anderen Phytosterinreaktionen und ist identisch mit dem Hesseschen Phytosterin. Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp. 118°.

Die früher mehrfach erwähnten gallertartigen Anteile wurden mit der anfangs abgeschiedenen Partie (a) vereinigt, da sie die gleiche Schmelzlinie aufwiesen (62 bis 70°). Obwohl nun hier eine relativ reichlichere Menge von Substanz vorlag, gelang es nicht, zu unzweifelhaft einheitlichen Körpern zu gelangen, obwohl monatelang mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln versucht wurde, eine Trennung herbeizuführen. Aus den meisten Lösungsmitteln fällt die Substanz gallertig oder pulverig aus, krystallinisch nur aus Essigester und Trichloräthylen, doch gestatten auch diese keine erfolgreiche Fraktionierung. Auch Umlösen aus Eisessig wie auch die Acetylierung boten hier keine Vorteile. Eine Fraktion, die bei oftmaligem Umkrystallisieren den konstanten Fp. 72° zeigte, wurde analysiert.

## Analyse:

4·791 mg Substanz gaben 5·980 mg H<sub>2</sub>O, 14·110 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 13·970/10,  
C = 80·320/10.

Die Zahlen könnten nun allerdings einem Wachsalkohol der Formel C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O entsprechen; allein nach den Erfahrungen, die bei dem sogenannten Loranthylalkohol<sup>1</sup> gemacht worden sind, liegt es nahe anzunehmen, daß ein Gemisch von Cerylalkohol (Fp. 79°) mit kleinen Mengen anderer Stoffe, darunter Paraffinen, vorliegt, das der Trennung bisher unüberwindliche Schwierigkeiten bietet.

Der eingangs erwähnte, verseifte Anteil wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Säuren nahm man nach dem Waschen und Trocknen mit Petroläther auf, um Harzsäuren, Phlobaphene usw. abzutrennen. Das gereinigte Fettsäuregemisch (Jodzahl 43) trennte man nach Varrentrapp mittels der Bleisalze. Die festen Fettsäuren lieferten bei der Fraktionierung eine Kopffraktion vom Fp. 69° (wahrscheinlich Stearinsäure) und eine Endfraktion vom Fp. 54° (wahrscheinlich Myristinsäure). Die flüssigen Säuren gaben bei der Oxydation nach Hazura keine krystallisierenden Produkte und scheinen größtenteils aus Harzsäuren zu bestehen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1925.

2. Der Ätherauszug, dessen Menge nur gering war, wurde ebenfalls verseift. Bei der Ausschüttelung des Reaktionsproduktes mit Äther ergaben sich drei Anteile, eine ätherische Lösung (*C*), eine wässrige Flüssigkeit (*D*) und ein in letzterer verteilter Niederschlag (*E*).

Die Lösung (*C*) hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers eine pulverige, gelbe Substanz, die durch Umfällen aus Essigester leicht zu reinigen war und sich der Hauptsache nach als das früher beschriebene, wahrscheinlich Cerylalkohol enthaltende Gemisch erwies. Doch blieben in den Essigestermutterlaugen doch noch andere Stoffe gelöst. Der Rückstand dieser Mutterlaugen wurde anfangs aus Alkohol, Essigester und Petroläther umkrystallisiert, wobei er stets pulverig ausfiel. Dagegen gelang es, aus mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetztem Alkohol eine in feinen Nadeln krystallisierende Substanz zu erhalten. Nach öfterem Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol zeigte der Stoff den Fp. 245° (unter Zersetzung).

Er gibt die Cholestolreaktion (Violett färbung), die übrigen Phytosterinreaktionen sind schwach.

#### Analyse:

1·675 mg Substanz gaben 1·810 mg H<sub>2</sub>O, 4·630 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12·11%<sub>10</sub>,  
C = 75·38%<sub>10</sub>.

Da die Analyse mit einer minimalen Substanzmenge ausgeführt werden mußte und eine Kontrollbestimmung nicht möglich war, sind die obigen Werte zweifelhaft.

