

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXIII. Zur Chemie der Rinden

(VIII. Mitteilung)

Von

CHRISTO G. DANOFF und JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1931)

25. Eberesche (*Sorbus aucuparia* L.).

Das Material stammte teils aus Obersteiermark, teils aus dem Waldviertel und wog lufttrocken 7 kg; es war durchaus jüngere, borkenlose Rinde.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine salbenartige, schwarzgrüne Masse dar. Nach der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt, um die unverseifbaren Stoffe (A) von den verseifbaren (B) zu trennen.

Die in Äther löslichen Anteile (A) bildeten eine gelbrote kristallinische Masse, die man zuerst durch Umfällen aus Essigester von den färbenden Bestandteilen befreite. Die gereinigte Substanz wurde einer fraktionierten Kristallisation aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther unterworfen. Der darin schwerer lösliche Körper wurde nach öfterem Umkristallisieren rein erhalten und zeigte die Eigenschaften des *Zerylalkohols*. Der Schmelzpunkt lag bei 80°.

Analyse:

3·221 mg Substanz gaben 3·998 mg H₂O und 9·678 mg CO₂, daher C 81·78, H 13·89%.

Ber. für C₂₆H₅₄O: C 81·67, H 14·13%.

Aus den Mutterlaugen des *Zerylalkohols* ließ sich ein zweiter Körper herausarbeiten, der in den meisten Lösungsmitteln leicht, nur in kaltem Petroläther und Alkohol schwerer löslich ist. Aus letzterem wurde er bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Er bildet mikroskopische Nadelchen vom Schmelzpunkt 193° und gibt eine rotviolette Cholestolreaktion.

Analyse:

4·768 mg Substanz gaben 5·004 mg H₂O und 14·803 mg CO₂, somit C 84·67, H 11·74%.

4·505 mg Substanz gaben 4·843 mg H₂O und 13·989 mg H₂O, daher C 84·68, H 12·03%.

Diese Zahlen würden etwa der Formel C₃₅H₆₀O entsprechen. Der Körper soll vorläufig als *Sorbikortol I* bezeichnet werden.

Die oben erwähnte Seifenlösung (*B*) zerlegte man mit verdünnter Schwefelsäure, behandelte die abgeschiedene, mit Wasser gut gewaschene Masse mit Petroläther, um andere Substanzen (Harzsäuren usw.) abzutrennen, und verdampfte schließlich den die Fettsäuren enthaltenden Petroläther. Der Rückstand, dessen Menge nur gering war, wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die Trennung der einzelnen festen Fettsäuren war zwar nicht durchführbar, doch bestand das gereinigte Produkt vorwiegend aus *Stearinsäure*, wie aus dem Schmelzpunkt 66—68° und der Analyse hervorging.

Anal y s e:

2·902 mg Substanz gaben 3·445 mg H₂O und 8·053 mg CO₂, daher C 75·68, H 13·28%.

Ber. für C₁₈H₃₆O₂: C 76·05, H 12·66%.

2. Der Ätherauszug wurde ebenfalls verseift, wobei sich eine unverseifbare Partie (*C*) und eine Seifenlösung (*D*) ergaben. Das Substanzgemisch (*C*) kochte man zunächst mit Essigester aus, wobei ein großer Teil (*E*) in Lösung ging. Der in Essigester unlösliche Teil wurde mehrfach aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther umkristallisiert. Der so erhaltene Körper zeigte den Schmelzpunkt 79° und auch die übrigen Eigenschaften des *Zerylalkohols*, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Anal y s e:

3·411 mg Substanz gaben 4·176 mg H₂O und 10·255 mg CO₂, daher C 81·98, H 13·70%.

Ber. für C₂₆H₅₄O: C 81·67, H 14·13%.

Der in Essigester leichter lösliche Anteil (*E*) wurde, aus Benzol fraktioniert, umkristallisiert. Aus den Kopffractionen ließ sich durch Umlösen aus Essigester-Petroläthergemisch allmählich ein Körper isolieren, der in makroskopischen Nadeln kristallisiert, bei 263° schmilzt, in Alkohol, Azeton, Essigester leicht löslich, in kaltem Benzol schwerer und in Petroläther recht schwer löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine gelbbraune Färbung, die Cholestolreaktion verläuft negativ. Der Stoff ist alkoholischer Natur und soll als *Sorbikortol II* bezeichnet werden.

