

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXII. Zur Chemie der Rinden

(VII. Mitteilung)

Von

Norbert Fröschl, Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

24. Schwarzer Maulbeerbaum (*Morus nigra* L.).

Bearbeitet von Eugen Zikmunda.

Das Rindenmaterial war im Frühling in der Umgebung von Eisenstadt gesammelt worden. Es kam nur glatte Rinde von jungen Zweigen und Ästen zur Verwendung; die Menge betrug lufttrocken 5 kg.

1. Der Petrolätherauszug, der eine tiefgrüne salbenartige Masse bildete, wurde mit alkoholischer Lauge verseift, nach Entfernung des Alkohols mit Wasser aufgenommen und oftmals mit Äther ausgeschüttelt. Dabei ergaben sich drei Schichten: eine ätherische Lösung (A), eine wässrige Seifenlösung (B) und ein zwischen beiden schwebender Niederschlag (C).

Die Lösung (A) ergab nach dem Abdestillieren des Äthers einen rotgelben salbigen Rückstand, aus dem sich durch Umlösen aus Essigester und Alkohol unschwer eine farblose kristallinische Substanz gewinnen ließ. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol konnte man bald als schwerst löslichen Anteil das Hessesche Phytosterin herausarbeiten, das durch den Fp. 132°, die Sterinreaktionen und die Analyse als solches erkannt wurde.

Analyse: 6·121 mg Substanz gaben 6·323 mg H₂O und 17·897 mg CO₂, somit H = 11·56, C = 79·74%.

Aus den Mutterlaugen des Phytosterins wurde eine geringe Menge eines bei 78—79° schmelzenden Körpers isoliert, der sich reichlicher im Ätherauszug vorfand und sich als Cerylalkohol erwies.

Die Partie (C) bestand aus dem Natronsalz einer Fettsäure. Es wurde im heißen Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Fettsäure zeigte nach einigen Kristallisationen aus wasserhaltigem Alkohol den konstanten F. P. 54° und ist offenbar mit Myristinsäure identisch.

Analysen: 6·537 mg Substanz lieferten 6·962 mg H₂O und 17·598 mg CO₂, somit H = 11·92, C = 73·41%. Berechnet für C₁₄H₂₈O₂: H = 12·37, C = 73·61%.

Die Seifenlösung (B) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Ausscheidung mit Wasser gut gewaschen und getrocknet, worauf die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren in bekannter Weise erfolgte.

Die gesättigten Fettsäuren ließen sich durch Umfällen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz leicht reinigen; sie zeigten eine Schmelzlinie von 53—64° und einen Neutralisationswert 216. Die Trennung erfolgte durch die Fraktionierung der Magnesiumsalze. Aus der Kopffraktion ließ sich Stearinsäure vom F. P. 69° isolieren.

Analysen: 3·816 mg Substanz gaben 4·346 mg H₂O und 10·648 mg CO₂, daher H = 12·74, C = 76·09%. Berechnet für C₁₈H₃₆O₂: H = 12·77, C = 75·98%.

Aus den Endfraktionen konnte man Myristinsäure gewinnen. Palmitinsäure war nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Die ungesättigten Fettsäuren (Jodzahl 165) wurden der Oxydation nach H a z u r a unterworfen. Die erhaltenen Oxy Säuren gaben bei andauernder Extraktion mit Äther an diesen keine greifbaren Mengen ab, so daß die Abwesenheit von Dioxy Säuren anzunehmen ist. Hingegen ließ sich durch Auskochen der Oxy Säuren mit viel heißem Wasser in reichlicher Menge Sativinsäure gewinnen, die in gut kristallisiertem Zustande (F. P. 173°) erhalten wurde.

Analysen: 3·839 mg Substanz gaben 3·594 mg H₂O und 8·692 mg CO₂, somit H = 10·48, C = 61·74%. Berechnet für C₁₈H₃₆O₂: H = 10·42, C = 62·02%.

In den Mutterlaugen der Sativinsäure fand sich eine Substanz vom ziemlich konstanten F. P. 162—163° vor, deren Identifizierung nicht gelang.

Hexaoxystearinsäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Nach diesem Befunde bestehen die nativen ungesättigten Säuren ganz überwiegend aus Linolsäuren.

