

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XX. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen

3. Mitteilung

Von

Eugen Huppert, Hans Swiatkowski und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Im Anschlusse an zwei frühere Arbeiten¹ über milchsaftführende Pflanzen, und zwar aus der Gruppe der Cichoriaceen (Ordnung der Kompositen), wird in der vorliegenden Mitteilung über die Untersuchungsergebnisse bei zwei Euphorbiaceen berichtet. Über die Chemie der artenreichen Gattung *Euphorbia* liegt eine ziemlich umfangreiche Literatur vor, auf die noch unten zurückzukommen sein wird.

1. *Euphorbia* *Cyparissias* L.

Es wurde die ganze (blühende) Pflanze ohne die Wurzel und außerdem der Milchsaft für sich untersucht. Die speziell auf diese Art bezügliche Literatur ist nicht umfangreich und älteren Datums.² Das Material stammte aus der Umgebung Wiens, es war im Mai gesammelt worden und wog lufttrocken 15 kg. Der Milchsaft, der hauptsächlich in den obersten Stengelteilen unterhalb der Blütenstände sich vorfindet, wurde auf gewogenem Filtrierpapier aufgefangen, wo er rasch eintrocknete. Seine Gesamtmenge betrug lufttrocken 60 g.

A. Untersuchung der ganzen Pflanze.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine dunkelgrüne, zähflüssige Masse dar. Das zur Gewichtskonstanz gebrachte Rohfett zeigte folgende Kennzahlen: Säurezahl 68·4, Verseifungszahl 139, Unverseifbares 41·6%. Zur Feststellung seiner Bestandteile unterwarf man es einer gründlichen Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, um die unverseifbaren Anteile (*A*) von den verseifbaren (*B*) zu trennen. Das Substanzgemisch *A*, zunächst eine braune, harzige Masse darstellend, wurde in folgender Weise aufgearbeitet: Man löste in siedendem Alkohol (unter Tierkohlezusatz), worauf sich beim Erkalten ein reichlicher, gelb gefärbter Niederschlag von gallertiger Beschaffenheit (*a*) abschied, den man von der Lösung (*b*) trennte; den Anteil (*a*) krystallisierte man einige Male (unter Tierkohlezusatz) aus Essigester um, bis die Substanz weiß erschien;

¹ Monatshefte, 46, 459 (1925) und 47, 681 (1926).

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 441.

zur weiteren Reinigung erwies es sich am günstigsten, in so viel warmem Essigester zu lösen, daß beim Erkalten keine Abscheidung erfolgte, und dann Alkohol bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen; der krystallinisch sich ausscheidende Körper wurde nochmals in gleicher Weise umgefällt und zuletzt aus Trichloracetylen umkrystallisiert, wobei man ihn in perlmutterglänzenden Blättchen vom konstanten Fp. 79—80° erhielt. Die Analyse zeigte, daß Cerylalkohol vorlag.

Analyse:

3·572 mg Substanz gaben 10·650 mg CO₂ und 4·453 mg H₂O, somit C = 81·34⁰/₁₀,
H = 13·95⁰/₁₀;

3·379 mg Substanz gaben 10·10 mg CO₂ und 4·252 mg H₂O, daher C = 81·55⁰/₁₀,
H = 14·08⁰/₁₀.

Da eine verhältnismäßig reichliche Substanzmenge vorlag, wurden noch zwei Derivate, nämlich das Ceryljodid und das Diceryl, dargestellt.

Das Ceryljodid¹ bereitete man, indem man den Cerylalkohol mit einem Viertel seines Gewichtes von rotem Phosphor verrieb, in die geschmolzene Masse die berechnete Menge Jod eintrug und das Gemisch durch 4 Stunden auf 115° erhitze. Das Reaktionsprodukt behandelte man wiederholt mit warmem Alkohol und Wasser und krystallisierte den unlöslichen Rückstand aus viel siedendem Alkohol und Äther um. Krystallblättchen vom Fp. 56—57°.