Die Substanz (*E*) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, dann in heißem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zerlegt. Es fiel eine bräunliche Gallerte aus, die aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz umgelöst wurde. Die Ähnlichkeit mit der aus der Platanenrinde gewonnenen Platanolsäure legte den Versuch nahe, die dort benützte Reinigungsmethode mittels des Kalisalzes auch hier anzuwenden, wobei jedoch kein Erfolg erzielt wurde. Nun zog man die Substanz mit Essigester aus, um Begleitstoffe zu entfernen und nahm schließlich, um hartnäckig anhaftende Mineralsubstanzen abzutrennen, in gut getrocknetem Chloroform auf, woraus die Substanz als weißes Pulver mit dem Zersetzungspunkt 298° ausfiel. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

Sie ist der Platanolsäure sehr ähnlich, nur scheint sie in Petroläther etwas leichter löslich zu sein und noch schwerer zu krystallisieren wie jene. Doch kann dies durch Begleitstoffe verursacht sein. Da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte auch die Reinigung nicht völlig durchgeführt werden, was auch die Analyse<sup>1</sup> zu bestätigen scheint.

<sup>1</sup> Vgl. Monatshefte für Chemie, 46, 309 (1925).

3·367 mg Substanz gaben 3·270 mg H<sub>2</sub>O, 9·310 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10·870%,  
C = 75·410%.

Die Cholestolprobe und die Moleschott'sche Reaktion sind positiv.

Die oben erwähnte Seifenlösung (D) ergab bei der Zersetzung nur geringe Mengen dunkelgefärbter Harzsäuren, die nicht weiter untersucht werden konnten.

3. Phlobaphene waren nur in geringer Menge vorhanden.

4. Im wasserlöslichen Teil des Alkoholauszuges fanden sich wie gewöhnlich Gerbstoffe, die mit Bleizucker gefällt wurden. Die weitere Behandlung erfolgte wie gewöhnlich.

#### Reaktionen:

Eisenchlorid: Grünfärbung und Fällung; Kupferacetat: grüner Niederschlag; Bromwasser: gelber Niederschlag; Barytwasser: braune Fällung; Bruzin, Formalin-Salzsäure: schwache Niederschläge; Kochsalz-Gelatine: weiße Fällung.

Das Filtrat von den Bleifällungen wurde mit H<sub>2</sub>S entbleit und im Vakuum eingengt. Diese Flüssigkeit enthielt Invertzucker.

#### Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 204°; eine Lösung, die pro 100 cm<sup>3</sup> 2·956 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 1·2° Ventzke nach rechts, enthielt daher in 100 cm<sup>3</sup> 1·1813 g Glukose und 0·4439 g Fruktose.

Auch basische Stoffe ließen sich in dieser Lösung nachweisen, doch dürfte es sich bloß um Cholin und nicht um das von de Sanctis<sup>1</sup> angegebene Coniin handeln. Für eine nähere Untersuchung war die verfügbare Menge zu klein.

5. Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

#### Quantitative Bestimmungen.

1. 11·8121 g Trockensubstanz ergaben 0·3992 g in Petroläther, 0·2032 g in Äther und 0·7194 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 18·013 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung gaben 0·270 g Trockenrückstand und 0·0531 g Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·9 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·01061 g KOH); 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung lieferten 0·0821 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 100 cm<sup>3</sup>, nach der offiziellen Methode entgerbt, gaben nach Berücksichtigung der Korrekturen 0·2236 g Rückstand, somit 0·0464 g Gerbstoff; 100 cm<sup>3</sup> der Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm<sup>3</sup> gebracht und 50 cm<sup>3</sup> des entbleiten Filtrates mit Fehling'scher Lösung behandelt, wobei 0·0016 g Cu abgeschieden wurden. 3. 6·900 g Trockensubstanz lieferten 2·5385 g Rohfaser. 4. 3·380 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 5·88 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·008654 g N). 5. 1·6907 g Trockensubstanz lieferten 0·099 g Gesamtasche.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug . . . . .	3·38	Alkoholauszug . . . . .	6·09
Ätherauszug . . . . .	1·72	In Wasser lösliche Stoffe . . . . .	14·98

<sup>1</sup> Atti rend. Accad. Lincei Roma, 3, II, 373 (1894).