In der sauren Lösung, die nach der Abscheidung der Fettsäuren sich ergab, ließen sich Glycerin und Phosphorsäure nachweisen.

2. Der Ätherauszug, seiner Menge nach geringfügig und eine feste, dunkelgrüne Masse darstellend, wurde so wie der Petrolätherauszug durch Verseifung aufgearbeitet. Der unverseifbare Anteil ließ sich durch Umfällen aus Essigester leicht rein erhalten und lieferte als Hauptbestandteil einen Körper vom F. P. 79°, der aus Alkohol und Holzgeist gallertig, aus Essigester oder Trichloräthylen aber kristallisiert in glänzenden Blättchen ausfiel und weder Harz- noch Sterinreaktionen zeigte. Es lag Cerylalkohol vor.

Analyse: 3·908 mg Substanz lieferten 4·889 mg H₂O und 11·637 mg CO₂, somit H = 14·00, C = 81·20%. Berechnet für C₂₈H₃₄O: H 14·23, C = 81·58%.

Die verseifbaren Anteile des Ätherauszuges bestanden aus dunklen, amorphen Harzsäuren, aus denen mit indifferenten Lösungsmitteln keine individualisierbaren Stoffe herauszuholen waren. Auch die Kalischmelze ergab keine kristallinen Produkte, lieferte jedoch greifbare Mengen von Buttersäure. Die letztere wurde durch Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze gewonnen und in Form des grünen, gut kristallisierenden Kupfersalzes zur Analyse gebracht.

Analyse: 0·2071 g des bei 130° getrockneten Kupfersalzes gaben nach dem Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen 0·0677 g CuO, somit Cu = 26·12%. Berechnet für Cu (C₄H₇O₂)₂: Cu = 26·75%.

3. Der Alkoholauszug gab bei der Behandlung mit Wasser eine reichliche Ausscheidung von *Phlobaphenen*, die nicht weiter untersucht wurden. Der in Wasser lösliche Anteil enthielt beträchtliche Mengen von *Gerbstoffen*.

Reaktionen: Ferrichlorid gibt Grünfärbung, beim Kochen eine dunkelbraune Fällung; Bleiazetat, Kochsalzgelatine: gelbe Niederschläge; Kupferazetat: gelbgrüne Fällung; Bromwasser, Kaliumbichromat: braune Fällungen.

Nach Beseitigung der Gerbstoffe mit Bleiazetat und des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff ließen sich im Filtrat kleine Mengen reduzierenden Zuckers nachweisen. Das Phenylosazon desselben bildete gelbe Kristalle vom F. P. 204°. Organische Basen wurden nicht gefunden.

Der Wasserauszug der Rinde wurde nicht untersucht.

Nachtrag zu 3. Grauerle (*Alnus incana* L.)
bearbeitet von N. Fröschl und J. Zellner.

Aus früher angegebenen Gründen¹ haben wir die seinerzeit von Röglsperger² durchgeführte Analyse der Grauerlenrinde wiederholt. Das Material, junge borkenlose Ast- und Stammrinde, wog lufttrocken 3 kg.

Der Petrolätherauszug, eine dicksalbige, schwarzgrüne Masse darstellend, löst sich vollständig in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich ein grüngelbter Niederschlag ab (A), den man absaugt. Die ablaufende Lösung wird zum Teil vom Alkohol befreit und mit alkoholischer Kalilauge anhaltend verseift. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, wobei dieser eine relativ große Substanz-

¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 177, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 176.

² Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 272, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 258.

menge (B) aufnimmt. Der in Äther unlösliche Anteil, die Seifenlösung, wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und liefert dabei eine ziemlich feste, schwarzgrüne Abscheidung (C).

