

# Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

## XV. Zur Chemie der Rinden

### V. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

**Julius Zellner**

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

### 15. Bergahorn.

(*Acer Pseudoplatanus* L.)

Bearbeitet von Karl Knie.

Das Material war in der Umgebung von Mödling (bei Wien) gesammelt worden, seine Menge betrug etwa 12 kg. Über die chemische Beschaffenheit dieser Rinde ist bisher nicht viel bekannt, doch ist die Rinde des systematisch nahestehenden Feldahorns vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von Joh. Hermann<sup>1</sup> untersucht worden, wodurch mancherlei Anhaltspunkte gegeben waren.

1. Der Petrolätherauszug war eine dunkelgrüne halbfeste Masse.

2.278 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6.56 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.02732 g KOH), daher die Säurezahl 78.7; 2.6113 g Substanz benötigten zur Verseifung 10.27 cm<sup>3</sup> alkoholischer Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0.02649 g KOH), daher die Verseifungszahl 104.2; dieselbe Probe lieferte 1.2195 g unverseifbare Stoffe, somit 46.70%; 0.2043 g Rohfett verbrauchten 9.86 cm<sup>3</sup> Hübl'scher Lösung (1 cm<sup>3</sup> = 0.01252 g Jod), Jodzahl 60.4.

Das Rohfett wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und Petroläther in ihre Komponenten zerlegt. Der in diesen Lösungsmitteln schwerer lösliche Anteil zeigte schließlich den Fp. 80° und erwies sich durch alle Eigenschaften als Cerylalkohol.

Analyse:

0.119 g Substanz gaben 0.1477 g H<sub>2</sub>O und 0.3577 g CO<sub>2</sub>, somit H = 13.89%, C = 82.01%; berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>O. H = 14.23%, C = 81.67%.

---

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

Das Acetylprodukt zeigte den Fp. 64°.

Der in Essigester und Petroläther leichter lösliche Anteil ließ sich nach vielen Krystallisationen in gut ausgebildeten, glashellen Krystallen vom Fp. 132° gewinnen.

Analyse:

0·1259 g Substanz gaben 0·1276 g H<sub>2</sub>O und 0·3714 g CO<sub>2</sub>, somit H = 11·35%,  
C = 80·45%.

Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und gleicht völlig dem Hesse'schen Phytosterin, nur konnte nicht mit Sicherheit eine optische Aktivität festgestellt werden, auch scheint das Krystallisationsvermögen ein ungewöhnlich großes zu sein.

Das Acetylprodukt zeigt den normalen Fp. 118°.

Analyse:

4·353 mg Substanz gaben 4·364 mg H<sub>2</sub>O und 13·044 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·20%,  
C = 81·74%.

3·626 mg Substanz, 3·620 mg H<sub>2</sub>O und 10·865 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·15%,  
C = 81·74%; berechnet für die Formel C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. H = 11·11%,  
C = 81·16%.

Da das hier vorliegende Phytosterin eine besondere Ähnlichkeit mit dem von R. Engelberg aus der Ulmenrinde<sup>1</sup> gewonnenen Stoff zeigte, schien eine krystallographische Untersuchung der beiden Präparate wünschenswert. Herr Dr. C. Hlawatsch berichtet darüber folgendes:

☞ Phytosterin aus Ulmenrinde.

Farblose, längliche Tafeln des monoklinen Systems, nach der Symmetrieachse verlängert. Durch die Tafelebene erblickt man im konvergenten Licht eine optische Achse, die mit der Tafelnormalen einen scheinbaren Winkel von ungefähr 30° bildet; die spitze, positive Bisectrix liegt etwas außerhalb des Gesichtsfeldes (Objektiv 7 Koriska), was einem scheinbaren Winkel von 60° entspricht. Die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene. Die Messungen an 10 Krystallen gaben wohl keine sehr guten Werte, doch sind die Krystalle noch immer besser ausgebildet als die von Mügge<sup>2</sup> und Artini<sup>3</sup> gemessenen, so daß das Verhältnis  $c : a = p_0$  angenähert bestimmt werden konnte. Das Achsenverhältnis ist danach:

$$a : b : c = 1 \cdot 37581 : 1 : 4 \cdot 5505 \quad \beta = 95^\circ 42' 26''.$$

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

<sup>2</sup> Groth, Chem. Kryst. III, 525. Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel. 1898, I, 42. Mügge gibt für  $\varphi = (100) : (110) = 54^\circ$ , was dem berechneten Werte von  $53^\circ 49'$  fast genau entspricht.

<sup>3</sup> Rend. Accad. d. Lincei. 19, I, 189 (1910).

		gemessen		berechnet		Anzahl der Messungen	Winkel an den Kanten
		$\xi_0$	$90-\eta$	$\xi_0$	$90-\eta$		
<i>c</i>	001	$5^\circ 42\frac{1}{2}$	$90^\circ$	$5^\circ 42\frac{1}{2}$	$90^\circ$	24	$c : q = 76^\circ 38$
<i>a</i>	100	$90^\circ 38$	$90^\circ 03$	$90^\circ 00$	$90^\circ$	10	$d : q = 53^\circ 40$
<i>e</i>	101	$74^\circ 17$	$90^\circ$	$73^\circ 43$	$90^\circ$	4	$c : q = 59^\circ 02$
<i>d</i>	$\bar{1}01$	$-72^\circ 46$	$90^\circ 02$	$-72^\circ 46$	$90^\circ$	20	$\pi : c = 60^\circ 28$
<i>q</i>	111	$73^\circ 36$	$38^\circ 05$	$73^\circ 43$	$38^\circ 05$	19	
<i>f</i>	$\bar{2}/_7 0$	$-37^\circ 54$	$90^\circ$	$-40^\circ 22$	$90^\circ$	1	
$\pi$	$\bar{2}/_7 1$	$-40^\circ 20$	$45^\circ 36$	$-40^\circ 22$	$45^\circ 16$	3	

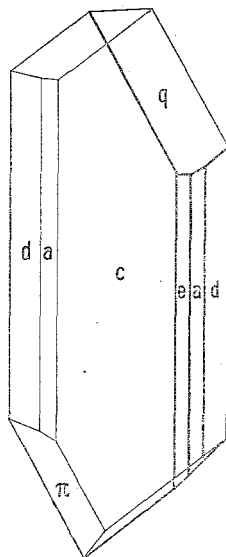


Fig. 1.