Anal y s e:

4·398 mg Substanz gaben 4·662 mg H₂O und 12·169 mg CO₂, daher C 75·45, H 11·86%.

2·540 mg Substanz gaben 2·656 mg H₂O und 7·048 mg CO₂, somit C 75·67, H 11·74%.

Ber. für C₁₈H₃₀O₂: C 75·59, H 11·81%.

Der Körper ist optisch aktiv, linksdrehend.

0·1075 g Substanz, in 10 cm³ Alkohol gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 1·8° VENTZKE (= 0·6218 Kreisgrade) nach links, daher $\alpha = (0·6218 \cdot 100) : (2 \cdot 1 \cdot 075) = -28·9^\circ$.

Herr Dr. C. HLAWATSCH hatte die Freundlichkeit, die aus Alkohol gewonnenen Kristalle einer kristallographischen Untersuchung zu unterziehen und teilte darüber folgendes mit:

Die farblosen, leistenförmigen Kristalle zeigen durch die am breitesten entwickelte Fläche ziemlich schwache Doppelbrechung bei innerhalb der Beobachtungsmöglichkeiten gerader Auslöschung gegen die Längsrichtung, welche die Richtung der größeren Lichtbrechung ist. Im konvergenten Lichte beobachtet man das Bild einer stumpfen, positiven Bissextrik, wobei die Ebene der optischen Achsen senkrecht auf die Längsrichtung steht. Die Doppelbrechung auf dieser Fläche, mittels Babinetschen Kompensators gemessen, ist im Mittel $0·012 = \beta - \alpha$.

Es wäre daher zu erwarten, daß die Substanz dem rhombischen Kristallsystem angehört, doch lassen die häufig beobachteten schiefen Endungen der Kristalle vermuten, daß monokline Symmetrie vorliege. Leider konnten keine geeigneten Endflächen beobachtet werden, welche die Bestimmung genauer ermöglichen würden, es finden sich nur solche Enden, die gegen die Längsrichtung einen ebenen Winkel von etwa 12—13° bzw. 27—30° bilden, am Goniometer gaben solche keinen erkennbaren Reflex, Schimmermessungen stimmten annähernd mit obigen Winkeln überein, wobei der Winkel φ von 90° nur verhältnismäßig wenig verschieden war. (Ausgangspunkt für die Zählung des Winkels φ ist die Blättchenebene.) An einem Kristall konnte beobachtet werden, daß diese beiden Endflächen auf derselben Seite der Normalen auf die Prismenzone liegen. Die Längszone der Kristalle wird gebildet von der Blättchenebene, welche nach dem oben Gesagten als (010) aufzufassen ist, und den symmetrisch dazu liegenden Prismenflächen, deren Winkel φ im Mittel aus 21 Beobachtungen 68° 59' ist. Aus diesen wenigen ungenauen Daten würde sich ein Achsenverhältnis von $a : b : c = 0·393 : 1 : 0·135$ und $\beta = 102\frac{1}{2}^\circ$ berechnen.

Die GOLDSCHMIDTSCHEN Elemente sind $p_0 = 0·34$, $q_0 = 0·13$, $p_0/q_0 = 2·603$, $u = 77\frac{1}{2}^\circ$.

Das Azetylprodukt, in gebräuchlicher Weise dargestellt, konnte nicht kristallisiert erhalten werden, es bildet eine glasige Masse, die bei etwa 120° schmilzt. Es wurde nicht analysiert.

Das Benzoylprodukt, durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Substanz in der Wärme dargestellt und aus Alkohol wiederholt umgefällt, bildet ein undeutlich kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 145°. Die Analyse ergab keine scharf stimmenden Zahlen.

Analyse:

3·779 mg Substanz gaben 2·881 mg H₂O und 10·664 mg CO₂, somit C 76·95, H 8·53%.

Ber. für die Monobenzoylverbindung $C_{23}H_{34}O$: C 77·09, H 9·49%, für die Dibenzoylverbindung $C_{30}H_{38}O_4$: C 77·86, H 8·22%.

Aus den späteren Fraktionen von (E) wurden noch Reste des oben beschriebenen Sorbikortols I gewonnen.