Der Anteil (A) wird zuerst einigemal aus Essigester umgefällt, um die Chlorophyllabkömmlinge zu beseitigen. Darauf folgt eine Fraktionierung aus Alkohol. Andere Lösungsmittel, wie Benzol, Chloroform, Azeton, Holzgeist, haben sich nicht bewährt. Die in Alkohol schwerst löslichen Fraktionen werden am besten im Soxhlet fraktioniert mit Petroläther extrahiert. Man wechselt die Extraktionsflüssigkeiten so lange, bis sich beim Erkalten die in Lösung gegangene Substanz nicht flockig oder pulverig, sondern kristallisiert abscheidet. Der nunmehr in der Hülse verbliebene Anteil wird oftmals aus heißem Alkohol oder Petroläther umkristallisiert. Auch ein Gemisch von viel Alkohol oder Holzgeist mit wenig Chloroform ist zweckdienlich. Immerhin ist die Reindarstellung des Körpers mühsam und zeitraubend. Schließlich zeigt er den F. P. 236° (unkorr.). Aus Alkohol kristallisiert er in büschelig oder sternförmig gruppierten Prismen oder Nadeln, die undurchsichtig weiß erscheinen und bisweilen Perlmutterglanz zeigen, aus Petroläther in harten, körnigen Kristallen, die wenig gut ausgebildet sind und unter dem Mikroskop sphenoidische oder tetraedrische Formen mit gekrümmten Flächen darbieten. Der Stoff ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr schwer, in Petroläther, Äther und Azeton ziemlich schwer, besser in Essigester, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Die Cholestolreaktion liefert eine tiefpurpurne, bleibende Färbung, die Hesse-Salkowskische Reaktion ist schwach. Der Körper ist bei hoher Temperatur etwas flüchtig, unter gewöhnlichem Druck allerdings unter erheblicher Zersetzung.

Analyse: 3.784 mg Substanz gaben 3.693 mg H₂O und 11.725 mg CO₂, daher H = 10.92, C = 84.50%.

4.762 mg Substanz gaben 4.833 mg H₂O und 14.806 mg CO₂, somit H = 11.36, C = 84.79%.

Zweifellos liegt der früher als Protalnulin bezeichnete Körper vor.

Röglspurger (l. c.) hatte diesen Stoff aus der Grauerlenrinde nicht isoliert, zuerst gewann ihn Weiß³ aus der Schwarzerle, später Ginsburg-Getzow⁴ aus der Grünerle. Die analytischen Befunde stimmen bei den drei Präparaten hinlänglich überein, hingegen besteht noch bezüglich des Drehungsvermögens eine Differenz, da Weiß (l. c.) für sein Präparat Linksdrehung angibt, während unser Produkt eine schwache, allerdings nicht sicher meßbare Rechtsdrehung aufwies. Zur Aufklärung dieses Umstandes müßte wohl der Stoff aus der Schwarzerlenrinde nochmals isoliert werden. Auch bezüglich der Kristallisation er-

³ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 312, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 312.

⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 170, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 170.

gibt sich eine Abweichung insofern, als Weiß den Körper aus Petroläther in Nadeln erhielt, während wir nur die oben beschriebenen körnigen Kristalle erhalten konnten.

Aus den unmittelbar hinter der Protalnulinfraktion ausfallenden Anteilen konnten wir durch weitere Fraktionierung aus Alkohol den auch von Röglspurger isolierten und als Alnulin bezeichneten Körper vom F. P. 260° herausarbeiten. Doch war die Menge desselben sehr gering. Wir kommen beim Ätherauszug nochmals auf ihn zu sprechen.

Analyse: 4·096 mg Substanz gaben 4·108 mg H₂O und 12·703 mg CO₂, somit H = 11·23, C = 84·57%.

Die bei der früher erwähnten Hauptfraktionierung zuletzt anfallenden, also in Alkohol am leichtesten löslichen Anteile zeigten zunächst den F. P. 180°. Durch wiederholtes Kristallisieren aus Essigester erhält man daraus eine in feinen, gebüschelten Nadeln ausfallende Substanz, die zur Beseitigung eines in Flocken sich ausscheidenden Körpers einigemal aus Petroläther umgelöst wird, wobei der F. P. auf 192—193° steigt.

Analyse: 4·735 mg Substanz gaben 4·728 mg H₂O und 14·280 mg CO₂, somit H = 11·17, C = 82·24%.

4·999 mg Substanz lieferten 5·048 mg H₂O und 15·015 mg CO₂, somit H = 11·30, C = 81·91%.