Die Fläche  $\pi$  war in einem Falle auf der einen Seite des Krystalles entwickelt, während an der anderen Seite die gewöhnliche Fläche  $q$  ausgebildet war (siehe Fig. 1); von den Orthodomen  $a$  und  $e$  fehlt oft die Gegenfläche. An den Krystallen, die Mügge und Artini gemessen hatten (erstere waren aus Baumwollsamensamen, letztere aus Nußöl dargestellt worden), scheint nicht  $q$  (111) sondern  $m$  (110) ausgebildet gewesen zu sein, wie sich aus dem von Artini angegebenen Winkel  $c : m = 85\frac{1}{2}^\circ$  ergibt; aus obigen Elementen berechnet sich ein Winkel von  $86^\circ 35\frac{3}{4}$ ; der Winkel  $m : b$ , den Artini angibt,  $37\frac{1}{4}^\circ$  ist aber fast innerhalb

der Fehlergrenzen gleich dem Winkel  $q : b$ , so daß anfangs eine andere Aufstellung zur Rechnung herangezogen wurde, erst die Berechnung des Winkels  $\beta = 97\frac{1}{2}^\circ$  aus obigem Winkel  $c : m$  nötigte zu dieser Wahl der Indices. Bemerkenswert ist es, daß  $m$  an den Krystallen aus Ulmenrinde nie beobachtet wurde, an den Krystallen aus Ahornrinde nur mit einer einzigen Fläche. Spaltbar sind die Krystalle vollkommen nach  $c$ , etwas weniger gut nach  $e$  und noch minder gut nach  $b$ , letztere aber durch den Querbruch senkrecht auf die Längsrichtung kenntlich. Da nach Angabe von Menozzi und Moreschi<sup>1</sup> die Substanz in Chloroformlösungen eine Zirkularpolarisation zeigt ( $\alpha_D^{14} = -33.76^\circ$ ), so ist schon mit Rücksicht auf obige Entwicklung der Fläche  $\pi$  die monoklin-sphenoidische Klasse anzunehmen.

#### Phytosterin aus Ahornrinde.

Die farblosen Blättchen ähneln ganz denen der Ulmenrinde, die optischen Eigenschaften sind ganz dieselben, auch die Distanz der optischen Achsen von der Blättchennormale ist innerhalb der Fehlergrenze dieselbe (Beobachtung mit Mikrometerokular und Bertrand'scher Linse). Es ist daher anzunehmen, daß die beiden Produkte identisch wären, doch zeigen sich Abweichungen in den Flächenpositionen, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Der bemerkenswerteste Unterschied ist der, daß der Winkel von zirka  $79^\circ$ , der bei den aus der Ulmenrinde dargestellten Krystallen auf der Seite des stumpfen Winkels  $\beta$ , bei diesen auf der Seite des spitzen Winkels liegt. Das würde unter Annahme einer gleichen Aufstellung auf die Fläche (301) deuten. Unter dieser Annahme wurden auch die Elemente berechnet. Die optische Untersuchung gab keinerlei Anhaltspunkte zur Annahme einer Zwillingbildung nach  $c$ , das Interferenzbild war an allen Stellen des Krystalles ungestört und in gleicher Lage wie bei den Krystallen aus Ulmus. Die Flächen der Orthodomenzone sind übrigens meist nicht vollständig entwickelt, die in Rede stehende Fläche ist aber die häufigste und meist (von  $c$  abgesehen) am breitesten entwickelte.

$$a : b : c = 1.34194 : 1 : 4.75155 \quad \beta = 95^\circ 46' 40''.$$

Die Spaltbarkeit ist dieselbe.

		gemessen		berechnet		Anzahl der Messungen	Winkel an den Kanten
		$\xi_0$	$90-\eta$	$\xi_0$	$90-\eta$		
$c$	001	$5^\circ 46' 40''$	$90^\circ$	$5^\circ 46' 40''$	$90^\circ$	16	$c : q = 77^\circ 28'$
$a$	100	$90^\circ 38'$	$89^\circ 35'$	$90^\circ$	$90^\circ$	4	$q : a = 52^\circ 58'$
$e$	101	$75^\circ 13'$	$90^\circ 16'$	$75^\circ 19'$	$90^\circ$	5	$q : f = 52^\circ 08'$
$f$	301	$84^\circ 55'$	$90^\circ$	$84^\circ 47'$	$90^\circ$	10	
$q$	111	$75^\circ 21'$	$38^\circ 29,8'$	$75^\circ 19'$	$38^\circ 29,5'$	14	
$m$	110	$88^\circ 19'$	$35^\circ 16'$	$90^\circ$	$36^\circ 11'$	1	

<sup>1</sup> Rendic. Accad. d. Lincei. 19, I, 188 (1910).

Die Zeichnung Fig. 2 gibt die Form eines nach *b* abgebrochenen Krystallendēs wieder. Es wurden nur solche Krystallenden gemessen, an denen 101 dem Uhrzeigersinn entgegen von *c* gelegen waren.\*

Zu diesen Ausführungen des Herrn Dr. Hlawatsch wäre zu bemerken, daß nach den Angaben von Windaus und Hauth<sup>1</sup> sowie von Beschke<sup>2</sup> das Hesse'sche Phytosterin kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein Gemisch von überwiegendem Sitosterin mit etwas Stigmasterin darstellt und daß L. Schmidt<sup>3</sup> in unserem Präparat aus Ulmenrinde tatsächlich das Vorhandensein von Stigmasterin nachweisen konnte. Es handelt sich also in den beiden obigen Fällen (und wahrscheinlich auch bei denen der anderen Autoren) um Mischkrystalle, wodurch sich wohl die beobachteten Abweichungen erklären.

Aus der oben erwähnten Seifenlösung konnten gewonnen werden: Palmitinsäure (Fp. 62°, Neutralisationswert 216·2), Stearinsäure (Fp. 68 bis 69°, Neutralisationswert 196·6) und eine

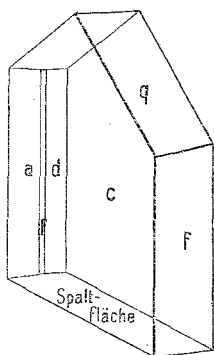


Fig. 2.

Säure mit dem Fp. 73° (wahrscheinlich Arachinsäure); in dem sauren Filtrat der Fettsäureabscheidung fanden sich kleine Mengen Glyzerin und Phosphorsäure (Lecithin).

2. Der Ätherauszug lieferte nach der Verseifung einerseits nicht weiter untersuchte Harzsäuren, andererseits Cerylalkohol und einen höher schmelzenden Stoff vom Typus der Harzalkohole. Die Trennung der beiden Körper erfolgte durch eine Fraktionierung mittels Petroläthers, worin der Cerylalkohol in der Kälte sehr schwer löslich ist. Der Harzalkohol ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Nach Möglichkeit gereinigt, bildet er büschelig gehäufte Nadeln vom Fp. 175 bis 176°. Die Cholestolreaktion ist nicht ausgesprochen (braunrot), auch die Hesse-Salkowski'sche Reaktion nicht deutlich.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 40, 3862 (1907).

<sup>2</sup> Berl. Ber. 47, 1853 (1914).

<sup>3</sup> Berl. Ber. 59, 1407 (1926).

## Analyse:

3·705 mg Substanz gaben 3·83 mg H<sub>2</sub>O und 10·78 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·54%,  
C = 79·37%.

Molekulargewicht nach Rast: 0·37 mg Substanz, 2·620 mg Kampfer, Depression 12°, M = 472.

0·319 mg Substanz, 2·886 mg Kampfer, Depression 9·5°, M = 465.