Die aus der früher erwähnten Partie (D) abgeschiedenen sauren Bestandteile sind zwar ihrer Menge nach ganz erheblich, doch ließen ihre wenig einladenden Eigenschaften eine nähere Untersuchung aussichtslos erscheinen. Es handelt sich um amorphe Harzsäuren, die eine rote Cholestolreaktion zeigen, in Äther und Benzol leicht, in Petroläther äußerst schwer löslich sind und schon bei Wasserbadwärme schmelzen.

3. Der Alkoholauszug ergab nichts Auffallendes; vom Lösungsmittel befreit und mit Wasser versetzt, schied er eine beträchtliche Menge von *Phlobaphenen* ab, die in gebräuchlicher Weise durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure gereinigt wurden. Sie bilden ein bräunliches Pulver, das in heißem Alkohol und Azeton leicht, in heißem Eisessig schwer löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber praktisch unlöslich ist. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung, mit Blei-, Kupfer-, Barium- und Kalziumazetat gelbbraune oder braune Fällungen.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges enthält vorwiegend *Gerbstoffe*, die mittels der Bleisalze isoliert wurden.

Reaktionen der Gerbstoffe: Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später einen Niederschlag, Kupferazetat, Uranylazetat, Ammonmolybdat, Kaliumbichromat und Ätzbaryt liefern braune, Bleiazetat, Zinnchlorid und Bromwasser gelbe oder gelbbraune Fällungen, Bruzin, Kochsalz-Gelatine und Formalin-Salzsäure graugelbliche Niederschläge.

Das Filtrat von der Bleifällung wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum eingeengt. Diese Flüssigkeit enthielt hauptsächlich *Invertzucker*.

Nachweis: 1. Darstellung des Glukosazons, das in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205° erhalten wurde, 2. eine Lösung, die pro 100 cm^3 6·7440 g Kupfer reduzierte, drehte im 2-dm-Rohr 13·5° VENTZKE nach links. Bedeutet x die in 100 cm^3 der Lösung enthaltene Glukose, y die Fruktose, so ergibt sich nach bekannter Rechnungsweise $x = 0·878$ g und $y = 2·975$ g.

Auch basische Stoffe ließen sich in dieser Lösung nachweisen (Fällungen durch Kaliumquecksilberjodid und kieselwolframsaures Natrium); doch ist deren Menge (wie meist in den Rinden) sehr klein, wahrscheinlich handelt es sich um *Cholin*.

Es sei noch bemerkt, daß in der Literatur¹ auch das Vorkommen eines blausäureabspaltenden Glukosides (Amygdalin) angegeben wird. Auch wir fanden Spuren davon. Außerdem enthält die frische Rinde einen eigentümlich unangenehm riechenden Stoff vielleicht terpenartiger Natur.

Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

Schließlich wurden noch einige quantitative Bestimmungen durchgeführt. In 100 Teilen der Trockensubstanz sind enthalten:

In Petroläther lösl. Stoffe	2·75	Gerbstoffe (offiz. Methode)	4·47
„ Äther lösl. Stoffe	7·12	Gesamtstickstoff (KJELDAHL)	1·55
„ Wasser lösl. Stoffe	18·26	Rohprotein	9·72
Lösl. Polysaccharide	0·37	Gesamtasche	4·62
Invertzucker (MEISZL)	0·41	Rohfaser (WENDER)	42·27
Extraktasche	1·00	Pentosane (TOLLENS)	11·24
Freie Säure als KOH ber.	0·60	Methylpentosane	1·16

26. Kastanie (*Castanea sativa* Mill.).

Das Material (lufttrocken 7 kg) stammte aus Jugoslawien; es bestand aus zwar borkenloser, aber doch schon älterer Stamm- und Astrinde. Demgemäß war die Menge der Extraktstoffe nur gering, die chemische Untersuchung ergab nichts Besonderes, auffallend ist das Fehlen von kristallisierenden Rindenstoffen, obwohl der Baum zur Familie der Kupuliferen gehört.

1. Der Ätherextrakt, eine braungrüne, salbige Masse darstellend, wurde mit alkoholischer Lauge gekocht, um die unverseifbaren Anteile (A) von den verseifbaren (B) zu trennen.