Dieser Körper ist identisch mit dem von Röglspurger aus der Grauerle dargestellten Alniresinol, von welchem weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird. Das Präparat war, wie sich später herausstellte, noch nicht frei von Protalnulin.

Der früher erwähnte Anteil (B) bildet eine intensiv gelbrote kristallinische Masse, die zunächst zur Abtrennung der gefärbten, amorphen Harzkörper einigemal aus Essigester umgefällt wird. Aus den schließlich sich ergebenden roten, amorphen Endpartien lassen sich durch Auskochen mit Petroläther und Alkohol noch erhebliche Mengen kristallinischer Substanz gewinnen. Das gereinigte Produkt, das eine weiße, pulverige, kristallinische Masse darstellt, wird aus Petroläther oder besser aus Alkohol fraktioniert kristallisiert. Die vorderen Fraktionen, die Schmelzlinien zwischen 200 und 220° zeigen, bieten der Auflösung in chemische Individuen unüberwindliche Schwierigkeiten, hingegen gelingt es aus den letzten Fraktionen (mit Schmelzlinien zwischen 180 und 200°) durch oftmaliges Fraktionieren aus Alkohol und Essigester das Alniresinol in einigermaßen reinem Zustande zu erhalten. Der schließliche F. P. lag bei 194—195°. Die Substanz kristallisiert aus Essigester oder Alkohol in feinen, mikroskopischen Nadeln und ist in Petroläther, Alkohol und Essigester wesentlich leichter lös-

lich wie Alnulin und Protalnulin. Die Cholestolreaktion liefert eine rotbraune, bald ins Schwarzbraune und schließlich ins Trübolive übergehende Färbung, die Hesse-Salkowskische Reaktion ist sehr schwach. Der Körper ist fast ohne Zersetzung flüchtig und, wie schon Röglsperger angab, rechtsdrehend.

Analyse: 4.780 mg Substanz gaben 4.747 mg H₂O und 14.118 mg CO₂, daher H = 11.11, C = 80.54%.

5.191 mg Substanz gaben 5.257 mg H₂O und 15.275 mg CO₂, somit H = 11.33, C = 80.25%.

Drehungsvermögen: 0.9435 g Substanz in 100 cm³ drehten im 2-dm-Rohr 1.82° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +33.39^\circ$.

Das Azetylprodukt kristallisiert undeutlich und schmilzt bei 253°.

Die Reindarstellung des Alniresinols ist sehr schwierig, obwohl es die Hauptmenge des Stoffgemisches bildet. Daraus erklären sich verschiedene Unstimmigkeiten. Das Röglspergersche Präparat vom F.P. 179° enthielt noch eine den Schmelzpunkt drückende, durch Umlösen aus Petroläther aber entfernbare Verunreinigung; die Analysenwerte lagen aber den unseren ziemlich nahe. Auch das von Ginsburg-Getzow aus der Grünerle gewonnene Präparat vom F.P. 199° bestand der Hauptsache nach aus Alniresinol, enthielt aber offenbar noch Protalnulin, daher der höhere Schmelzpunkt und die höheren C-Werte. Das gleiche gilt von dem oben erwähnten Präparat, das wir aus dem unverseiften Anteil erhielten. Unerklärlich bleibt vorläufig die Angabe von Ginsburg-Getzow, daß die Substanz linksdrehend sei. Ein kleiner Rest des damals gewonnenen Stoffes, der leider für eine Drehungsbestimmung nicht ausreichte, erwies sich nach der charakteristischen Cholestolreaktion und nach den sonstigen Eigenschaften zweifellos als hauptsächlich aus Alniresinol bestehend.

Die eingangs genannte Partie (C), Substanzen saurer Art enthaltend, ist zum Teil in Petroläther löslich; dieses Lösungsmittel nimmt kleine Mengen von Fettsäuren, hauptsächlich aber amorphe, dunkel gefärbte Harzsäuren auf, die nicht weiter untersucht wurden. Der in Petroläther unlösliche Anteil bildet ein braungrünes Pulver von phlobaphenartigem Charakter.