Diese Werte würden etwa auf die Formel C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> (H = 11·19%, C = 79·01%, M = 486) hinweisen, doch müssen, da nur eine sehr geringe Substanzmenge zur Verfügung stand, die analytischen Daten ausdrücklich nur als vorläufige bezeichnet werden. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester) leicht löslich.

Es sei noch bemerkt, daß der von Hermann<sup>1</sup> in der Feldahornrinde gefundene, vermeintliche Oktodekylalkohol hier nicht angetroffen wurde und daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, es habe sich dort bloß um einen nicht völlig reinen Cerylalkohol gehandelt. Auf diesen Punkt wird übrigens noch weiter unten zurückzukommen sein (siehe Weißdorn).

3. Die Rinde ist reich an Phlobaphenen, die, in bekannter Weise gereinigt, ein licht rotbraunes Pulver darstellen. In der Kalischmelze wird Brenzkatechin abgespalten, das durch den Fp. 103 bis 104° und sämtliche qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

4. Der wasserlösliche Anteil des Alkoholauszuges enthält Gerbstoffe, die eine braune, glasige Masse bilden.

## Reaktionen:

Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später Fällung; Bleizucker: grüngelbe Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ammonmolybdat: braune Niederschläge; Ätzbaryt, Bromwasser: gelbe Fällungen; Kochsalzgelatine: graubrauner Niederschlag.

Außerdem fand sich hier noch Invertzucker.

## Nachweis:

α Naphtholreaktion, Reduktion der Fehling'schen Lösung, Darstellung des Glukosephenylosazons (Fp. 204°) und Feststellung der optischen Linksdrehung.

5. In einem direkt aus der Rinde hergestellten Heißwasserextrakt konnten Polysaccharide und Mineralstoffe, hingegen nicht die in der Feldahornrinde konstatierten Stoffe: Saccharose und Allantoin, nachgewiesen werden. Allerdings lag im gegenwärtigen Falle eine ältere Rinde vor.

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

## Quantitative Bestimmungen.

1. 15·0184 g Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·3158 g, an Äther 0·1412 g, an Alkohol 1·7271 g lösliche Stoffe ab. 2. 16·0164 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Extrakte auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung gaben 0·3309 g Trockenrückstand und 0·0496 g Extraktasche; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 7·96 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·002552 g KOH); 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung ergaben nach dem Einengen 0·0332 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung sollten zur Bestimmung der reduzierenden Zucker dienen, doch ist deren Menge so gering, daß eine quantitative Ermittlung nicht möglich war. 3. 20·4176 g Trockensubstanz wurden im Kupferoxydblet mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm<sup>3</sup> gebracht, 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung ergaben 0·4208 g Abdampfrückstand, nach der offiziellen Methode entgerbt 0·3498 g Rückstand, somit 0·0710 g Gerbstoff. 4. 1·1657 g Trockensubstanz lieferten 0·1229 g Asche. 5. 2·4116 g Trockensubstanz ergaben 1·218 g Rohfaser. 6. 4·4202 g Trockensubstanz gaben 0·5656 g Furolophloroglucid = 0·5037 g Pentosane. 7. 1·5456 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·4 cm<sup>3</sup> n/2 Schwefelsäure, entsprechend 0·0308 g Stickstoff.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug . . . . .	2·10	Lösliche Polysaccharide . . . . .	0·69
Ätherauszug . . . . .	0·94	Gerbstoffe . . . . .	3·47
Alkoholauszug . . . . .	11·50	Rohfaser . . . . .	50·50
Sämtl. in Wasser lösliche Stoffe	20·66	Pentosane . . . . .	11·39
In Wasser lösliche Mineralstoffe	3·10	Gesamtasche . . . . .	10·54
Reduzierender Zucker . . . . .	Spur	Gesamtstickstoff . . . . .	1·99
Freie Säure (als KOH) . . . . .	1·23		

## 16. Weißdorn.

(*Crataegus Oxyacantha* L.)

Bearbeitet von Elisabeth Rosenblüh.

Die Rinde des zur Familie der Rosaceen gehörigen Weißdorns ist chemisch bisher nur wenig untersucht worden.<sup>1</sup> Das Material stammte aus der Umgebung von Purkersdorf bei Wien; es kamen etwa 10 kg der lufttrockenen Rinde zur Verarbeitung.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne Masse dar.

0·5692 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 1·6 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·00758 g KOH), daher Säurezahl 21·3. 1·0560 g benötigten zur Verseifung 5·19 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02039 g KOH), daher Verseifungszahl 100·2·0·3427 g verbrauchten 11·2 cm<sup>3</sup> Jodlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·01251 g Jod), daher Jodzahl 40·9.

Dieses Produkt wurde wie in den früheren Fällen durch alkoholische Lauge in seine unverseifbaren Bestandteile (A) und in

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 277, 809.

seine verseiften (*B*) zerlegt. Die ersteren reinigte man zunächst mittels Essigesters und trennte sie hierauf durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und Alkohol. Der in diesen Lösungsmitteln schwerer lösliche Stoff zeigte im ganzen die Eigenschaften des Cerylalkohols, konnte aber weder durch Krystallisation noch durch Acetylierung auf einen höheren Schmelzpunkt als  $75^{\circ}$  gebracht werden. Auch ergab seine Analyse etwas abweichende Werte.

## Analyse:

4·217 mg Substanz gaben 5·325 mg  $H_2O$  und 12·414 mg  $CO_2$ , daher  $H = 14·13\%$ ,  $C = 80·31\%$ .  
 4·079 mg Substanz gaben 5·201 mg  $H_2O$  und 11·997 mg  $CO_2$ , daher  $H = 14·27\%$ ,  $C = 80·24\%$ .

Aus Essigester und Trichloräthylen fällt der Körper in glänzenden Blättchen aus, während er sich aus Alkohol gallertig ausscheidet. Es ist nun allerdings wahrscheinlich, daß es sich nur um einen durch eine nicht abtrennbare Begleitsubstanz unreinigten Cerylalkohol handelt, andererseits ist es aber doch auffallend, daß man bereits einige Male (so beim Feldhorn und Hollunder) auf solche Produkte gestoßen ist, die sich vom Cerylalkohol durch einen um 5 bis  $6^{\circ}$  niedrigeren Schmelzpunkt und einen um etwa  $1\%$  niedrigeren Kohlenstoffgehalt unterscheiden, so daß es doch wohl möglich wäre, daß hier ein homologer Alkohol mit kleinerem Molekulargewicht vorliegt. Die Frage muß vorläufig offen bleiben.

Der in Essigester und Alkohol leichter lösliche Stoff zeigt die Eigentümlichkeit, daß er je nach den Versuchsbedingungen aus demselben Lösungsmittel bald in ungewöhnlich großen Krystallen, bald wieder in Form einer Gallerte ausfällt. Ziemlich sicher erhält man gut ausgebildete Nadeln, wenn man eine etwa einprozentige, heiß bereitete, alkoholische Lösung im Wasserbad ganz langsam auskühlen läßt; Anwesenheit von Säuren oder Basen beeinflußt die Krystallisation anscheinend nicht. Der Stoff schmilzt bei  $212^{\circ}$ , ist in Petroläther, Äther, Chloroform und Essigester leicht, in Alkohol und Trichloräthylen schwerer, in Methylalkohol und Aceton schwer löslich. Am schönsten krystallisiert er aus Essigester oder Alkohol (Büschel von langen Nadeln).

