

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XIX. Zur Chemie der Rinden

VI. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen

von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

19. Purpurweide

(*Salix purpurea* L.)

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Zur Verarbeitung gelangten 6 kg lufttrockener Rinde, die bei Groß-Enzersdorf gesammelt worden waren. Bezüglich der chemischen Bestandteile liegen nur einige Angaben über den Gehalt an Salicin und Populin vor.¹

Das Material wurde wie in den früheren Fällen zunächst mit 95prozentigem Alkohol ausgekocht; aus diesen Lösungen schied sich beim Erkalten ein ziemlich reichlicher Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Grund seiner Löslichkeitsverhältnisse mit dem Petrolätherauszug vereinigt wurde.² Dieser bildet eine dunkle, halbflüssige Masse, die eine Verseifungszahl von 144·5 zeigte und über 30% unverseifbare Stoffe enthielt. Das Rohfett verseifte man mit alkoholischer Kalilauge und verarbeitete das Reaktionsprodukt in bekannter Weise. Die Fettsäuren zeigten die Jodzahl 54·5 und waren größtenteils fest. Die verfügbare Menge gestattete nicht die Gewinnung der analysenreinen Komponenten, doch ist es auf Grund der Beobachtungen wahrscheinlich, daß Öl-, Palmitin- und Stearinsäure vorhanden sind. Die unverseifbaren Anteile unterwarf man einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol. Die darin am schwersten löslichen Anteile zeigten einen niedrigen Schmelzpunkt; man entfärbte sie zunächst durch längeres Kochen mit Tierkohle in Trichloräthylenlösung, trennte durch Behandlung mit Eisessig darin leichter lösliche Anteile ab und krystallisierte schließlich öfters aus Petroläther um. Auf diese Weise erhielt man einen in glänzenden Blättchen krystallisierenden Stoff, der bei 63° schmolz und in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich war, sich nicht acetylieren ließ und kein Brom addierte. Die Analyse zeigte, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

¹ Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 128.

² Bezüglich des analytischen Ganges siehe Monatshefte der Chemie, 44, 247 (1923).

Analyse:

5·203 mg Substanz gaben 16·120 mg CO₂ und 6·935 mg H₂O, daher C = 84·53 %, H = 14·92 %.

Aus den Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffes sowie aus den in Alkohol etwas leichter löslichen Fraktionen des Stoffgemenges gewann man einen Körper, der bei 76—78° schmolz und Alkoholcharakter zeigte; wahrscheinlich handelt es sich um Cerylalkohol, doch konnte der Körper nicht analysenrein gewonnen werden. In den folgenden, in Alkohol leichter löslichen Fraktionen überwog das Hesse'sche Phytosterin. Es wurde aus Essigester in Nadeln krystallisiert erhalten, zeigte die bekannten Farbenreaktionen und lieferte ein in Blättchen krystallisierendes Acetylprodukt vom Fp. 119°. (Das Sterin selbst schmolz bei 134—135°).

Analyse:

4·626 mg Substanz gaben 13·795 mg CO₂ und 4·720 mg H₂O, daher C = 81·32 %, H = 11·33 %.

Berechnet für C₂₈H₄₆O₂: C = 81·09 %, H = 11·19 %.

Aus den letzten Mutterlaugen der fraktionierten Krystallisation fiel in sehr geringer Menge ein in fächerartig gruppierten Nadeln krystallisierender Stoff aus, der bei 240° schmolz und eine rosenrote Cholestolreaktion zeigte. Die Analyse mußte mit einer sehr kleinen Substanzmenge ausgeführt werden und kann daher nicht als sicher angesehen werden.

Analyse:

1·630 mg Substanz gaben 4·600 mg CO₂ und 1·72 mg H₂O, daher C = 76·96 %, H = 11·72 %.

Der Körper liefert ein in Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt.

2. Der Ätherauszug enthielt dieselben Stoffe wie der mit Petroläther gewonnene.

3. Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene vor, deren Menge etwa 5 % des Rindengewichtes betrug. Auch Gerbstoffe sind reichlich vorhanden. Sie liefern in der Kalischmelze Brenzkatechin.