Nach dem Auskochen mit Petroläther wurde das Rindenpulver mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt, von dunkelgrüner Farbe und steifsalbiger Konsistenz, wurde verseift und die unverseifbaren Stoffe (D) von den verseifbaren (E) in bekannter Weise getrennt. Der Anteil (D) wird zuerst mit Azeton behandelt, das amorphe, dunkle Substanzen wegnimmt; den kristallinen Rückstand kocht man mit Alkohol aus, von welchem restliches Alniresinol und amorphe Harzstoffe aufgenommen werden, und kristallisiert den in Alkohol unlöslichen Anteil unter Tierkohlezusatz aus Alkohol-Benzol (4 : 1) um. Nach einigen Kristallisationen erhält man ohne Schwierigkeiten das Alnulin in reinem Zustande. Es bildet glashelle,

glitzernde, niemals gebüschelte Nadeln oder langgezogene Blättchen von monoklinem Habitus, sehr ähnlich denen der Sterine. Der F. P. liegt bei 260° , die Cholestolreaktion ist ein blasses, bald schwindendes Violett.

Analyse: 2·935 mg Substanz gaben 3·120 mg H_2O und 9·140 mg CO_2 , daher $H = 11\cdot89$, $C = 84\cdot93\%$.

3·018 mg Substanz gaben 3·16 mg H_2O und 9·400 mg CO_2 , somit $H = 11\cdot72$, $C = 84\cdot95\%$.

Optische Aktivität ist nicht sicher bestimmbar. Das gut kristallisierende Azetylprodukt schmilzt bei 293° .

Bezüglich des Alnulins herrscht zwischen den Befunden von Röglsperger, Weiß und uns im wesentlichen Übereinstimmung. Der C-Gehalt wurde von uns ein wenig höher gefunden. Der F. P. 293° des Azetylproduktes stimmt mit der Angabe von Weiß überein, der von Röglsperger angegebene Wert 237° muß auf einem Schreibfehler oder einem anderen Irrtum beruhen. Das Alnulin ist der am besten kristallisierende, aber auch der in relativ kleinster Menge vorhandene Bestandteil des Substanzgemisches.

Die in der Partie (E) enthaltenen sauren Substanzen bestehen zum Teil aus dunklen, amorphen, klebrigzähen, in Benzol löslichen Harzsäuren, zum Teil aus in Benzol unlöslichen, pulverigen, phlobaphenartigen Substanzen.

Niedrig schmelzende Körper wie Cerylalkohol, Kohlenwasserstoffe u. dgl. haben wir weder im Petroläther noch im Ätherauszug beobachtet, wollen aber deren etwaiges Vorhandensein in kleiner Menge nicht in Abrede stellen.

Durch die vorliegende Untersuchung erscheint das komplizierte Gemisch der indifferenten Erlenrindenstoffe bezüglich seiner Zusammensetzung einigermaßen, wenn auch nicht restlos aufgeklärt. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen findet sich das Protalnulin bei allen drei Arten in relativ erheblicher Menge; das Alniresinol, die schwerst isolierbare Komponente, bildet bei der Grau- und Grünerle die Hauptmenge des Gemisches und dürfte auch, obwohl bisher nicht isoliert, in der Schwarzerle vorkommen. Das Alnulin ist in der Grau- und Schwarzerle gefunden worden, seine relative Menge ist gering, in der Grünerle konnte es nicht nachgewiesen werden, doch ist trotzdem ein spurenweises Vorkommen nicht ausgeschlossen. Die drei genannten Körper erscheinen durch F. P., Analyse, Cholestolreaktion, Kristallisation und Löslichkeit als chemische Individuen hinreichend charakterisiert. Dies schließt aber nicht aus, daß in dem Gemenge noch andere, bisher nicht isolierte Komponenten stecken. Das besonders schön kristallisierende Alniviridol scheint auf die

Grünerle beschränkt zu sein. Der in der Grün- und Schwarzerle gefundene Stoff vom F.P. 254° fand sich in der Grauerle nicht; seine Einheitlichkeit ist nicht über jeden Zweifel erhaben und bedarf wohl einer nochmaligen Nachprüfung. Einem Stoffe, der dem von Weiß beschriebenen Körper vom F.P. 278° gleich, sind wir bei der vorliegenden Untersuchung wohl begegnet, konnten aber keine zur Reindarstellung ausreichende Menge davon isolieren.