Herr Dr. C. Hlawatsch hat die aus Alkohol gewonnenen Krystalle untersucht und folgendes darüber mitgeteilt:

»Die mir übergebenen Krystalle bildeten dünne Nadeln, die schwache Doppelbrechung zeigen; in der Längsrichtung liegt  $\alpha$ , welches spitze Bisectrix ist; in der Längszone könnten nur zwei Flächen in ihrer gegenseitigen Lage annähernd bestimmt werden, sie bilden einen Winkel von ungefähr  $91^{\circ}$  miteinander, doch schwanken die Messungen im Bereiche von etwa  $2^{\circ}$ , um ähnliche Beträge weichen auch Fläche und Gegenfläche voneinander ab. Es ist daher nicht sicher entschieden, ob es sich um rhombische Krystalle (100) (110) oder um monokline



(100) (001) handelt; ein einziges Mal wurde eine zwischen den obigen liegende Fläche beobachtet, welche mit der einen der letzteren einen normalen Winkel von zirka  $35^\circ$  bildete. Senkrecht auf die eine derselben steht die optische Normale, auf die andere ungefähr senkrecht die stumpfe Bisectrix.

Aus den Messungen könnte man auf eine Zwillingbildung nach (100), respective (001) schließen, die optische Untersuchung läßt erkennen, daß von zwei nebeneinander liegenden Individuen mit paralleler Längsrichtung das eine die optische Normale, das andere die stumpfe Bisectrix zeigt, mithin wahrscheinlich eine Fläche, welche den Winkel zwischen beiden nahezu halbiert, Zwillingfläche sein dürfte. Spaltbar sind die Krystalle nach der Fläche, welche der Achsenebene parallel liegt.\*

Der Körper ist optisch aktiv.

0.2762 g Substanz in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform drehen im 2-dm-Rohr  $2^\circ$  Ventzke (= 0.6936 Kreisgrade) nach rechts, daher  $[\alpha] = +25.1^\circ$ .

Die Analyse des Stoffes ergab folgende Resultate:

3.499 mg Substanz gaben 3.766 mg H<sub>2</sub>O und 10.847 mg CO<sub>2</sub>, 3.453 mg lieferten 3.782 mg H<sub>2</sub>O und 10.737 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12.04, 12.260/10.  
C = 84.57, 84.830/10.

Molekulargewicht:

1.688 mg Substanz, 25.879 mg Kampfer, Depression  $6.5^\circ$ , daher M = 400.

1.558 mg Substanz, 23.246 mg Kampfer, Depression  $6^\circ$ , daher M = 446.

0.554 mg Substanz, 4.453 mg Kampfer, Depression  $11.5^\circ$ , daher M = 432.

3.031 mg Substanz, 37.470 mg Kampfer, Depression  $8^\circ$ , daher M = 404.

Im Mittel gefunden 420.

Diese Zahlen würden der Formel C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O sowie einigen naheliegenden Formeln (C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O) sich mehr oder weniger gut anschließen.

Das Acetylprodukt, durch achtstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Fp.  $216^\circ$ . Der Mischschmelzpunkt mit der Muttersubstanz lag bei  $175^\circ$ .

Analyse:

3.131 mg Substanz gaben 3.104 mg H<sub>2</sub>O und 9.452 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.090/10, C = 82.360/10.

Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O: H = 11.110/10, C = 82.050/10.

Das Benzoylprodukt, durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Substanz in der Wärme dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei  $260^\circ$ .

Analyse:

2.303 mg Substanz lieferten 2.129 mg H<sub>2</sub>O und 7.104 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10.350/10, C = 84.150/10.

Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O: H = 10.180/10, C = 83.770/10.

Der native Stoff addiert in Chloroformlösung Brom und bildet ein in gelblichen Nadeln krystallisierendes Bromprodukt vom Fp. 190°.

Oxydiert man die Substanz in Eisessiglösung in der Kochhitze mit gepulvertem Permanganat, so erhält man ein Gemisch von zwei Oxydationsprodukten; das in Alkohol schwerer lösliche ist pulverig, neutral und zeigt den Fp. 170°; das leichter lösliche krystallisiert in Nadelbüscheln, ist saurer Natur und schmilzt bei 238 bis 239°.

## Analyse:

2·256 mg Substanz gaben 2·018 mg H<sub>2</sub>O und 5·591 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10·010%,  
C = 67·610%.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme ebenfalls ein und liefert ein in Lauge lösliches Oxydationsprodukt, das aber wegen seiner nichtkrystallinischen Beschaffenheit nicht weiter untersucht wurde.

Endlich wäre noch zu erwähnen, daß der native Stoff eine starke Cholestolreaktion (Rotfärbung) zeigt, während die Reaktionen nach Hesse-Salkowski, Moleschott und Mach nur schwach sind. Er hat eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von Schulze und Likiernik<sup>1</sup> in der Lupine entdeckten und später mehrfach in anderen Pflanzen gefundenen Lupeol, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Lupeol:	Obiger Körper:
Schmelzpunkt .....	215°	212°
Drehungsvermögen .....	+27°	+25°
Schmelzpunkt des Acetylproduktes.	218°	216°
Schmelzpunkt des Benzoylproduktes	267°	260°
Schmelzpunkt des Oxydations- produktes .....	170°	170°
Cholestolreaktion .....	violettrot	rot
Doppelbindung .....	vorhanden	vorhanden
Wahrscheinliche Formel.....	C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O oder C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O

Es kann somit als ziemlich sicher angenommen werden, daß die beiden Stoffe identisch sind.

Die oben erwähnte Seifenlösung (B) zerlegte man mit verdünnter Salzsäure, behandelte die ausgeschiedene Masse mit Petroläther, um die Fettsäuren von anderen Substanzen (Harzsäuren usw.) zu trennen, und verdampfte sodann den Petroläther. Da der Rückstand nur wenig flüssige Fettsäuren enthielt, wurde er auf Tonplatten gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die nun

<sup>1</sup> Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. II, 4. Teil, p. 156 (1924).

folgende Fraktionierung der Magnesiumseifen lieferte als Hauptprodukte: Stearinsäure, die schließlich in glänzenden Blättchen vom Fp.  $68^{\circ}$  erhalten wurde, und Palmitinsäure, die bei  $62^{\circ}$  schmolz.

Analyse der Stearinsäure:

2.942 mg Substanz gaben 3.361 mg  $H_2O$  und 8.175 mg  $CO_2$ , daher  $H = 12.78\%$ ,  
 $C = 75.81\%$ .

19.3 mg Substanz benötigten zur Neutralisation 0.705 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 5.230 mg KOH), Neutralisationswert 191.

Berechnet für  $C_{18}H_{36}O_2$ :  $H = 12.66\%$ ,  $C = 76.05\%$ , Neutralisationswert 197.