In 100 Teilen:

Extraktasche . . . . .	2·95	Reduzierender Zucker . . . . .	0·11
Gesamtasche . . . . .	5·85	Polysaccharide . . . . .	1·52
Freie Säure (als KOH) . . . . .	1·12	Gesamtstickstoff . . . . .	1·50
Gerbstoffe . . . . .	2·55	Rohfaser . . . . .	36·79

Am Schlusse dieser Untersuchung muß bemerkt werden, daß sich die Trennung der Rindenstoffe (so wie früher bei der Wallnußrinde) besonders schwierig gestaltete und nicht immer befriedigend verlief, weshalb wir uns etwaige Ergänzungen und Korrekturen vorbehalten möchten.

#### 14. Grünerle.

(*Alnus viridis* DC.)

(Bearbeitet von Sarah Ginsburg-Getzow.)

Die vorliegende Untersuchung wurde hauptsächlich aus dem Grunde unternommen, weil sich bei der Analyse der Rinden von *Alnus incana*<sup>1</sup> und *Alnus glutinosa*<sup>2</sup> erhebliche Schwierigkeiten bezüglich der Trennung der einzelnen Bestandteile ergeben hatten und die Resultate in höherem Grade voneinander abwichen, als nach der nahen Verwandtschaft der beiden untersuchten Arten zu erwarten war. Die Untersuchung einer dritten Art der Gattung *Alnus* sollte daher eine Klärung der hier obwaltenden komplizierten Verhältnisse vermitteln. Wieweit eine solche erreicht wurde, wird sich später auf Grund des ermittelten Tatbestandes ergeben.

Das Material stammte teils von der Schalleralpe (Veitsch, Steiermark), teils von der Aspanger Klause (Niederösterreich); zur Untersuchung dienten 6 kg der lufttrockenen, feingemahlten Rinde,

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne, ziemlich feste Masse dar.

Kennzahlen:

3·1555 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 4·75 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·0291 g KOH), daher Säurezahl 43·8 und zur Verseifung 11·31 cm<sup>3</sup> derselben Lauge, somit Verseifungszahl 104·3. 0·4974 g Rohfett verbrauchten 29·76 cm<sup>3</sup> Jodlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·010964 g Jod), daher Jodzahl 65·5.

Die Aufarbeitung des Rohfettes gelang in diesem Falle teilweise ohne Verseifung. Zu diesem Zwecke löste man die Masse in heißem Alkohol, behandelte mit Tierkohle und ließ auskristallisieren; die grünlich gefärbte Ausscheidung konnte durch wiederholtes Umlösen aus Essigester vom Chlorophyll befreit werden und wurde nunmehr wiederholt mit kleinen Quantitäten Alkohols

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

<sup>2</sup> » » » » 46, 309 (1925).

behandelt. Dabei ergaben sich leichter lösliche Anteile (*a*) und eine nur in viel heißem Alkohol lösliche Partie (*b*). Die Lösung (*a*) schied beim Erkalten einen Niederschlag von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit und niedrigem Schmelzpunkt (83 bis 90°) aus (*c*), von welchem man abfiltrierte. Von diesem Anteil wird noch später die Rede sein. Aus dem Filtrat gewann man einen deutlicher krystallisierenden Körper, der zunächst den Fp. 169°, später, nach weiterer Fraktionierung aus Alkohol, den Fp. 185° zeigte und große Ähnlichkeit mit dem von Röglspurger<sup>1</sup> aus der Grauerlenrinde abgeschiedenen Stoff vom Fp. 179° aufwies. Der Mischschmelzpunkt war nicht deprimiert. Jedoch zeigte sich, daß der obige Fp. bei Verwendung anderer Lösungsmittel noch nicht konstant war; durch Anwendung von wässrigem Methylalkohol und von Petroläther und durch Beseitigung der zunächst ausfallenden, flockigen Anteile gelang es, den Fp. bis auf 199° zu steigern. Eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes war nicht erreichbar.

Der Körper krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in feinen, matten, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln, aus Petroläther in unregelmäßig begrenzten Schüppchen; er ist leicht löslich in Petroläther, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Essigester; die Cholestolreaktion ist kräftig (kirschrot).