Analyse:

3·270 mg Substanz gaben 7·630 mg CO₂ und 3·215 mg H₂O, somit C = 63·65⁰/₁₀,
H = 11·00⁰/₁₀;

0·1417 g Substanz gaben 0·0673 g AgJ, somit J = 25·68⁰/₁₀.

Berechnet für C₂₆H₅₃J: C = 63·41⁰/₁₀, H = 10·77⁰/₁₀, J = 25·81⁰/₁₀.

Zur Darstellung des Diceryls² trug man in eben geschmolzenes Ceryljodid eine die berechnete Menge nur wenig überschreitende Quantität Kalium in Form dünner Blättchen ein, steigerte dann die Temperatur und hielt sie 1 Stunde auf 150°. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit heißem Alkohol, Wasser und Äther behandelt und der darin nahezu unlösliche Rückstand wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Krystallinisches Pulver vom Fp. 94°.

Analyse:

4·745 mg Substanz gaben 14·871 mg CO₂ und 6·301 mg H₂O, daher C = 85·50⁰/₁₀,
H = 14·86⁰/₁₀;

3·628 mg Substanz gaben 11·416 mg CO₂ und 4·843 mg H₂O, somit C = 85·85⁰/₁₀,
H = 14·94⁰/₁₀.

Berechnet für C₅₂H₁₀₆: C = 85·48⁰/₁₀, H = 14·52⁰/₁₀.

Molekulargewicht nach Rast:

0·195 mg Substanz, 2·051 mg Kampfer, Depression 5·5°, daher M = 691.

0·240 mg Substanz, 1·523 mg Kampfer, Depression 9·2°, daher M = 685.

Berechnet 730.

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Cerylalkohols einschließlich der oben erwähnten Lösung (b) gewann man noch

¹ Ryon, Proc. Irish Acad. 30, Sect. B 97.

² Chem. Zentralbl., 1921, III, 1405.

durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhebliche Mengen von Cerylalkohol. Schließlich ergab sich ein reichlicher harzartiger, brauner Rückstand, aus dem mit Benzin, Äther, Essigester, Chloroform und Eisessig nichts Krystallisierbares mehr herauszuholen war. Dagegen gelang es, dadurch eine krystallinische Substanz zu isolieren, daß man die Masse wiederholt mit kaltem Methylalkohol verrieb, wobei die Weichharze in Lösung gingen und den so erhaltenen Rückstand aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol abwechselnd umkrystallisierte, wobei schließlich eine in langen Nadeln krystallisierte Substanz gewonnen wurde, die augenscheinlich Euphorbon war (Näheres hierüber bei der Untersuchung des Milchsaftes).

Die oben erwähnte verseifbare Partie (*B*) wurde in bekannter Weise weiterverarbeitet; die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 90·1, bestanden also hauptsächlich aus Ölsäure; die festen Fettsäuren bildeten ein Gemisch von der Schmelzlinie 67—75° und dem Neutralisationswert 186·5; ihre Menge war für die Aufarbeitung zu gering.

2. Der Ätherauszug, eine braune harzige Masse bildend, ergab bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge einen unverseifbaren Teil, aus dem sich durch Lösen in Alkohol zunächst wieder Cerylalkohol isolieren ließ; aus den Mutterlaugen schied sich nach langem Stehen, am besten, wenn man die Substanz vorher in Essigester aufgenommen hatte, ein Körper in feinen Nadeln aus, die wiederholt aus Alkohol und Essigester umgelöst, bei 170° schmolzen. Die Liebermann'sche Reaktion ergab eine Rotfärbung.

Analyse:

2·064 mg Substanz gaben 6·340 mg CO₂ und 2·139 mg H₂O, somit C = 83·80%,
H = 11·60%.