Reaktionen:

Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, später Fällung; Kupferacetat, Bleizucker, Kochsalzgelatine, Kaliumbichromat, Zinnchlorid: braune Fällungen; Brucin: graue Fällung; Bromwasser: gelber Niederschlag.

Ferner ist im Alkoholauszug Invertzucker vorhanden.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 205°. 100 cm³ einer Lösung, die im 2 dm-Rohr 0·4° Ventzke nach links drehte, reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·2925 g Kupfer; daher in 100 cm³ 0·107 g Dextrose und 0·059 g Fruktose.

Salicin konnte in der Rinde nur in sehr geringer Menge erhalten sein; denn trotz seiner leichten Isolierbarkeit gelang es nicht, eine merkliche Quantität des Stoffes zu gewinnen.

4. Der Wasserauszug, dessen Menge etwa 8% des Rindengewichtes betrug, enthielt amorphe Kohlehydrate und Salze. Diese Stoffe wurden nicht weiter untersucht.

20. Robinie

(*Robinia Pseudacacia* L.)

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Die Rinde dieses Baumes ist schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen.¹ Trotzdem schien eine neuerliche Analyse, besonders mit Rücksicht auf etwa vorhandene Sterine, nicht überflüssig. Das Material im Gewichte von 14 kg stammte aus dem Votivpark in Wien.

Der Petrolätherextrakt stellte eine halb feste schwarzgrüne Masse dar (Säurezahl 135·4, Jodzahl 86·6, unverseifbare Anteile etwa 25%). Dieses Rohfett wurde zunächst verseift. Die Trennung der unverseifbaren Stoffe gestaltete sich in diesem Falle schwierig. Die in Essigester und Alkohol am schwersten löslichen Anteile lieferten nach oftmaligem Umfällen aus Trichloräthylen, Petroläther und Azeton ein Produkt, das bei 77—79° schmilzt und ein bei 65° schmelzendes Acetylprodukt liefert. Es ist kaum zu bezweifeln, daß es sich um Cerylalkohol handelt, obwohl die Analyse keine befriedigend übereinstimmenden Werte lieferte.

Analyse:

4·328 mg Substanz gaben 12·709 mg CO₂ und 5·550 mg H₂O, somit C = 80·11%, H = 14·25%, während sich für C₂₆H₅₄O: C = 81·67% und H = 14·13% berechnen.

Aus den in Alkohol etwas leichter löslichen Fraktionen ließen sich keine Stoffe isolieren, die mit Sicherheit als einheitlich betrachtet werden konnten. Schließlich schmolz die Substanz ziemlich konstant bei 69—70°; ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung entsprachen der eines Wachsalkohols.

Analyse:

3·708 mg Substanz lieferten 10·935 mg CO₂ und 4·769 mg H₂O, somit C = 80·45%, H = 14·39%.

Es ist nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß hier ein niedrigeres Homologes des Cerylalkohols vorliegt. Ein Kohlenwasserstoff konnte nicht isoliert werden.

In den in Alkohol am leichtesten löslichen Anteilen fand sich hauptsächlich das Hesse'sche Phytosterin. Das gut krystallisierte Präparat schmolz bei 135°, das Acetylprodukt bei 119°.

Da etwa 1 g Substanz zur Verfügung stand, wurde die Trennung der beiden Komponenten (Stigmasterin und Sitosterin) nach dem

¹ Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 349, 828.

Verfahren von Windaus und Hauth¹ vorgenommen. Bei der Bromierung der Acetylprodukte wurde nur eine sehr geringe Menge des Tetrabromacetylstigmasterins gewonnen, so daß dessen Weiterverarbeitung nicht möglich war; dagegen gelang es leicht, aus dem Dibromacetylsitosterin (Fp. 112°) zu dem reinen Acetylsitosterin (Fp. 127°) und dessen Muttersubstanz (Fp. 137°) zu kommen. Das ursprüngliche Gemisch enthielt mehr als 90% Sitosterin.