## Analyse:

4·888 mg Substanz gaben 5·230 mg H<sub>2</sub>O und 14·520 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·980/0,  
C = 81·010/0.

3·404 mg Substanz gaben 3·675 mg H<sub>2</sub>O, 10·010 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12·080/0,  
C = 80·200/0.

Die zweite Analyse ist nach Angabe des Analytikers weniger verlässlich.

## Drehvermögen:

0·3520 g Substanz in 100 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen im 2-dm-Rohr 0·9° Ventzke (1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade) nach links, somit  $[\alpha] = -44^\circ$ . Der Wert ist wegen der geringen Konzentration nur ein beiläufiger.

Der Körper ist nicht verseifbar; nach längerem Kochen mit 6prozentiger alkoholischer Kalilauge wurde er mit unverändertem Schmelzpunkt und in gleicher Beschaffenheit wiedergewonnen.

## Analyse:

3·145 mg Substanz gaben 3·530 mg H<sub>2</sub>O und 9·40 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12·560/0,  
C = 81·540/0.

Das Mittel der drei, allerdings nicht befriedigend übereinstimmenden Analysen ist: H = 12·210/0, C = 80·930/0, etwa der Formel C<sub>33</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub> (H = 12·290/0, C = 81·140/0) entsprechend.

Die Substanz ist acetylierbar, das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Fp. 247°. Ein Methylierungsversuch mit Diazomethan war erfolglos.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

Der früher erwähnte Anteil (*b*) bestand hauptsächlich aus einem Stoff, der nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther den konstanten Fp.  $240^{\circ}$  zeigte und mit dem von Weiß (l. c.) aus der Schwarzerlenrinde isolierten Protalnulin identisch ist. Er krystallisiert aus Petroläther in Nadelbüscheln, aus Alkohol in flachen Prismen, die bald rechtwinklig begrenzt, bald an einem oder beiden Enden schief abgestutzt erscheinen. Die Substanz ist ziemlich schwer in Alkohol, Petroläther und Äther, mittelschwer in Essigester, leicht in Eisessig und Chloroform löslich. Die Cholestolreaktion ist kräftig (rot), auch die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Mach und Moleschott sind positiv.

## Analyse:

4·619 mg Substanz gaben 4·762 mg  $H_2O$  und 14·299 mg  $CO_2$ , daher  $H = 11·540\%$ ,  
 $C = 84·450\%$ , entsprechend der Formel  $C_{32}H_{52}O$ .

Die Identität mit dem Protalnulin folgt aus den naheliegenden Analysenwerten, aus der Unveränderlichkeit des Mischschmelzpunktes, den übereinstimmenden Farbenreaktionen, Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnissen. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens reichte die verfügbare Substanzmenge nicht aus.

Die bei der Isolierung der beiden beschriebenen Stoffe sich ergebenden Mutterlaugen und Rückstände, die eine grüne, salbenartige Masse darstellten, wurden gemeinsam verseift; das Reaktionsprodukt, in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, ergab drei Schichten: eine Seifenlösung (*d*), eine Ätherlösung (*e*) und eine Zwischenschicht (*f*). Die aus der Seifenlösung (*d*) abgeschiedenen Säuren, aus Petroläther umgelöst, stellten eine völlig amorphe, gelbe, zähe, fadenziehende Masse mit dem Neutralisationswert 110·6 und der Jodzahl 41·6 dar, die eine starke, rote Cholestolreaktion zeigte. Sie bestanden somit überwiegend aus Harzsäuren. Doch ließen sich in dem sauren Filtrat des Säuregemisches Glycerin und Phosphorsäure nachweisen, so daß doch auch das Vorhandensein von Glyceriden und Lezithin anzunehmen ist. Die oben erwähnte Ätherlösung (*e*) lieferte einen Rückstand, der aus Essigester fraktioniert krystallisiert wurde. Aus den schwerer löslichen Anteilen ließen sich zwei Körper isolieren, einerseits der früher beschriebene vom Fp.  $199^{\circ}$ , andererseits ein schlecht krystallisierender vom Fp.  $83^{\circ}$ . Der letztere konnte auch durch Verseifung des anfangs erwähnten Anteils (*c*) erhalten werden. Er gibt keine Sterinreaktionen, fällt aus Alkohol gallertig, aus Essigester, Trichloräthylen und Petroläther pulverig oder in kleinen Blättchen aus und zeigt schließlich den Fp.  $80^{\circ}$ .