Für eine weitere Untersuchung reichte die Substanz nicht hin, möglicherweise liegt Stigmasterin vor.

Aus den früher erwähnten amorphen, nicht verseifbaren Weichharzen des Petroläther- und Ätherauszuges ließen sich weder durch Acetylierung noch durch die Kalischmelze individualisierbare Abkömmlinge darstellen; konzentrierte Salpetersäure wirkt energisch ein, doch sind auch die dabei entstehenden Nitroprodukte amorph; Pikrinsäurebildung konnte nicht konstatiert werden.

3. Der Alkoholextrakt wurde zunächst mit warmem Wasser behandelt, um die Phlobaphene abzutrennen; die wässrige Lösung fällte man zur Entfernung der Gerbstoffe mit Bleizucker und Bleiessig.

Reaktionen der Gerbstoffe: Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später Fällung; Bleiacetat, Bromwasser, Ammonmolybdat-Salmiak: gelbe Niederschläge; Kupferacetat: grüne Fällung; Ätzbaryt, Kaliumbichromat, Brucin: braune Niederschläge.

Das Filtrat vom Gerbstoffniederschlag wurde entbleit und im Vakuum eingengt; dabei erfolgte die Abscheidung einer braunen

klebrigen Substanz (c), die man filtrierte; im Filtrate ließen sich Fruktose und Cholin nachweisen.

Eine Lösung, von der 100 cm^3 0·9394 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierten, drehte im 2-dm-Rohr 3·0° Ventzke nach links; somit in 100 cm^3 : Glukose 0·0028 g, Fruktose 0·5498 g; mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit dieser indirekten Bestimmung ist anzunehmen, daß Glukose überhaupt nicht vorhanden war. Chölin wurde mittels der Kaliumquecksilberjodidfällung und durch die Trimethylaminbildung nachgewiesen.

Die früher erwähnte Substanz (c) brachte man auf eine Tonplatte, wobei ein pulveriges, gelbes Produkt resultierte, das sich durch Umlösen aus 70prozentigem Alkohol leicht reinigen ließ. Es bildete scharfkantige, schiefwinkelige, anscheinend monokline Blättchen, die bei 240° unter Braunfärbung schmolzen. Der Körper soll vorläufig als Euphorbin bezeichnet werden: er ist aschenfrei, geruch- und geschmacklos, bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt sublimierbar; in Wasser leicht, auch in Eisessig und wässrigem Alkohol löslich, in anderen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.

Analyse:

4·00 mg Substanz gaben 7·885 mg CO_2 und 3·460 mg H_2O , somit C = 53·78%,
H = 9·62%;

4·064 mg Substanz gaben 8·025 mg CO_2 und 3·550 mg H_2O , somit C = 53·85%,
H = 9·77%;

3·369 mg Substanz gaben 0·312 cm^3 N (17°, 755 mm), daher N = 10·83%;

4·163 mg Substanz gaben 0·400 cm^3 N (19°, 749 mm), daher N = 11·07%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·645 mg Substanz, 4·376 mg Kampfer, Depression 49°, M = 120;

0·685 mg Substanz, 5·680 mg Kampfer, Depression 40·5°, M = 119.

Diese Werte lassen sich am ehesten mit der Formel $C_6H_{13}NO_2$ vereinbaren, welche C = 54·96%, H = 9·92%, N = 10·69%, M = 131 verlangt und nur im C-Gehalt erheblich (1%) abweicht.

Die Zusammensetzung schien auf eine Aminosäure hinzuweisen; doch stimmte damit das Verhalten nicht überein; die Substanz scheint zwar ein in langen dünnen Nadeln kristallisierendes, sehr leicht lösliches Chlorhydrat zu bilden, doch gibt sie kein Gold- oder Platindoppelsalz, ebensowenig ein Pikrat; auch Kupfer- und Bleiacetat, Quecksilberchlorid und -nitrat liefern keine faßbaren Verbindungen. Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte nicht oxydierend, Brom wird nicht addiert; die Substanz ist also wohl gesättigter Natur. Optische Aktivität ist nicht vorhanden oder doch sehr gering. Die Einwirkung von Essig- und Propionsäureanhydrid sowie von Benzoylchlorid lieferte amorphe, braune Produkte. Die Natur des Stoffes muß vorläufig unaufgeklärt bleiben.