Die bei der Verseifung des Rohfettes erhaltenen Fettsäuren bestanden aus Ölsäure (identifiziert durch die Oxydation zu Dioxy-stearinsäure vom Fp. 135°), ferner Palmitin- und Stearinsäure, vielleicht auch noch aus einer niedriger schmelzenden Fettsäure (Myristinsäure?).

2. Der Ätherauszug ergab keine anderen Produkte wie der Petrolätherextrakt. Harzkörper waren nicht nachweisbar.

Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene vor, die in bekannter Weise gereinigt, ein lehmfarbiges Pulver bildeten. Weiters waren Gerbstoffe vorhanden, die in der Kalischmelze Brenzkatechin abspalteten.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid gab eine Grünfärbung, später eine dunkelgrüne Fällung; Kupferacetat: graugrüner Niederschlag; Kaliumbichromat, Zinnchlorid, Natriumnitrit-Salzsäure: braune Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Brucin, Kochsalzgelatine, Formalinsalzsäure, Bleiessig: blaß graugelbliche Fällungen.

Ferner fand sich Invertzucker vor, der durch die Darstellung des Phenylglukosazons nachgewiesen wurde. Ein nach dem Stas-Otto-Verfahren bereiteter weinsaurer Alkoholextrakt ergab starke Fällungen mit Alkaloidreagentien (Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure, Kieselwolframsäure); der weitere Verlauf der Untersuchung machte es wahrscheinlich, daß nicht zyklische Alkaloide, sondern Basen der Cholingruppe vorliegen. Glukoside waren nicht mit Sicherheit nachweisbar.

4. Der Wasserauszug ergab nur wenig pektinartige Kohlehydrate. Reichlicher sind Salze vorhanden. Hier sowie in dem mit verdünnter Salzsäure bereiteten Extrakt ließen sich Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure vorwiegend als Kalksalze nachweisen.

Quantitative Bestimmungen:

1. Die frische Rinde enthielt 47·5% Wasser. 2. 0·099 g Trockensubstanz gaben 0·2685 g in Petroläther, 0·1369 g in Äther und 1·032 g in 95prozentigem Alkohol lösliche Stoffe und 4·4032 g Rohfaser. 3. 1·757 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kje1dahl 3·7 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·00892 g N). 4. 1·1415 g Trockensubstanz gaben 0·0807 g Asche. 5. 20·3725 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 300 cm³ dieser Lösung gaben 0·044 g lösliche Polysaccharide; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·5 cm³ Lauge, 1 cm³ = 0·03882 g KOH; 200 cm³ lieferten 0·276 g Trockenrückstand, 100 cm³ gaben bei der Entgerbung nach der offiziellen Methode 0·102 g Rückstand, somit in 100 cm³ 0·036 g Gerbstoff; der reduzierende Zucker war in 100 cm³ nicht sicher bestimmbar.

¹ Berl. Ber., 40, 3682 (1907).

In 100 Teilen Trockensubstanz:

in Petroläther lösliche Stoffe	2·95	Gerbstoffe	1·75
in Äther lösliche Stoffe	1·50	lösliche Polysaccharide	0·72
in Alkohol lösliche Stoffe	11·35	Gesamtstickstoff	1·87
in Wasser lösliche Stoffe	6·77	Rohprotein	11·69
freie Säure (als KOH)	2·85	Rohfaser	48·38
reduzierender Zucker	Spur	Gesamtasche	7·07

21. Johannisbrothbaum

(*Ceratonia siliqua* L.)

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Über die Rinde existieren nur wenige ältere Angaben.¹ Das Material, teils aus Zweigrinde, teils aus borkenreicher Stammrinde bestehend, wog 4 kg und stammte aus dem Karmelgebirge bei Haifa (Palästina). Da die Ausbeute an löslichen Stoffen nur sehr gering war, konnte nur eine vorläufige Untersuchung vorgenommen werden.