## Analyse:

3·801 mg Substanz gaben 4·934 mg  $H_2O$  und 11·353 mg  $CO_2$ , somit  $H = 14·530\%$ ,  
 $C = 81·480\%$ .

3·685 mg Substanz gaben 4·783 mg H<sub>2</sub>O und 10·977 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 14·520%,  
C = 81·240%.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O: H = 14·230%, C = 81·650%.

Der Stoff ist somit Cerylalkohol.

Aus den leichter löslichen Fraktionen von (e) schied sich ein Stoff von besonders hohem Krystallisationsvermögen aus, der durch Umlösen aus Alkohol und Petroläther gereinigt wurde. Der Fp. lag schließlich bei 194°.

Analyse:

4·781 mg Substanz gaben 5·039 mg H<sub>2</sub>O und 14·211 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·790%,  
C = 81·080%.

3·856 mg Substanz gaben 4·085 mg H<sub>2</sub>O und 11·497 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·850%,  
C = 81·340%.

Diese Zahlen würden den Formeln C<sub>33</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>33</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub> entsprechen.

Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol und Petroläther; aus dem letzteren Lösungsmittel kann man zu Büscheln vereinigte Krystalle von 2 cm Länge erhalten.

Dr. C. Hlawatsch hat diese Krystalle optisch untersucht und teilt darüber folgendes mit:

»Die mir übergebenen Krystalle stellen an einem Ende lanzettartig begrenzte, weiße, respektive farblose Blättchen dar, am anderen laufen sie in zahlreiche, hypoparallel verwachsene, nadelförmige Subindividuen aus. Durch die Blättchenebene sieht man im konvergenten Lichte eine spitze, positive Bisectrix fast senkrecht auf die Tafelenebene stehen, die Achsenebene steht senkrecht zur Längsrichtung. Der Achsenwinkel scheint nicht konstant zu sein; während an einigen Blättchen ein Winkel  $2E$  gleich 88° mittels Bertrand-scher Linse und Objektiv 7 (Keristka) gemessen wurde, lagen an anderen bei Objektiv 7 (Fueß) die Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes, mit Objektiv 9 zeigten sie ungefähr dieselbe Distanz wie an einem Blättchen von Topas, dessen Achsenwinkel mit dem Langschen Achsenwinkelapparat zu 113° gemessen wurde. Die Krystalle sind aber gleichwohl nicht rhombisch, sondern monoklin, die Längsrandfläche bildet mit der Tafelfläche einen Winkel von ungefähr 84·5°. Der ebene Winkel des lanzettförmigen Endes beträgt zirka 92° (Normalenwinkel), doch bilden gerade Linien auf der Tafelfläche, die von Subindividuen oder von Spaltrissen herrühren, zirka 115°. Genauere Messungen sind an dem vorliegenden Material nicht zu machen. Die einseitige Ausbildung deutet auf Zugehörigkeit zur sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems.«

Der Körper ist optisch aktiv. 0·545 g in 100 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen im 2 dm Rohr 1·5° Ventzke nach links, somit  $[\alpha] = -47·7°$ .

Brom wird nicht addiert. Hingegen ist der Stoff acetylierbar. Das Acetylprodukt bildet kleine, meist unscharf begrenzte Prismen vom Fp. 144°. Es konnte nicht völlig rein erhalten werden.

## Analyse:

3·665 mg Substanz gaben 3·774 mg H<sub>2</sub>O und 10·810 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·500/0,  
C = 80·470/0.

Die Formel C<sub>33</sub>H<sub>59</sub>O<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> würde H = 11·700/0, C = 79·240/0, die Formel  
C<sub>33</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> H = 11·360/0 und C = 79·540/0 verlangen.