4. Das mit Alkohol erschöpfte Pflanzenmaterial wurde schließlich noch mit heißem Wasser extrahiert; in diesem Auszug fanden sich Polysaccharide mit Pentosekomponenten und Salze organischer und anorganischer Säure. Weinsäure ließ sich nach

dem Fleischer'schen Verfahren¹ in Form von Weinstein analysenrein isolieren.

Analyse:

2·730 mg getrockneten Weinsteins ergaben 1·278 mg Kaliumsulfat, somit $K = 21·01\%$; berechnet $20·77\%$.

Apfelsäure konnte nur qualitativ (durch die Reaktion von Denigès²) nachgewiesen werden; weiters fanden sich Phosphate und Sulfate neben wenig Chloriden.

Quantitative Bestimmungen:³

1. 10·8678 g Trockensubstanz lieferten 0·5636 g in Petroläther, 0·1620 g in Äther und 0·9906 g in Alkohol lösliche Stoffe.

2. 16·8046 g wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0·5148 g Gesamtextrakt und 0·1114 g Extraktasche; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 0·94 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02545 g KOH); 350 cm³ derselben Lösung ergaben an Polysacchariden 0·2200 g (nach Abzug der Asche); 90 cm³ derselben Lösung wurden mit Bleiessiglösung auf 100 cm³ gebracht und in 30 cm³ des Filtrates das Reduktionsvermögen nach Allihn bestimmt, dabei ergab sich 0·0235 g Cu = 0·01275 g Dextrose; 100 cm³ derselben Lösung lieferten, nach der offiziellen Methode entgerbt, nach Vornahme der Korrekturen 0·4551 g Extrakt, somit 0·0597 g Gerbstoffe.

3. 1·8198 g Trockensubstanz ergaben 0·5520 g Rohfaser.

4. 1·0123 g Trockensubstanz hinterließen 0·1140 g Gesamtasche.

5. 1·1535 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 14·5 cm³ n/10 Schwefelsäure, 1·6314 g verbrauchten 19·9 cm³ derselben Säure.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe	5·18	}	Gerbstoffe	3·55
In Äther lösliche Stoffe	1·49		Lösliche Polysaccharide	3·74
In Alkohol lösliche Stoffe	9·12		Freie Säure (als KOH)	1·42
Wasserextrakt	30·64		Rohfaser	30·33
Extraktasche	6·63		Stickstoff	1·73
Reduzierender Zucker	2·81		Gesamtasche	11·26

B. Untersuchung des Milchsaftes.

Die relative Menge des Milchsaftes ist, wie schon Wiesner⁴ feststellte, recht gering. Der Milchsaft enthält 84% Wasser, reagiert sehr schwach sauer, färbt Guajacdlösung allmählich blau, gibt keine Reaktion mit Jodkaliumstärkekleister und dunkelt beim Eintrocknen an der Luft nicht nach.

1. Der Petrolätherauszug bildete eine zähe, gelbe Masse, die beim Auskochen mit Alkohol einen verhältnismäßig geringen unlöslichen Rückstand ergibt, der sich durch seine Knetbarkeit und die Löslichkeitsverhältnisse unzweifelhaft als Kautschuk erweist.

¹ Arch. d. Pharm., 205, 97 (1874).

² Jahresber. d. Pharm., 1900, 273.

³ Blühende Pflanze ohne Wurzel.

⁴ Monatshefte, 33, 461 (1912).