In den verseifbaren Anteilen des Petrolätherauszuges ließen sich Palmitin- und Stearinsäure neben flüssigen Fettsäuren nachweisen. In den unverseifbaren Partien fand sich ein in Äther schwer lösliches Stoffgemisch mit der Schmelzlinie 68—72°, wahrscheinlich Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthaltend, ferner das Hesse'sche Phytosterin (Fp. 135°) und in den Mutterlaugen des letzteren ein in fächerförmig gruppierten Nadeln krystallisierender Stoff vom Fp. 260 bis 262°, der eine violette Cholestolreaktion gibt und ein gut krystallisierendes Acetylprodukt vom Fp. 164° liefert.

Analyse:

4·502 mg Substanz gaben 11·680 mg CO₂ und 4·310 mg H₂O, somit C = 70·78 0/10,
H = 10·77 0/10.

Da die Reinheit des obigen Körpers nicht sichergestellt ist, sind diese Zahlen nur als vorläufige zu betrachten.

Im Ätherauszug der Rinde waren amorphe Harzstoffe teils saurer, teils neutraler Natur nachweisbar.

Die Hauptbestandteile des Alkoholauszuges waren Phlobaphene und Gerbstoffe, woran die Rinde sehr reich ist.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, später Fällung; Kupferacetat: grünliche Fällung; Bleiacetat, Bromwasser: gelbe Niederschläge; Kochsalzgelatine, Brucin, Formaldehyd-Salzsäure: gelbliche Niederschläge; Kaliumbichromat, Natriumnitrit-Salzsäure braungelbe Fällungen.

Außerdem enthält der Alkoholauszug Invertzucker mit stark überwiegender Glukose.

Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 318.

22. Spindelbaum

(Euonymus europaea L.)

bearbeitet von Wilhelmine Romanofsky.

Die Rinde dieses Baumes ist chemisch nur wenig untersucht; von Wichtigkeit ist nur die Auffindung des Dulcits in der Kambialschicht (von Kubel¹ zuerst als Evonymit beschrieben, von Gilmer² als Dulcit erkannt, 1862). Hingegen ist die Rinde einer verwandten, amerikanischen Art (*Euonymus atropurpurea*) in neuerer Zeit eingehender chemisch studiert worden.³ Das Material war in der Umgebung von Oberhollabrunn (Niederösterreich) gesammelt worden und wog lufttrocken 5 kg.

Aus den heiß bereiteten alkoholischen Auszügen schied sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag (*A*) ab, den man abfiltrierte. Dieser Niederschlag war zum Teil in Wasser löslich (*a*), während ein anderer Teil (*b*) im heißen Wasser wachsig zusammenschmolz. Die Substanz *a* ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser und 50prozentigem Alkohol leicht reinigen und als Dulcit erkennen. Die Ausbeute ist nicht unerheblich (1—1·5 % der lufttrockenen Rinde). Der Schmelzpunkt lag bei 188°, die Oxydation mit Salpetersäure ergab Schleimsäure, die durch den Fp. 211° und die Analyse identifiziert wurde.

Analyse:

4·336 mg Substanz gaben 5·490 mg CO₂ und 2·000 mg H₂O, somit C = 34·53 % und H = 5·17 %.

Berechnet für C₈H₁₀O₃: C = 34·28 %, H = 4·80 %.

Weiters wurde der bisher noch nicht beschriebene Dulcithexacinnamoyl ester nach dem Verfahren von E. Fischer⁴ dargestellt.

0·48 g feinst pulverisierter, gebeutelter und bei 120° getrockneter Dulcit wurden mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 4 g frisch destilliertem Zimtsäurechlorid (9 Mol.), 3 g Chinolin und 15 cm³ Chloroform übergossen und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur so lange auf der Maschine geschüttelt, bis der größte Teil des Dulcits gelöst war, was mehrere Tage erforderte. Man filtrierte sodann ab, schüttelte die Chloroformlösung mit zehnpromentiger Schwefelsäure, dann wiederholt mit Wasser aus, versetzte sie hierauf mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung und goß die Mischung in 130 cm³ gekühlten Methylalkohol ein. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Das Produkt bildet ein krystallinisches Pulver vom Fp. 232—233°.

Analyse:

3·437 mg Substanz gaben 9·402 mg CO₂ und 1·667 mg H₂O, somit C = 74·61 % und H = 5·44 %.