Die Muttersubstanz vom Fp. 194°, die nach dem Mitgeteilten als ein gut definierbarer Körper angesehen werden kann, möge als Alniviridol bezeichnet werden. Sie hat nahezu dieselbe prozentische Zusammensetzung wie der oben beschriebene Stoff vom Fp. 199°, auch ist der Mischschmelzpunkt beider nicht merklich deprimiert (193°); sie unterscheidet sich jedoch vom Körper mit dem Fp. 199° durch ihr unvergleichlich größeres Krystallisationsvermögen, größere Löslichkeit in Essigester, geringere Löslichkeit in Alkohol und Petroläther, intensivere Cholestolreaktion und schwächere Hesse-Salkowski'sche Reaktion. Während der Körper vom Fp. 199°, der in relativ größter Menge vorhanden ist, als solcher in der Rinde vorkommt, da er auch aus dem unverseiften Rohfett gewonnen werden kann, ließ sich das Alniviridol nur aus dem verseiften Material isolieren und findet sich demzufolge in der Rinde als ein Ester vor.

Die oben genannte Zwischenschichte (*f*) erwies sich als ein Gemisch von überwiegendem Cerylalkohol mit kleineren Mengen des Körpers vom Fp. 199°.

2. Der Ätherauszug konnte nur durch Verseifung aufgearbeitet werden. Auch hier ergab sich beim Ausschütteln des verseiften Produktes zwischen der wässerigen Seifenlösung (*g*) und der Ätherlösung (*h*) eine aus festen Stoffen bestehende Zwischenschichte (*i*), die durch Filtration getrennt wurde. Die Seifenlösung (*g*) lieferte bei der Zerlegung mit Salzsäure ein Harzsäuregemisch, das nach dem Verfahren von Tschirch nach dem Auflösen in Äther durch Ausschütteln mit 1prozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und Ätznatronlauge fraktioniert wurde. Nur aus der ersten Ausschüttelung konnten durch Zerlegung mit Salzsäure reichlichere Substanzmengen gewonnen werden; diese bilden eine bräunliche, pulverige Masse, die sich nicht völlig reinigen ließ und den niedrigen Fp. 85° zeigte. Ein ganz ähnliches Produkt war aus der Schwarzlerenrinde gewonnen worden; damals war man der Meinung, daß es sich um ein Fett-Harzsäuregemisch handle, doch ergab jetzt eine nähere Untersuchung, daß wohl nur Harzsäuren allein vorliegen, die einen sehr niedrigen Fp. zeigen. Solche Harzsäuren sind auch anderwärts gefunden worden.<sup>1</sup>

Das aus der Ätherlösung (*h*) gewonnene Produkt krystallisierte man zunächst aus Essigester um. Die weitere Reinigung gelang am besten aus Petroläther, dem eine kleine Menge Alkohol zugesetzt worden war. Der Stoff fällt in feinen Nadeln aus, die bisweilen

<sup>1</sup> Tschirch, Die Harze. 2. Aufl., 1906.



zu Büscheln vereinigt sind. Der Fp. lag zunächst bei  $240^{\circ}$ , erhöhte sich aber durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol, Essigester und Äther auf  $250^{\circ}$ .

## Analyse:

3·736 mg Substanz gaben 4·026 mg  $H_2O$  und 10·817 mg  $CO_2$ , somit  $H = 12·060\%$ ,  
 $C = 78·990\%$ .

Ber. für  $C_{24}H_{42}O_2$ :  $H = 11·60\%$ ,  $C = 79·31\%$ .

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther hingegen sehr schwer löslich und fällt aus diesem Solvens als amorphes Pulver aus. Äther liefert glitzernde Nadelchen, Alkohol Pseudoblättchen, die unter dem Mikroskop als fächerförmig gruppierte Nadeln erscheinen. Die Cholestolreaktion ist kräftig (rot), die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Mole-schott und Mach positiv.

Das Acetylprodukt krystallisiert in Nadeln, die bei  $216^{\circ}$  schmelzen.

## Analyse:

4·084 mg Substanz gaben 3·800 mg  $H_2O$  und 11·545 mg  $CO_2$ , daher  $H = 10·410\%$ ,  
 $C = 77·120\%$ .