Die in Alkohol löslichen Anteile waren wieder amorph; da mit indifferenten Lösungsmitteln keine Krystallisation zu erzielen war, verseifte man mit 10prozentiger alkoholischer Lauge und trennte in bekannter Weise die unverseifbaren Anteile (*m*) von den verseifbaren (*n*).

Auch die Partie (*m*) war zunächst harzartig amorph; ein krystallinischer Bestandteil ließ sich nur dadurch gewinnen, daß man die Masse mit kaltem Methylalkohol verrieb und einige Zeit stehen ließ, wobei sich ein wenig gefärbter, filtrierbarer Niederschlag abschied, der gut mit Methylalkohol gewaschen wurde. Sobald die Hauptmenge der amorphen Harzkörper beseitigt ist, kann man den Stoff aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol umkrystallisieren; es empfiehlt sich, in ziemlich verdünnter Lösung zu arbeiten und langsam abkühlen zu lassen, da sich sonst die Substanz leicht amorph abscheidet; Petroläther und Aceton eignen sich weniger gut als Lösungsmittel, doch kann der Körper daraus krystallisiert erhalten werden, während Äther, Chloroform und Benzol zu leicht lösen. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei 106—107°. Die Substanz soll vorläufig als C-Euphorbon bezeichnet werden.

Analyse:

3·386 mg Substanz gaben 10·313 mg CO₂ und 3·644 mg H₂O, somit C = 83·09%,
H = 12·04%;

4·215 mg Substanz gaben 12·866 mg CO₂ und 4·584 mg H₂O, somit C = 83·27%,
H = 12·17%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·210 mg Substanz, 1·887 mg Kampfer, Depression 12·0°, daher M = 370;

0·242 mg Substanz, 2·240 mg Kampfer, Depression 11·2°, daher M = 385.

Die Substanz ist rechts drehend. Die Liebermann'sche Reaktion ergibt eine Rotbraunfärbung. Bei der Hesse-Salkowski'schen Reaktion bleibt die Chloroformschicht farblos, während sich die Schwefelsäure orange, später rot färbt. Die Reaktion nach Tschugajew gibt eine gelbe, später rote Färbung. Die Mach'sche Reaktion liefert einen roten Rückstand. Brom wird in Chloroformlösung addiert, das Bromprodukt kann aus siedendem Methylalkohol krystallisiert erhalten werden (Fp. 155° unter Zersetzung). Der Körper läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei mehrstündigem Kochen acetylieren. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in glänzenden Blättchen, die aber unter dem Mikroskop keine regelmäßige Begrenzung zeigen und bei 105° schmelzen.

Analyse:

3·153 mg Substanz lieferten 9·362 mg CO₂ und 3·241 mg H₂O, daher C = 81·00%,
H = 11·50%;

3·487 mg Substanz lieferten 10·397 mg CO₂ und 3·543 mg H₂O, daher C = 81·34%,
H = 11·37%.

Auch eine Benzoylverbindung ließ sich erhalten, indem man in Pyridinlösung in der Eiskälte mit Benzoylchlorid durch längere

Zeit einwirkte; beim Erwärmen tritt Verharzung ein. Das Benzoylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp. 117°.

Analyse:

3·024 mg Substanz gaben 9·191 mg CO₂ und 2·813 mg H₂O, daher C = 82·92%,
H = 10·46%.

Die sämtlichen analytischen Daten scheinen auf die Formel C₂₆H₄₆O hinzuweisen, während man dem Euphorbon aus dem Euphorbiumharz die Formel C₃₀H₄₈O zuschreibt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß das C-Euphorbon beim Umkrystallisieren aus Petroläther keine Schmelzpunkterniedrigung aufweist und daß es mit alkoholischer Digitoninlösung eine weiße, voluminöse Fällung liefert.

Die neben dem Euphorbon in der Lösung (*m*) befindlichen, relativ reichlich vorhandenen amorphen Harze erwiesen sich vorläufig einer näheren Untersuchung unzugänglich.