Analyse der Palmitinsäure:

4.143 mg Substanz lieferten 4.563 mg  $H_2O$  und 11.372 mg  $CO_2$ , somit  $H = 12.33\%$ ,  
 $C = 74.81\%$ .

19.7 mg Substanz benötigten zur Neutralisation 0.78 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 5.230 mg KOH), Neutralisationswert 207.

Berechnet für  $C_{16}H_{32}O_2$ :  $H = 12.5\%$ ,  $C = 75.0\%$ , Neutralisationswert 218.

Außerdem dürfte noch Myristinsäure in kleiner Menge vorhanden sein, doch gelang ihre völlige Reinigung nicht.

2. Der Ätherauszug wurde ebenfalls verseift; bei der Ausschüttelung des Reaktionsproduktes mit Äther ergaben sich drei Schichten: eine Ätherlösung (C), eine ziemlich voluminöse Ausscheidung (D) und darunter eine wässrige Seifenschicht (E).

Das in (C) enthaltene Substanzgemisch wurde zunächst mit Petroläther ausgekocht; der letztere nimmt nur relativ wenig auf, was in Lösung geht, ist hauptsächlich Cerylalkohol, der hier ohne Schwierigkeit nach wenigen Krystallisationen auf den richtigen Fp.  $79$  bis  $80^{\circ}$  gebracht werden konnte (Lösungsmittel: Petroläther und Essigester).

Analyse:

3.141 mg Substanz gaben 4.025 mg  $H_2O$  und 9.339 mg  $CO_2$ , daher  $H = 14.34\%$ ,  
 $C = 81.11\%$ .

1.491 mg Substanz gaben 1.885 mg  $H_2O$  und 4.439 mg  $CO_2$ , daher  $H = 14.15\%$ ,  
 $C = 81.22\%$ .

Berechnet für  $C_{26}H_{54}O$ :  $H = 14.23\%$ ,  $C = 81.70\%$ .

Auch das Acetylprodukt zeigte den richtigen Fp.  $65$  bis  $66^{\circ}$ .

Der in Petroläther ungelöst gebliebene Anteil von (C) bot der Aufarbeitung erhebliche Schwierigkeiten. Nur mittels zahlreicher Krystallisationen aus Alkohol oder Petroläther-Alkoholgemisch gelang es endlich, einen Stoff vom konstanten Fp.  $250^{\circ}$  herauszuarbeiten. Dieser Körper krystallisiert in feinen Nadeln aus den obigen Lösungsmitteln, weniger schön aus Aceton und Essigester; er ist auch löslich in Chloroform und Methylalkohol. Die Cholestol-

reaktion ist schwach (Rosafärbung), auch die anderen Sterinreaktionen sind wenig ausgesprochen.

Der Körper ist optisch aktiv.

0.0533 g Substanz, in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 0.7° Ventzke nach links, daher  $[\alpha] = -45^\circ$ . Der Wert ist natürlich nur ein beiläufiger, da die Konzentration zu gering war.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

2.242 mg Substanz gaben 2.298 mg H<sub>2</sub>O und 6.447 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.470%, C = 78.450%.

Molekulargewicht nach Barger-Rast: Lösung von 2.083 mg Substanz in 234.28 mg Chloroform osmotisch schwächer als 0.0145— und stärker als 0.0125 molare Azobenzol-Vergleichslösung; daher: 711 > M > 613.

Berechnet für C<sub>43</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>: H = 11.310%, C = 78.890%, M = 654.

Das Acetylprodukt bildet schöne, glashelle Nadeln vom Fp. 216°.

Analyse:

3.244 mg Substanz gaben 3.030 mg H<sub>2</sub>O und 9.220 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10.450%, C = 77.540%.

Berechnet für C<sub>43</sub>H<sub>73</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O: H = 10.920%, C = 77.580%.

Das Bromadditionsprodukt, aus Alkohol kristallisiert, bildet kleine gelbliche Nadeln vom Fp. 124 bis 125°.

Natrium wirkt auf den Körper in alkoholischer Lösung nicht ein.

Dieser Körper ist zweifellos identisch mit dem sogenannten Alniresinol aus der Schwarz- und Grünerlenrinde, vielleicht auch mit dem analogen Stoff aus der Platanenrinde. Dies wird begründet durch die Übereinstimmung in den Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnissen, durch die Gleichheit der Schmelzpunkte und die Unveränderlichkeit der Mischschmelzpunkte sowohl der Stammkörper wie auch der Acetylprodukte und endlich durch die Ähnlichkeit der Zusammensetzung.

In den zahlreichen Mutterlaugen, die sich bei der Isolierung des obigen Körpers ergaben, fanden sich kleine kugelige Krystallaggregate, die gesammelt und gemeinsam aus Aceton, Alkohol und Essigester umkrystallisiert wurden. Diese Substanz ist auch in Äther, Eisessig und, wenn auch schwer, in Petroläther löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 170°.

Analyse:

4.039 mg Substanz gaben 4.209 mg H<sub>2</sub>O und 11.930 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11.660%, C = 80.580%.

3.896 mg Substanz lieferten 4.101 mg H<sub>2</sub>O und 11.495 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11.700%, C = 80.490%.

Diese Werte würden etwa der Formel C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> entsprechen, für die sich H = 11.340%, C = 80.410% berechnen.

Die Cholestolreaktion liefert eine rosenrote Färbung, die anderen Sterinreaktionen sind auch nicht intensiv. Für eine genauere Charakterisierung reichten die vorhandenen Substanzmengen nicht aus.

Der obenerwähnte Niederschlag (*D*) wurde abfiltriert, gut mit warmem Wasser gewaschen und, da er sich als eine Kaliumverbindung erwies, aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert. Die nunmehr in freier Form vorliegende Säure war in Äther löslich und wurde zum Zwecke der Reinigung durch Schütteln mit wässriger Kalilauge wieder in das in den meisten Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Alkohol) unlösliche Kalisalz zurückverwandelt. Diese Prozedur wiederholte man und kochte schließlich den Körper anhaltend mit Petroläther aus, um Reste von Cerylalkohol zu beseitigen. Die Krystallisation gelingt nicht leicht. In Äther, Alkohol, Chloroform und Essigester ist er leicht, in Eisessig, Aceton und Benzol etwas schwerer löslich, doch fällt er aus allen diesen Lösungsmitteln meist als opalisierende Gallerte aus. Am leichtesten gelingt die Krystallisation, wenn man eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung einige Zeit unter 0° aufbewahrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°.

#### Analyse:

4·225 mg Substanz gaben 4·036 mg H<sub>2</sub>O und 11·657 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10·69%,  
C = 75·27%.

Der Körper ist acetylierbar, das Acetylprodukt schmilzt bei 266°. Das Bromadditionsprodukt ist zersetzlich. Die Cholestolreaktion ist positiv (Rotfärbung). Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß der besprochene Stoff mit den analogen Körpern aus der Weißbuchen- und Lindendrinde<sup>1</sup> identisch ist.