Ber. für  $C_{24}H_{41}O_2 \cdot COCH_3$ :  $H = 10·880\%$ ,  $C = 77·220\%$ .

Der Körper vom Fp.  $250^{\circ}$  ist zweifellos identisch mit dem von Weiß aus der Schwarzerlenrinde isolierten Stoff vom Fp.  $254^{\circ}$ . Dies ergibt sich daraus, daß die Mischschmelzpunkte der beiden Körper wie auch die ihrer Acetylprodukte nicht erniedrigt sind, daß die Analysenzahlen einander naheliegen und die Krystalle gleiche Beschaffenheit und Löslichkeit zeigen.

Die oben erwähnte Partie (*i*) besteht aus einem Gemisch von Cerylalkohol und einer Substanz, die wahrscheinlich mit der schon öfters gefundenen Plantanolsäure identisch ist. Man kocht mit Wasser aus, trocknet den Rückstand, extrahiert ihn zur Beseitigung des Cerylalkohols mit heißem Petroläther und reinigt ihn nach derselben Methode, die seinerzeit bei der Isolierung der Platanol-säure angewandt worden war. Das schließlich erhaltene Produkt war ein krystallinischer Stoff vom Fp.  $279^{\circ}$  (unter Zersetzung).

## Analyse:

4·050 mg Substanz gaben 4·010 mg  $H_2O$  und 11·360 mg  $CO_2$ , somit  $H = 11·080\%$ ,  
 $C = 76·490\%$ .

Es muß noch bemerkt werden, daß in den Mutterlaugen des Körpers vom Fp.  $250^{\circ}$  eine sehr niedrig (bei  $68$  bis  $69^{\circ}$ ) schmelzende Substanz gefunden wurde, deren Identifizierung nicht gelang.

3. Der Alkoholauszug bot nur die gewöhnlichen Bestandteile. Phlobaphene finden sich ziemlich reichlich, ebenso Gerbstoffe, die in der gebräuchlichen Weise isoliert wurden.

## Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Calcium- und Baryumhydroxyd: braune Niederschläge; Bleiacetat, Bromwasser, Ammonmolybdat: gelbbraune Fällungen; Formalin-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine: gelbliche Niederschläge; Bruzin: graue Fällung; Uranylacetat und Zinnchlorid: braune Niederschläge.

Die Kalischmelze liefert Brenzkatechin. Ferner fanden sich Dextrose und Fruktose vor.

## Nachweis:

Darstellung des Phenylosazons vom Fp. 205°. Eine Lösung, die pro 100  $cm^3$  11·810 g Kupfer reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 6·6° Ventzke nach links; daraus folgt, daß in 100  $cm^3$  3·445 g Dextrose und 3·151 g Fruktose vorhanden waren, daß also die erstere etwas überwiegt.

Organische Basen waren nicht nachweisbar.

4. Im Wasserauszug fanden sich Pektine, geringe Mengen Oxalsäure und Mineralsalze.

## Quantitative Bestimmungen:

1. 17·3762 g Trockensubstanz gaben 0·9705 g in Petroläther, 0·6206 g in Äther und 4·014 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 16·2013 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000  $cm^3$  gebracht; 100  $cm^3$  dieser Lösung lieferten 0·5069 g Trockenrückstand und 0·0107 g Extraktasche; 300  $cm^3$  derselben Lösung ergaben nach Abzug der Asche 0·0713 g Polysaccharide; 100  $cm^3$  derselben Lösung erfordert zur Neutralisation 1·8  $cm^3$  Lauge (1  $cm^3$  = 0·008624 g KOH); 100  $cm^3$  derselben Lösung wurden mit 10  $cm^3$  Bleiessiglösung versetzt, 40  $cm^3$  des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0565 g Cu entsprechend 0·0290 g Glukose. 3. 7·3275 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 500  $cm^3$  gebracht; 100  $cm^3$  dieser Lösung ergaben 0·4556 g Gesamtextrakt, 100  $cm^3$  derselben Lösung lieferten, nach der offiziellen Methode entgerbt (Faktor 1·27, Korrektur 3·5 mg), 0·2130 g Rückstand, also 0·2426 g Gerbstoff. 4. 6·3075 g Trockensubstanz ergaben 1·6778 g Rohfaser. 5. 1·7925 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 1·75  $cm^3$  Schwefelsäure (1  $cm^3$  = 0·012236 g N). 6. 1·5843 g Trockensubstanz hinterließen 0·0515 g Asche.