Berechnet für C₆₀H₅₀O₁₂: C = 74·82 % und H = 5·24 %.

¹ Kubel, Journ. f. prakt. Chemie, 85, 372.

² Gilmer, Liebigs Annal., 123, 372.

³ Rogerson, Chem. Zentralbl., 1900, II, 1036.

⁴ Chem. Zentralbl., 1914, I, 346.

Verseifung:

0·4744 g Ester verbrauchten 7·12 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02383 g KOH), daher die Verseifungszahl 357·8; berechnet für Hexacinnamoyldulcit 349·7, für die Penta-Verbindung 337; es liegt also die Hexaverbindung vor.

Der oben erwähnte wachsartige Anteil (b) ließ sich durch Krystallisation nicht aufarbeiten und mußte daher verseift werden. Die unverseifbaren Anteile bestanden hauptsächlich aus Cerylalkohol.

Analyse:

4·620 mg Substanz gaben 13·75 mg CO₂ und 5·930 mg H₂O, somit C = 81·17 %
und H = 14·39 %.

3·396 mg Substanz lieferten 10·130 mg CO₂ und 4·370 mg H₂O, somit C = 81·35 %
und H = 14·42 %.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81·67 % und H = 14·13 %.

Der verseifbare Anteil lieferte nur so geringe Mengen von Säuren, daß die Hauptmenge des Cerylalkohols als ursprünglich in freiem Zustande vorhanden angenommen werden muß.

Das alkoholische Filtrat der eingangs erwähnten Ausscheidung A wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Das Rohfett verseifte man; aus den unverseifbaren Anteilen erhielt man eine in Essigester und Petroläther schwerer lösliche Partie, die bei etwa 63—65° schmolz und anscheinend einen Kohlenwasserstoff enthielt, der jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte; daneben fand sich in kleinerer Menge Cerylalkohol. Aus den in Essigester leichter löslichen Anteilen ließ sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Petroläther und Alkohol das Hesse'sche Phytosterin gewinnen. Es schmolz bei 134—136°, das Acetylprodukt bei 117—119°; das letztere wurde analysiert.

Analyse:

4·287 mg Substanz gaben 12·720 mg CO₂ und 4·50 mg H₂O, somit C = 80·92 %
und H = 11·76 %.

Berechnet für C₂₈H₄₆O₂: C = 81·09 % und H = 11·19 %.

Von einer Trennung des Produktes in seine beiden Komponenten wurde abgesehen. Die aus dem verseiften Anteil des Rohfettes gewonnenen Fettsäuren waren nur zum geringeren Teile flüssig; die festen Fettsäuren wurden in bekannter Weise gereinigt und getrennt, sie bestanden im wesentlichen aus Palmitin- und Stearinsäure.

Palmitinsäure:

Fp. 61°. 14·760 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation 2·571 cm³ n/45 Lauge, daher der Neutralisationswert 216·6; 13·840 mg Substanz verbrauchten 2·368 cm³ derselben Lauge, Neutralisationswert 212·7, berechnet 219.

Stearinsäure:

Fp. 68°. 12·690 mg Substanz verbrauchten 2·046 cm³ derselben Lauge, Neutralisationswert 200·5, berechnet 197.

Der Ätherauszug lieferte nichts Bemerkenswertes.

Im Alkoholauszug waren Phlobaphene enthalten, die ein hellbraunes Pulver bildeten; ferner Gerbstoffe,¹ die, mittels der Bleisalze abgetrennt, eine amorphe, braune Masse darstellten.

Reaktionen:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung, Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzkalk, Ätzbaryt, Uranylacetat: braune Niederschläge; Bleiacetat, Bromwasser, Zinnchlorid: gelbe Fällungen; Kochsalzgelatine graugelber Niederschlag.

In der Kalischmelze spalten die Gerbstoffe bei 170° einen krystallisierenden Körper ab, der aus der in Wasser gelösten und angesäuerten Schmelzmasse mit Äther ausgeschüttelt und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Er bildet feine, glänzende Nadelchen, die bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen. Mit Protokatechusäure ist er sicher nicht identisch, da er mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion liefert. Näheres konnte wegen Substanzmangels nicht ermittelt werden.