Die früher erwähnte Seifenlösung (*E*) lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure ein Gemisch amorpher Harzsäuren, deren weitere Aufarbeitung untunlich erschien.

3. Phlobaphene sind in erheblicher Menge vorhanden.

4. Der wasserlösliche Anteil des Alkoholauszuges enthält Gerbstoffe vom Protokatechutypus, die mittels der Bleisalze isoliert wurden.

#### Reaktionen:

Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später eine dunkle Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Kalzium- und Bariumhydroxyd, Uranylacetat, Ammonmolybdat liefern braune Niederschläge; Bleiazetat, Bromwasser, Zinnchlorid geben gelbbraune Fällungen; Brucin und Kochsalzgelatine fällen graugelb, Formalin-Salzsäure gibt einen gelblichen Niederschlag.

Ferner wurde Invertzucker vorgefunden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 611 (1925).

## Nachweis:

Darstellung des Glukosazons (Fp. 203°); eine Lösung, die pro 100  $cm^3$  6·8899  $g$  Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 3·6° nach links; daher sind in 100  $cm^3$  2·0382  $g$  Glukose und 1·8075  $g$  Fruktose enthalten.

Organische Basen ließen sich nicht nachweisen.

5. In dem direkt aus der Rinde bereiteten Wasserauszug fanden sich Polysaccharide wie auch Salze der Oxalsäure und Weinsäure; die letzteren wurden mittels des Verfahrens von Fleischer isoliert.

## 17. Rote Roßkastanie.

(*Pavia rubra* Lam.)

(Bearbeitet von Minna Stein.)

Der Baum gehört zur Familie der Hippocastanaceen; die Rinde der nahverwandten, gewöhnlichen Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum*) ist vor langer Zeit von Rochleder<sup>1</sup> chemisch untersucht worden, über die Bestandteile der Rinde von *Pavia* liegen bisher keine Angaben vor. Das zur Untersuchung verwendete Material stammte von jüngeren Ästen; es wurde im Mai bei Neuwaldegg gesammelt, seine Menge betrug lufttrocken 8  $kg$ .

1. Der Petrolätherauszug, der eine halbfeste schwarzgrüne Masse bildete, wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile befreite man zunächst durch Umfällen aus Essigester von den gelben Begleitstoffen und fraktionierte sie zunächst aus Alkohol, wobei eine in diesem Lösungsmittel schwerer lösliche Partie (A) und eine leichter lösliche (B) erhalten wurden. Der Anteil (A) stellte ein ziemlich schwierig trennbares Gemisch zweier Körper dar; die Isolierung gelang schließlich auf Grund des Umstandes, daß der eine Bestandteil in Petroläther, Äther und Benzol (wie auch in Eisessig) merklich schwerer löslich war wie der andere. Den ersteren konnte man schließlich aus Benzol oder Essigester in glänzenden Krystallblättchen vom Fp. 74° erhalten. Der Stoff ist nicht azetylierbar und zeigt die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes.

## Analyse:

1·198  $mg$  Substanz gaben 1·530  $mg$   $H_2O$  und 3·774  $mg$   $CO_2$ , daher  $H = 14·290\%$ ,  
 $C = 85·940\%$ .

1·742  $mg$  Substanz gaben 2·230  $mg$   $H_2O$  und 5·496  $mg$   $CO_2$ , somit  $H = 14·330\%$ ,  
 $C = 86·070\%$ .

Ähnliche Kohlenwasserstoffe sind von Power und Jutin<sup>2</sup> aus Eriodictyon und von Power und Salvay<sup>3</sup> aus Micromeria isoliert worden.

<sup>1</sup> Wiener Akad. Ber. 10, 70 (1853).

<sup>2</sup> Chem. Zentralbl., 1907, II, 1, 916.

<sup>3</sup> Ebenda, 1908, I, 1, 1292.

Der in den obengenannten Lösungsmitteln etwas leichter lösliche Bestandteil konnte durch eine Fraktionierung aus Äther auf den Fp. 79 bis 80° gebracht werden; aus Alkohol fiel er gallertig aus, besser krystallisierte er aus Essigester oder Trichloräthylen. Eigenschaften und Analyse zeigten, daß Cerylalkohol vorlag.

## Analyse:

3·477 mg Substanz gaben 4·387 mg H<sub>2</sub>O und 10·441 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 14·230/0,  
C = 81·890/0.

Aus den früher erwähnten Anteilen (*B*) ließ sich durch einen umständlichen Fraktionierungsprozeß endlich ein Körper herausarbeiten, der aus Alkohol in Blättchen, aus Essigester in Nadeln krystallisierte, bei etwa 134° schmolz und sich mit dem Hesseschen Phytosterin als identisch erwies.

## Analyse:

4·388 mg Substanz gaben 4·648 mg H<sub>2</sub>O und 12·900 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·850/0,  
C = 80·200/0.

2·370 mg Substanz gaben 2·545 mg H<sub>2</sub>O und 6·960 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 12·020/0,  
C = 80·120/0.

Da das Hesse'sche Phytosterin nach Windaus und Hauth<sup>1</sup> ein Gemisch zweier Sterine ist, versuchte man im vorliegenden Falle die Trennung mit Hilfe des Windaus'schen Verfahrens, das auf der Darstellung der gebromten Acetylprodukte beruht, zu bewerkstelligen. Das zunächst hergestellte Acetylderivat des obigen Präparates schmolz bei 118°; bei der nun folgenden Bromierung trat keine Abscheidung des in Äther schwer löslichen Stigmasterinacetattetrabromides ein; Stigmasterin konnte also nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Das Reaktionsprodukt ließ sich durch Umlösen aus viel Äther, dem man eine kleine Menge Methylalkohol zusetzte, ohne Schwierigkeit reinigen; es bildete kleine Nadelchen, die bei 112° schmolzen.

## Analyse:

6·898 mg Substanz lieferten 4·379 mg AgBr; daher Br = 27·020/0.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>Br<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>: 27·300/0.

Somit lag bloß ein Dibromid vor. Demgemäß wurde auch nach der Beseitigung des Broms und nach der Verseifung wieder nur ein niedrigschmelzendes Sterin erhalten. Die aus Petroläther in wasserefreien Nadelchen krystallisierte Substanz schmolz bei 128°; für weitere Krystallisationen reichte das Material nicht aus.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 40, 3862 (1907).

## Analyse:

2·824 mg Substanz gaben 2·942 mg H<sub>2</sub>O und 8·748 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 11·560%,  
C = 84·510%.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O: H = 11·540%, C = 84·310%.

Daraus folgt, daß das native Produkt im vorliegenden Falle fast ausschließlich aus Sitosterin besteht.

Die bei der Verseifung des Petrolätherauszuges erhaltenen Fettsäuren trennte man in bekannter Weise in feste und flüssige. Die ersteren scheinen viel Myristinsäure zu enthalten, wenigstens wurde ein Produkt erhalten, das seinem Schmelzpunkt (53°) und seiner Zusammensetzung (H = 12·33%, C = 73·48%) nach mit dieser Säure übereinstimmte; doch wurde die Einheitlichkeit dieses Präparates nicht festgestellt. Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 88·7, bestanden somit fast ausschließlich aus Ölsäure.