Die in der oben erwähnten verseiften Partie (*n*) enthaltenen Säuren konnten wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden.

2. Aus dem Alkoholauszug, der scharf und bitter schmeckte, konnte keine charakterisierbare Substanz erhalten werden; durch wiederholtes Lösen in Chloroform und fraktionierte Fällung mit Petroläther ließ sich wohl ein weißes, amorphes, scharf und bitter schmeckendes Produkt gewinnen, doch hinderte dessen Zeretzlichkeit bisher eine genauere Untersuchung.

3. Auch der Wasserauszug, dessen relative Menge übrigens nur gering ist, ergab keine sicher definierbaren Stoffe.

2. Euphorbia austriaca Kern.

Diese subalpine Art wurde deshalb zur Untersuchung gewählt, weil sie eine der stattlichsten einheimischen Euphorbiaceen ist und eine reichliche Ausbeute an Milchsaft erwarten ließ. Es wurde nur der Milchsaft als solcher untersucht. Das Material stammte vom Rötelstein bei Aussee.

Den Petrolätherauszug behandelte man so wie im ersten Falle zunächst mit siedendem Alkohol, wobei ein Rückstand blieb, der anscheinend aus Kautschuk neben amorphen Harzkörpern bestand. Der in Alkohol lösliche Teil stellte nach Beseitigung des Lösungsmittels eine zähe, gelbe amorphe Masse dar, die man verseifte; das Reaktionsprodukt nahm man mit Wasser auf und schüttelte mit Äther aus, der die unverseifbaren Anteile (*a*) aufnahm, während die Seifen (*b*) in der wässrigen Lösung blieben. Die zunächst amorphe Partie (*a*) wurde mit kaltem Methylalkohol verrieben; die Lösung schied nach Beseitigung unlöslicher, brauner Harzsubstanzen nach einigem Stehen einen krystallisierten Stoff ab, der durch Wiederholung der Prozedur und oftmaliges Umlösen aus heißem Methyl- und Äthylalkohol rein weiß und vom konstanten Fp. 88—89°

erhalten wurde. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet er sich gallertig ab, doch geht die amorphe Modifikation nach längerem Stehen freiwillig in die kristallinische über. Die im späteren Verlauf des Reinigungsverfahrens vorgenommenen zahlreichen Schmelzpunktbestimmungen ließen die Einheitlichkeit des Körpers als nicht zweifelhaft erscheinen. Er soll vorläufig als *A*-Euphorbon bezeichnet werden.

Analyse:

3·072 mg Substanz gaben 9·479 mg CO₂ und 3·20 mg H₂O, somit C = 84·15⁰/₁₀,
H = 11·67⁰/₁₀;

3·146 mg Substanz, die aus dem Acetylprodukt durch Rückverseifung gewonnen war, lieferten 9·738 mg CO₂ und 3·406 mg H₂O, daher C = 84·42⁰/₁₀,
H = 12·13⁰/₁₀.

Die Substanz ist in Petroläther, Benzin, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester sehr leicht löslich. Umlösen aus Petroläther ändert den Schmelzpunkt nicht (siehe unten), ebensowenig längeres Erhitzen im Vakuum auf 55° (Abwesenheit von Krystallalkohol). Die Liebermann'sche Reaktion ist braunrot; bei der Hesse-Salkowskischen Reaktion färbt sich das Chloroform gelblich, die Schwefelsäure orange, später rot; die Mach'sche Reaktion ergibt einen roten Rückstand. Brom wird in Chloroformlösung addiert; das Additionsprodukt ist amorph. Das *A*-Euphorbon ist leicht acetylierbar; das Acetylprodukt bildet fettglänzende Krystallblättchen vom Fp. 115 bis 116°.

Analyse:

3·036 mg Substanz gaben 9·113 mg CO₂ und 2·967 mg H₂O, somit C = 81·87⁰/₁₀,
H = 10·95⁰/₁₀.

Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde die Muttersubstanz mit unverändertem Schmelzpunkt zurückerhalten.

Mit Digitonin gibt das *A*-Euphorbon eine voluminöse, weiße Fällung.

Die neben dem Euphorbon in der Partie (*a*) enthaltenen Harze ließen sich durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid (das nicht acetylierend zu wirken scheint), und Umlösen aus Aceton schließlich in Form eines gelblichen Pulvers vom ungefähren Fp. 60° gewinnen, doch gelang es nicht, kristallinische Abkömmlinge darzustellen.

Die oben erwähnte Seifenlösung (*b*) schied beim Ansäuern einen braunen, klumpigen Niederschlag ab, während gleichzeitig ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat. Die Hauptmenge dieses Niederschlages sind amorphe Harzsäuren, die im Petroläther fast unlöslich sind und gegen Reagentien sich sehr widerstandsfähig erweisen; es gelang nicht, charakterisierbare Abbauprodukte zu erhalten.

2. Der alkoholische Auszug des Milchsaftees schied beim Einengen einen Niederschlag aus, der sich als Chlorkalium erwies;

im Übrigen enthielt er nur geringe Mengen brauner, amorpher, nicht näher definierbarer Substanzen; Zucker und Zuckeralkohole waren nicht nachweisbar.

3. Auch der Wasserauszug ergab wenig positive Resultate; er enthält keine Polysaccharide, namentlich keine makrochemisch nachweisbare Stärke, hingegen Chloride und Sulfate und organisch-saure Salze, deren Natur sich jedoch nicht mit Sicherheit ermitteln ließ.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, daß die Euphorbonfrage keineswegs einfacher Natur ist, wovon übrigens auch die bisherige Literatur genügend Zeugnis ablegt. Die meisten Angaben beziehen sich auf das Euphorbon aus dem Euphorbiumharz (*Euphorbia resinifera* und *canariensis*), das der Kürze halber als *R*-Euphorbon¹ bezeichnet werden soll und dessen Kenntnis bis ins 18. Jahrhundert zurückreicht. Die ältere Literatur² kann hier unberücksichtigt bleiben, erst die Arbeiten von Rose,³ Dragendorff und Alberti⁴ sowie von Flückiger,⁵ von dem der Name Euphorbon herrührt, kommen in Betracht. Dann folgen die Untersuchungen von Hesse,⁶ Henke,⁷ Orlow,⁸ Ottow,⁹ Tschirch und Paul,¹⁰ Emmerling,¹¹ Wiesner¹² und Klein und Pirschle.¹³

Aus diesen Arbeiten geht folgendes hervor: Was die quantitative Zusammensetzung anbelangt, so wurden von den älteren Analytikern (Rose, Flückiger, Hesse und Henke) schwankende und offenbar zu niedrige C-Werte gefunden ($C = 79.67-82.21\%$, $H = 10.96-12.22\%$), während die neueren Analysen (von Ottow, Tschirch und Emmerling) ziemlich übereinstimmen ($C = 84.07$ bis 84.63% , $H = 11.32-11.55\%$). Das Drehungsvermögen wird von Hesse, Henke, Ottow und Emmerling ziemlich übereinstimmend angegeben ($+15.88-18.8^\circ$), nur Tschirch bemerkt, daß das *R*-Euphorbon optisch inaktiv sei. Einige Autoren (Ottow und zuletzt Klein) beobachteten, daß der (unscharfe) Schmelzpunkt 116°

¹ Die Bezeichnungen der verschiedenen Euphorbonpräparate sind von den Anfangsbuchstaben der Artnamen hergenommen.

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 440 und Tschirch, Die Harze, 2. Aufl., 1906, I, 1032.

³ Annalen der Chemie, 13, 194 (1835) und 40, 309 (1841).

⁴ Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmazie, 1864, 103.