Analyse:

3·537 mg Substanz gaben 7·203 mg CO₂ und 1·530 mg H₂O, somit C = 55·54 % und H = 4·85 %.

3·705 mg Substanz gaben 7·54 mg CO₂ und 1·64 mg H₂O, daher C = 55·50 % und H = 4·96 %.

Endlich findet sich im Alkoholauszug noch Invertzucker, dessen Anwesenheit durch die Darstellung des Phenylosazons (Fp. 205°) nachgewiesen wurde. Der Wasserauszug der Rinde wurde nicht untersucht.

Ein Vergleich der vorliegenden Befunde bei *Euonymus europaea* mit den Ergebnissen einer Untersuchung der Rinde von *E. atropurpurea* durch H. Rogerson (l. c.) ergibt folgendes:

1. in beiden Rinden findet sich Dulcit,
2. die von Rogerson beobachtete β -Furankarbonsäure wurde nicht gefunden,
3. die von Rogerson als Euonysterol und Homoeuonysterol beschriebenen Sterine sind, nach den vorliegenden Angaben zu schließen, nichts anderes als verschieden reine Präparate des Hesse'schen Phytosterins, das auch in der europäischen Rinde gefunden wurde. Hingegen fehlen in der letzteren die von Rogerson angegebenen hochschmelzenden Sterine, die er als Atropurol und Euonymol bezeichnet;
4. Rogerson gibt für die amerikanische Rinde Öl-, Linol-, Palmitin- und Cerotinsäure an; in der europäischen Rinde wurden Palmitin- und Stearinsäure gefunden, hingegen nicht Cerotinsäure; dagegen dürften Öl- und Linsäure ebenfalls vorhanden sein,
5. das für *E. atropurpurea* angegebene Citrullol (Fp. 285—290°) wurde in *E. europaea* nicht beobachtet,

¹ Die Angabe von Dekker, daß *Euonymus europaea* keinen Gerbstoff enthalte, ist unrichtig (Die Gerbstoffe, 1913, S. 196).

6. hingegen ist der in der europäischen Rinde reichlich vorkommende Cerylalkohol für die amerikanische Rinde nicht angegeben.

Die beiden Rinden scheinen also größere chemische Unterschiede aufzuweisen als bei der nahen Verwandtschaft der beiden Arten von vornherein anzunehmen war.

23. Götterbaum

(*Ailanthus glandulosa* Desf.)

bearbeitet von Pauline Bomberg.

Die einschlägige Literatur ist geringfügig und meist älteren Datums.¹ Das Material stammte aus dem Augarten in Wien; zur Verarbeitung kamen 5 kg lufttrockener Rinde von jungen Stämmen und Ästen ohne Borke.

Das gemahlene Rohmaterial wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht; aus den so erhaltenen Lösungen schied sich beim Erkalten eine voluminöse braune Substanz (*A*) ab, die man abfiltrierte. Da die Bemühungen, diesen Körper zu reinigen, erfolglos blieben, griff man wieder zur Verseifung. Der unverseifbare Anteil war ein Gemisch mit der Schmelzlinie 64—74°, das in folgender Weise in seine Bestandteile zerlegt wurde: man löste in heißem Trichloräthylen auf, saugte den beim Abkühlen ausfallenden Niederschlag (*a*) ab, befreite die Mutterlauge vom Lösungsmittel und nahm mit heißem Alkohol auf, wobei ein Teil der Substanz in Form geschmolzener Tröpfchen ungelöst blieb (*b*). Die Partie *a* gab nach zweimaligem Umfällen aus Petroläther ein Produkt vom konstanten Fp. 79°, das sich als Cerylalkohol erwies.

Analyse:

3·946 mg Substanz gaben 11·739 mg CO₂ und 5·193 mg H₂O, somit C = 81·16 0/0,
H = 14·73 0/0.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81·67 0/0, H = 14·13 0/0.

Das Acetylprodukt schmolz bei 65°.