2. Der Ätherauszug ergab keine anderen Bestandteile wie der Petrolätherextrakt.

3. Der Alkoholauszug wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit warmem Wasser aufgenommen und zur Klärung einige Zeit stehengelassen, wobei sich ein feinpulveriger Niederschlag von Phlobaphenen abschied. Das Filtrat fällte man zunächst mit neutralem Bleiacetat; die aus diesem Bleiniederschlag gewonnenen Gerbstoffe stellten nach dem Eindampfen und Trocknen im Vakuum eine gelbbraune glasige Masse dar, die bei der Kalischmelze Brenzkatechin lieferte.

## Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung, später Niederschlag; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Calcium- und Baryumhydroxyd, Natriumnitrit bei Salzsäurezusatz: braune Niederschläge; Brucin, Kochsalz-Gelatine: gelbliche Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Bleizucker: graugelbe Fällung.

Das Filtrat des mit Bleizucker erhaltenen Niederschlages wurde mit basischen Bleiacetat gefällt, der ziegelrote Niederschlag in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das blau fluoreszierende Filtrat im Vakuum eingedampft. Der gelbliche kristallinische Rückstand wurde aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz verlor bei 120 bis 130° ihr Kristallwasser und schmolz wasserfrei bei 202°.

## Analyse:

3·092 mg Substanz gaben 1·422 mg H<sub>2</sub>O und 5·562 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 5·150%,  
C = 49·070%.

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> + 11/2 H<sub>2</sub>O: H = 5·220%, C = 49·040%.

Die Reaktion von Sonnenschein war positiv: mit etwas Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak in Rot umschlägt. Die Substanz ist somit Äsculin.



Dies wurde durch die Hydrolyse bestätigt; beim Erhitzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure färbte sich die Lösung gelb und es schied sich eine krystallinische Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln ausfiel; diese schmolzen bei 272° (unter Zersetzung) und gaben mit Eisenchloridlösung eine Grünfärbung. Auch die Analyse zeigte, daß Äsculetin vorlag.

Analyse:

2·205 mg Substanz gaben 0·943 mg H<sub>2</sub>O und 4·465 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 4·78%, C = 55·24%.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O: H = 4·11%, C = 55·12%.

Das Filtrat von der Äsculetinabscheidung lieferte nach dem Ausäthern, nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bleikarbonat, nach der Behandlung mit Tierkohle und Einengen im Vakuum bei längerem Stehen Glukose in krystallisiertem Zustande.

4. Der kalt bereitete Wasserauszug der Rinde wurde auf kohlehydratspaltende Fermente (Diastase, Invertase, Glukosidase) geprüft, in allen Fällen mit völlig negativem Ergebnis.

Quantitative Bestimmungen:

1. 12·8632 g Trockensubstanz lieferten 0·5026 g in Petroläther, 0·3253 g in Äther und 2·374 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 11·0201 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 0·319 g Gesamtrückstand und 0·006 g Extraktasche; 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, auf ein Zehntel eingedampft, gaben nach Abzug der Asche 0·077 g Polysaccharide; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm<sup>3</sup> gebracht, 25 cm<sup>3</sup> des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0113 g Cu; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 6·6 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·005399 g KOH). 3. 2·006 g Trockensubstanz hinterließen 0·117 g Asche. 4. 1·9934 g Trockensubstanz lieferten 0·6025 g Rohfaser. 5. 1·2345 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cm<sup>3</sup> = 0·00570 g N).

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug .....	3·91	Reduzierender Zucker .....	2·67
Ätherauszug .....	2·53	Lösliche Mineralstoffe .....	0·54
Alkoholauszug .....	18·46	Gesamtasche .....	5·83
Wasserlösliche Stoffe .....	28·94	Gesamtstickstoff .....	1·96
Lösliche Polysaccharide .....	2·33	Rohfaser .....	30·22
Freie Säure (als KOH) .....	3·23		

18. Fichte.

(*Picea excelsa* Lk.)

Bearbeitet von Josef Richling.

Da bisher nur Rinden von Laubböhlzern untersucht worden waren, schien es wünschenswert, zum Vergleich auch die Rinde

einer Conifere chemisch zu untersuchen. Die Arbeit gestaltete sich wegen der reichlich vorhandenen und schwierig aufzuarbeitenden Harze wesentlich mühsamer wie bei den Laubholzzrinden. Während die technisch wichtigen Bestandteile der Fichtenrinde (Terpentinöl, Harz und Gerbstoffe) mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>1</sup> gewesen sind, liegen bezüglich der übrigen Bestandteile nur sehr dürftige Angaben vor. Als Untersuchungsmaterial diente teils gut gereinigte, lufttrockene Rinde aus dem Semmeringgebiete, teils ein von der Firma Josef Schuster in Klattau (Tschechoslowakei) uns freundlichst zur Verfügung gestellter konsistenter Benzinextrakt.

Bei der Hauptuntersuchung ging man von einem Alkohol-extrakt aus, der vom Lösungsmittel befreit und sodann mit heißem Wasser behandelt wurde, um die in Wasser löslichen Stoffe (*A*) von den darin unlöslichen (*B*) zu trennen. Der Anteil (*A*) enthielt hauptsächlich Gerbstoffe, die mit Rücksicht auf vorhandene Arbeiten<sup>2</sup> nicht weiter untersucht wurden, und Invertzucker, der durch die Darstellung des Glukosazons (Fp. 204°) nachgewiesen wurde.

Der Anteil (*B*) stellte eine braune, harzige, klebrige Masse dar, die man zunächst durch wiederholte Wasserdampfdestillation von den Terpenen nach Möglichkeit befreite. Sodann versuchte man mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel krystallinische Bestandteile zur Abscheidung zu bringen; schon der ursprüngliche Alkohol-extrakt hatte beim Abkühlen eine flockige Abscheidung (*a*) ergeben, ebenso gelang es durch Auflösen des Extraktes in Methylalkohol oder in Aceton und nachfolgende starke Abkühlung krystallinische Niederschläge (*b* und *c*) zu erhalten. Alle diese Niederschläge (*a*, *b* und *c*) vereinigte man zur weiteren Verarbeitung; zunächst waren sie voluminös, braun, von anhaftendem Harze klebrig und schlecht filtrierbar; durch oftmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Tierkohlezusatz gelang es, die harzigen Verunreinigungen zu beseitigen; bei fortschreitender Reinigung erwies sich ein Teil der Substanz als in Alkohol immer schwerer löslich (*M*) und wurde dadurch von den leichter löslichen Anteilen (*N*) getrennt. Die Partie (*M*) enthielt hauptsächlich einen Stoff, der in Alkohol auch in der Hitze nur schwer, in Petroläther und Äther fast unlöslich war und durch Auskochen mit den letzteren Lösungsmitteln gereinigt werden konnte; aus Methyl- und Äthylalkohol fiel er gallertig aus; durch Umfällen aus Eisessig konnte er schließlich weiß erhalten werden. Er schmolz bei 116°.