⁵ Vierteljahrschrift für praktische Pharmazie, 17, 32 (1868).

⁶ Annalen der Chemie, 192, 195 (1878).

⁷ Arch. d. Pharm., 224, 729 (1886).

⁸ Repert. Chem. Zeitg., 1899, Nr. 19, 174.

⁹ Arch. d. Pharm., 241, 223 (1903).

¹⁰ Ebenda, 243, 249 (1905).

¹¹ Berl. Ber., 41, 1373 (1908).

¹² Monatshefte, 33, 461 (1912).

¹³ Biochem. Zeitschr., 143, 457 (1923).

durch Umlösen der Substanz aus Petroläther auf 67—68° erniedrigt wird. Was die Acetylierbarkeit anlangt, so sind einige Autoren (Henke, Orlow, Paul-Tschirch) der Ansicht, daß der Stoff nicht acetylierbar sei, Hesse beobachtete Verharzung, Ottow eine Schmelzpunkterniedrigung. Bezüglich der Eigenschaften des Bromadditionsproduktes wird (von Henke, Orlow, Ottow, Emmerling, Klein und Pirschle) angegeben, daß es amorph sei, doch gehen die Angaben über die Schmelzpunkte (83—135°) und über die chemische Zusammensetzung so auseinander, daß kaum an ein einheitliches Produkt gedacht werden kann. Ein im wesentlichen nach dem Verfahren von Klein und Pirschle dargestelltes *R*-Euphorbon ergab uns folgende Resultate: Sinterung bei 108°, Schmelzpunkt einige Grade höher, beim Umlösen aus Petroläther Schmelzpunkterniedrigung auf 68°; Analysendaten übereinstimmend mit denen Ottow's und Emmerlings; Acetylprodukt vom ungefähren Fp. 85°; auffallend schlechtes Krystallisationsvermögen im Vergleich zu *C*-Euphorbon und *A*-Euphorbon.

Wenn man das alles zusammenfaßt, muß man den Eindruck gewinnen, daß die Darstellung eines sicher individualisierten und eindeutig charakterisierten *R*-Euphorbons sehr schwierig und bisher nicht gelungen ist. Außer den Schwierigkeiten, die amorphen Harzstoffe abzutrennen, müssen noch andere Komplikationen (Beimischung von Isomeren oder sehr ähnlichen Homologen, Racematbildungen usw.) vorliegen.

Was das oben beschriebene *C*-Euphorbon betrifft, so steht es, soweit man bis jetzt urteilen kann, dem *R*-Euphorbon sehr nahe, unterscheidet sich aber in mehreren Punkten doch so auffallend, daß an Identität nicht recht gedacht werden kann. Sicherer wird man erst sagen können, bis das *R*-Euphorbon zweifellos rein erhalten sein wird.

Hingegen kann mit Bestimmtheit angenommen werden, daß das von uns erhaltene *A*-Euphorbon vom *R*-Euphorbon verschieden ist.

Daß die Bezeichnung Euphorbon vorläufig nur ein Sammelname für eine Gruppe nahe verwandter Stoffe ist, dafür sprechen auch die Mitteilungen Leuchtenberger's¹ über das Pseudeuphorbon, die Rebuffat's² über das Candeuphorbon, die Cohen's³ über einen analogen Stoff aus dem sogenannten Rubber und die Wiesner's⁴ über ein Euphorbon aus *Euphorbia lactiflua*.

Bezüglich der von Klein und Pirschle (l. c.) in *Campanula pyramidalis* und mehreren anderen Campanulaceen aufgefundenen euphorbonartigen Stoffe müssen weitere chemische Untersuchungen abgewartet werden.

¹ Arch. d. Pharm., 245, 690 (1907).

² Gaz. chim. 32, II, 168 (1903).

³ Arch. d. Pharm., 245, 236 (1907).

⁴ Monatshefte, 33, 462 (1912).