Analyse:

3·722 mg Substanz lieferten 10·837 mg CO₂ und 4·428 mg H₂O, daher C = 79·43 0/0,
H = 13·31 0/0.

Berechnet für C₂₃H₅₆O₂: C = 79·17 0/0, H = 13·30 0/0.

Aus der Partie *b* ließ sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther und Äther ein Körper vom Fp. 68° gewinnen, der mikroskopische Nadelchen bildet, optisch inaktiv und nicht acetylierbar ist und kein Brom addiert. Die Analyse zeigt, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

Analyse:

3·664 mg Substanz lieferten 11·480 mg CO₂ und 4·696 mg H₂O, somit C = 85·47 0/0,
H = 14·34 0/0.

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 407.

Aus dem verseifbaren Anteil des oben erwähnten Produktes *A* erhielt man ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, die durch Fraktionierung der Magnesiumsalze voneinander getrennt wurden.

Palmitinsäure:

Fp. 62°. 7·064 mg Substanz verbrauchten 1·259 cm³ n/45 Lauge, daher Neutralisationswert 222·2, berechnet 219·1.

Stearinsäure:

Fp. 69°. 2·325 mg Substanz verbrauchten 0·378 cm³ n/45 Lauge, daher Neutralisationswert 202·7, berechnet 197·6.

Das Produkt *A* ist somit ein Gemisch von Cerylpalmitat und -stearat mit einem Kohlenwasserstoff.

Das alkoholische Filtrat von *A* wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt. Die in Wasser unlöslichen Anteile (*B*) trocknete man im Vakuum bei Zimmertemperatur und extrahierte sie mit Petroläther. Das aus diesem Lösungsmittel erhaltene Rohfett, eine dunkle, salbenartige Masse bildend, zeigte eine Säurezahl von 64 und eine Verseifungszahl von 152, war also reich an unverseifbaren Anteilen. Es wurde verseift und lieferte hiebei an unverseifbaren Stoffen erstens einen Körper, der seinem ganzen Verhalten nach als Cerylalkohol anzusehen, aber trotz zahlreicher Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht auf den Fp. 79° zu bringen war, sondern konstant bei 75—76° schmolz und bei der Analyse etwas zu niedrige C-Werte ergab.

Analyse:

4·038 mg Substanz gaben 11·887 mg CO₂ und 5·20 mg H₂O, somit C = 80·31 0/0,
H = 14·41 0/0.

3·810 mg Substanz gaben 11·181 mg CO₂ und 4·884 mg H₂O, somit C = 80·06 0/0,
H = 14·34 0/0.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81·67 0/0, H = 14·13 0/0.

Es scheint, als ob der Cerylalkohol mit einem zweiten, niedriger molekularen und schwer abtrennbaren Alkohol verunreinigt wäre. Ähnliches ist auch schon in anderen Fällen beobachtet worden.¹ Eine Verunreinigung durch den oben erwähnten Kohlenwasserstoff kommt nicht in Frage, da durch diese eine Erhöhung des C-Gehaltes bedingt würde.

Der zweite, in Äther, Alkohol und Petroläther leichter lösliche Stoff des unverseifbaren Anteils erwies sich als das Hesse'sche Phytosterin, das durch den Fp. 135°, die bekannten Farbenreaktionen und die Analyse identifiziert wurde.

Analyse:

3·005 g Substanz lieferten 9·22 mg CO₂ und 3·27 mg H₂O, daher C = 83·67 0/0,
H = 12·09 0/0.

Berechnet für C₂₆H₄₄O: C = 83·85 0/0, H = 11·82 0/0.

¹ Siehe oben bei *Robinia*, ferner Monatshefte für Chemie, 47, 167 (1926).

Im verseifbaren Anteil des Rohfettes fanden sich Palmitin- und Stearinsäure, die in bekannter Weise getrennt und analysenrein erhalten werden konnten.

Palmitinsäure, Fp. 62°:

0·2652 mg Substanz gaben 0·7251 g CO₂ und 0·3059 g H₂O, somit C = 74·59 0/0, H = 12·91 0/0.