#### Analyse:

2·873 mg Substanz gaben 3·278 mg H<sub>2</sub>O und 8·092 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 12·77%,  
C = 76·82%.

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 18.

<sup>2</sup> Pässler, Chem. Zentralbl. 1917, I, 934.

Bezüglich der Einheitlichkeit und Konstitution dieses Stoffes läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen; doch scheint er esterartiger Natur zu sein.

Die Anteile (*N*) ließen sich durch vielfaches Umkrystallisieren aus Petroläther, Benzin- und Essigester-Methylalkohol reinigen. Sie bildeten ein weißes Pulver von der Schmelzlinie 65 bis 110°. Bei der Verseifung erhielt man als Hauptprodukt des verseiften Anteils Arachinsäure (siehe unten), während aus dem unverseifbaren Anteil durch einen langen krystallisationsprozeß (Petroläther, Holzgeist-Essigester, Trichloräthylen) Cerylalkohol in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Er bildete (aus Petroläther) glänzende Blättchen vom Fp. 79 bis 80°.

Analyse:

3·589 mg gaben 4·587 mg H<sub>2</sub>O und 10·760 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 14·31%,  
C = 81·76%.

Aus den Mutterlaugen des Cerylalkohols erhielt man eine Fraktion vom anscheinend unveränderlichen Fp. 70 bis 71°; es scheint, daß hier ein schwer trennbares Gemisch von Cerylalkohol mit einem niedriger schmelzenden Wachsalkohol vorliegt, wie solche auch schon in anderen Fällen<sup>1</sup> beobachtet worden sind. Auch ist zu berücksichtigen, daß Kaufmann und Friedebach<sup>2</sup> im Wachs der Fichtennadeln Cetylalkohol gefunden haben, der möglicherweise auch in der Rinde vorkommt.

Eine größere Quantität des früher erwähnten Anteiles (*B*) wurde direkt verseift; diese Prozedur nahm lange Zeit in Anspruch; die nach jeder Verseifung durch Äther ausschüttelbaren Anteile müssen neuerlich mit alkoholischer Lauge gekocht werden, bis endlich keine merkbare Seifenbildung mehr eintritt.

Die schließlich verbleibenden unverseifbaren Anteile, deren Menge beträchtlich war, bildeten eine amorphe, klebrige, harzige Masse, aus der durch Lösungsmittel kein individualisierbarer Stoff herauszuholen war. Die wässrige Seifenlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei ein starker Geruch nach Vanillin auftrat. Die ausgeschiedenen unlöslichen Säuren bildeten nach dem Waschen und Trocknen eine braune pulverige Masse. Diese zog man zur Gewinnung der Fettsäuren mit kaltem Petroläther aus. Das in reichlicher Menge erhaltene Fettsäuregemisch schmolz zunächst zwischen 54 und 69°. Durch Fraktionierung der freien Säuren aus Petroläther und hierauf der Magnesiumsalze aus Alkohol gelang es folgende Säuren in annähernd reinem Zustande zu isolieren:

<sup>1</sup> Bei *Sambucus nigra* und *Crataegus*.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 55, 1508 (1922).

Arachinsäure, aus dem in Petroläther schwerer löslichen Anteil gewonnen, bildet den Hauptbestandteil; fällt aus Alkohol in sternförmig gruppierten Kryställchen vom Fp.  $76^{\circ}$  aus.

## Analyse:

0·1046 g Substanz gaben 0·1189 g  $H_2O$  und 0·2932 g  $CO_2$ , somit  $H = 12\cdot720\%$ ,  
 $C = 76\cdot450\%$ .

4·402 mg Substanz gaben 5·092 mg  $H_2O$  und 12·443 mg  $CO_2$ , daher  $H = 12\cdot940\%$ ,  
 $C = 77\cdot110\%$ .

3·604 mg Substanz gaben 4·194 mg  $H_2O$  und 10·243 mg  $CO_2$ , daher  $H = 13\cdot020\%$ ,  
 $C = 77\cdot530\%$ .

Berechnet für  $C_{20}H_{40}O_2$ :  $H = 12\cdot910\%$ ,  $C = 76\cdot860\%$ .

Stearinsäure, glänzende Blättchen vom Fp.  $69^{\circ}$ .

## Analyse:

0·1712 g Substanz gaben 0·189 g  $H_2O$  und 0·4766 g  $CO_2$ , daher  $H = 12\cdot350\%$ ,  
 $C = 75\cdot920\%$ .

Berechnet für  $C_{18}H_{36}O_2$ :  $H = 12\cdot760\%$ ,  $C = 75\cdot980\%$ .

Palmitinsäure, glänzende Blättchen vom Fp.  $63^{\circ}$ .

## Analyse:

0·1431 g Substanz gaben 0·1566 g  $H_2O$  und 0·3920 g  $CO_2$ , daher  $H = 12\cdot250\%$ ,  
 $C = 74\cdot710\%$ .

Berechnet für  $C_{16}H_{32}O_2$ :  $H = 12\cdot580\%$ ,  $C = 74\cdot920\%$ .

Das obenerwähnte Säuregemisch besteht nach Entfernung der Fettsäuren mittels Petroläthers im wesentlichen nur aus Harnsäuren; mit Rücksicht auf die zahlreichen Arbeiten über die Säuren des Fichtenharzes wurde auf eine Trennung dieser Körper nicht eingegangen; es wurde nur konstatiert, daß, wenn man die rohen Harzsäuren in Essigester oder Benzol löst und vorsichtig Petroläther zusetzt, sich in kleiner Menge ein Stoff abscheidet, der nach dem Umfällen aus Benzin schließlich ein weißes Pulver vom Fp. 105 bis  $107^{\circ}$  bildet und möglicherweise einen bisher unbekanntem Bestandteil der Fichtenrinde darstellt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die in indifferenten Lösungsmitteln löslichen Stoffe der Fichtenrinde überwiegend aus Harzen und Terpenen bestehen; ihnen folgen der Menge nach Fettsäuren, als deren Hauptbestandteil Arachinsäure anzusehen ist, während Palmitinsäure und besonders Stearinsäure der Menge nach zurücktreten; diese Säuren können wohl nur zum geringen Teil

nativ als Wachsester vorliegen, da die relative Menge des Cerylalkohols nur sehr gering ist; ein Teil ist sicher in Glyceridform vorhanden, da Glycerin in nennenswerter Menge unter den Verseifungsprodukten gefunden wurde. Besonders auffallend ist der gänzliche Mangel an sterinartigen Stoffen; wenn auch massenhaft vorhandene Harzstoffe die Auffindung kleiner Mengen von Phytosterinen verhindern, so steht doch jedenfalls fest, daß die hochschmelzenden Sterine, die in den Laubholzrinden so oft in beträchtlicher Menge vorkommen und charakteristische Bestandteile darstellen, hier nicht zu finden sind.

Die Mikrobestimmungen sind von den Herren Dr. A. Friedrich, Ing. R. Milan, Dr. J. Pollak und Dr. R. Strebinger ausgeführt worden, wofür wir ihnen besten Dank sagen.

---