Somit in 100 Teilen:

Petrolätherauszug .....	5·58	Lösliche Polysaccharide .....	1·47
Ätherauszug .....	3·57	Gerbstoffe .....	16·55
Alkoholauszug .....	23·11	Reduzierender Zucker .....	4·91
In Wasser lösliche Stoffe .....	31·29	Rohfaser .....	26·60
In Wasser lösliche Mineralstoffe..	0·66	Gesamtstickstoff .....	1·19
Freie Säure (als KOH) .....	0·96	Gesamtasche .....	3·25

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen und vergleicht sie mit den Befunden von Röglsperger und Weiß bei *Alnus incana* und *glutinosa*, so ergibt sich folgendes: die Voraussetzung, daß die drei untersuchten Pflanzen infolge ihrer nahen, systematischen Stellung eine weitgehende Übereinstimmung in chemischer Beziehung aufweisen würden, hat sich nur teilweise bestätigt, wobei freilich zu bemerken ist, daß die Untersuchung der Grauerlenrinde die erste der im hiesigen Laboratorium durchgeführten

Rindenanalysen war und man natürlich damals die Schwierigkeiten der Aufarbeitung und Trennung teils nicht erkannte, teils nicht zu überwinden vermochte; hingegen hatte die Bearbeitung der Schwarz-erlenrinde bereits klarere Resultate ergeben. Der von Röglsperger und Weiß aufgefundene Körper vom Fp. 261° (Alnulin), der zweifellos ein gut definiertes chemisches Individuum ist, konnte in der Grünerle nicht aufgefunden werden. Hingegen fand sich der als Protalnulin bezeichnete Stoff vom Fp. 240° auch hier, allerdings nur in geringer Menge vor. Auch der von Weiß in der Schwarz-erlenrinde gefundene Körper vom Fp. 250 bis 254° konnte in der Grünerle konstatiert werden. Der von Weiß als neu ange-sehene Wachsalkohol ist wahrscheinlich doch nur Cerylalkohol, der sich reichlich in der Grünerle vorfand. Am unerklärlichsten bleibt die Erscheinung, daß der in der Grünerle relativ reichlich vor-kommende und durch ein besonderes Krystallisationsvermögen aus-gezeichnete Körper vom Fp. 194° in den beiden anderen Rinden nicht beobachtet wurde. Auch der ähnlich zusammengesetzte, aber doch deutlich verschiedene Stoff vom Fp. 199° ist nicht gefunden worden. Röglsperger beschreibt zwar ein einigermaßen ähnliches Produkt (s. o.), das aber schon bei 179° schmolz und möglicher-weise ein Gemisch des Protalnulins mit dem Körper vom Fp. 199° oder, was wahrscheinlicher ist, des letzteren mit Cerylalkohol dar-stellte; die völlige Abtrennung des letzteren ist in der Tat sehr schwierig und Röglsperger konnte ihn nicht rein darstellen. Der nach Weiß in sehr kleinen Mengen vorkommende Körper vom Fp. 278° ist mit dem in der Grünerle gefundenen von ähnlichem Schmelzpunkt offenbar nicht identisch, weil die Analysenwerte weit auseinanderliegen. Ein klares Bild über die in den *Alnus*-Arten vorkommenden Rindenstoffe ist also noch nicht gewonnen worden, was mit den besonderen Schwierigkeiten der Trennung zusammen-hängt. Als sichergestellt können vorläufig gelten: das Alnulin, das Protalnulin, der Körper vom Fp. 250°, der Stoff vom Fp. 194° und der Cerylalkohol. Zur völligen Klarstellung des komplizierten Sach-verhaltes wird eine nochmalige Untersuchung der Rinde von *Alnus incana* auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen not-wendig sein; diese Untersuchung soll demnächst in Angriff ge-nommen werden.

---