Berechnet für C₁₆H₃₂O₂: C = 74·93 0/0, H = 12·58 0/0.

Stearinsäure, Fp. 69—70°:

0·2511 g Substanz gaben 0·6987 g CO₂ und 0·2814 g H₂O, daher C = 75·91 0/0, H = 12·54 0/0.

Berechnet für C₁₈H₃₆O₂: C = 75·95 0/0, H = 12·64 0/0.

Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 87 und bestanden demzufolge fast ganz aus Ölsäure.

2. Der Ätherauszug ergab nichts Bemerkenswertes.

3. Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene, die in Form eines rotbraunen Pulvers erhalten wurden, ferner Gerbstoffe, die dem Protokatechutypus angehören. Sie wurden mittels der Bleisalze abgetrennt und bildeten eine rotbraune, hygroskopische Masse.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung; Kupferacetat: brauner Niederschlag; Brucin, Kochsalz-Gelatine: graugelbliche Fällungen; Kaliumbichromat, Kalkwasser: braune Niederschläge; Bleizucker, Bromwasser: gelbe Fällungen.

Weiters enthält der Alkoholauszug Invertzucker.

100 cm³ einer Lösung, die aus Fehling'scher Lösung 6·840 g metallisches Kupfer reduzierte, drehten im 2 dm-Rohr 1·5° Ventzke nach rechts. Daraus folgt nach bekannter Rechnung, daß in 100 cm³ 2·58 g Glukose und 1·19 g Fruktose enthalten sind.

Endlich ist noch im Alkoholauszug ein Bitterstoff vorhanden, der in ähnlicher Weise isoliert werde, wie sie D. Hooper¹ bei *Ailanthus excelsa* angewandt hatte.

Am besten verfährt man so, daß man die Rinde mit Wasser auskocht, den Extrakt mit Alkohol aufnimmt und den Rückstand der Alkohollösung neuerlich mit Wasser behandelt. Die wässerige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H₂S entbleit und der Bitterstoff mit Tannin gefällt. Der Niederschlag wird mit frisch bereitetem Bleihydroxyd verrieben und die Masse mit Alkohol ausgekocht. Man erhält nach dem Verdampfen des Alkohols den Bitterstoff als eine braunrote, gelatinöse Masse von sehr bitterem Geschmacke, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwerer löslich ist und mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung liefert. Die Fällbarkeit durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid und Kieselwolframsäure weist auf einen basischen Körper hin. Die geringe Menge des Stoffes ließ keine nähere Untersuchung zu.

4. Im Wasserauszug ließen sich bloß Polysaccharide und Salze der Oxalsäure neben anorganischen Salzen nachweisen.

¹ Pharmac. Journal, London, 1895, 245.

Quantitative Bestimmungen:

1. 14·225 *g* Trockensubstanz ergaben 0·6152 *g* in Petroläther, 0·200 *g* in Äther und 1·7332 *g* in Alkohol lösliche Stoffe, 2. 19·123 *g* Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft und die Aufzüge auf 1000 *cm*³ gebracht; 100 *cm*³ dieser Lösung lieferten 0·655 *g* Trockenrückstand und 0·0165 *g* Extraktasche; 100 *cm*³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 3·86 *cm*³ Lauge (1 *cm*³ = 0·0254 *g* KOH); 300 *cm*³ derselben Lösung gaben nach Abzug der Asche 0·0552 *g* Polysaccharide, 3. 1·7024 *g* Trockensubstanz hinterließen 0·1298 *g* Asche, 4. 2·980 *g* Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·06 *cm*³ $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, 5. 4·2407 *g* Trockensubstanz lieferten 1·4221 *g* Rohfaser nach der Wendermethode.

Somit in 100 Teilen:

in Petroläther lösliche Stoffe	4·33	freie Säure (als KOH)	5·12
in Äther lösliche Stoffe	1·41	lösliche Polysaccharide	0·96
in Alkohol lösliche Stoffe	12·18	Gesamtstickstoff	0·95
sämtl. in Wasser lösl. Stoffe	34·25	Rohfaser	33·53
Extraktasche	0·86	Gesamtasche	7·62