In der Partie (A) sind viel gelbrote, amorphe Harzkörper enthalten, daneben aber auch kristallisierende Stoffe, die durch Umlösen aus Alkohol und Essigester von den farbigen Bestandteilen befreit wurden. Die schließlich erhaltene weiße Substanz stellte ein Gemisch dar. Man löste in siedendem, etwa 80%igem Alkohol, ließ auf 75—80° abkühlen, wobei sich der eine Bestandteil kristallisiert abschied, und filtrierte im Heißwassertrichter ab. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer breiig-kristallinen Masse. Die auf dem Filter befindliche Substanz wurde nach öfterem Umlösen aus heißem 80%igem Alkohol in gut kristallisiertem Zustande erhalten. Sie zeigte alle Eigenschaften des HESSESCHEN *Phytosterins*. Der Schmelzpunkt lag bei 133—135°.

Analyse:

4·462 mg Substanz gaben 4·769 mg H₂O und 13·144 mg CO₂, somit C 80·33, H 11·96%.

¹ WICKE, Liebig's Ann. 79, 1851, S. 79 und 81, 1852, S. 242.

Die oben erwähnte breiige Masse enthielt zweifellos *Zerylalkohol*, doch gelang es hier nicht trotz verschiedener Versuche, den Körper im analysenreinen Zustande abzuscheiden.

Aus der Seifenlösung (*B*) wurde durch verdünnte Mineralsäure eine klumpige, braune Masse abgeschieden, die man nach dem Auswaschen im Vakuum trocknete. Man zog dann mit warmem Petroläther aus, wobei die Fettsäuren in Lösung gingen, während eine braune, pulvrige, phlobaphenartige Substanz ungelöst blieb. Die *Fettsäuren* sind der Hauptsache nach fest, sie ließen sich durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht reinigen und zeigten dann die Schmelzlinie 72—76°, enthielten also höhermolekulare Fettsäuren.

2. Der Alkoholauszug war tief rotbraun gefärbt; er wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit heißem Wasser aufgenommen, wobei sich eine haltbare Emulsion bildete. Auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure wurden die Phlobaphene in groben, braunen Flocken abgeschieden, die man sofort abnutschte und gut nachwusch. Zur Reinigung löste man in heißem Alkohol oder Azeton und fällte mit schwach angesäuertem Wasser; der Niederschlag wurde gut gewaschen, im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und zur Beseitigung mitgefällter Begleitstoffe mit Benzol und Äther extrahiert. Die so dargestellten *nativen Phlobaphene* bildeten ein blaßgraubräunliches Pulver (Reaktionen siehe unten). Das wässrige Filtrat von den Phlobaphenen wurde sofort mit Bleizucker versetzt, wobei die reichlich vorhandenen *Gerbstoffe* nebst anderen Substanzen ausfielen. Über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Gerbstoffe liegen mehrfache Angaben in der Literatur² vor. Sie wurden daher nicht weiter untersucht. Hingegen haben wir die Säurephlobaphene (Gerbstoffrot) dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden die obigen Bleisalze in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der filtrierten, tief rotbraunen Lösung vertrieb man den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd, versetzte mit so viel Salzsäure, daß die Lösung etwa 3% HCl enthielt, und erhitze auf dem Wasserbade im Kohlendioxydstrom einige Stunden. Die fast klare Lösung goß man in überschüssiges kaltes Wasser, wobei sich das Phlobaphen in gut filtrierbarem Zustande abschied; man nutschte ab, wusch gut mit Wasser nach und trocknete im Vakuum. Das Säurephlobaphen stellt ein tief rotbraunes Pulver dar.

² DEKKER, Die Gerbstoffe, 1913, S. 402 u. 418; FREUDENBERG, Chemie d. natürl. Gerbstoffe, 1920, S. 108 ff.

Verhalten: das native und das Säurephlobaphen sind gut löslich in Alkohol, Azeton und wässerigen Alkalien; das native Phlobaphen ist sehr wenig löslich in Alkalikarbonaten und Ammoniak, verhält sich also mehr phenolartig, während das Säurephlobaphen in Sodalösung und Ammoniak sehr leicht löslich ist. Heißer Eisessig löst das Säurephlobaphen leichter als das native Phlobaphen. In alkoholischer Lösung geben beide Stoffe mit alkoholischem Blei-, Kupfer-, Ba- und Ca-Azetat Fällungen, die meist sehr vollständig sind. Eisenchlorid gibt mit dem Säurephlobaphen eine grüne, mit dem nativen Phlobaphen eine blaugrüne, mit dem Gerbstoff selbst eine blaue Farbenreaktion.

Das Filtrat von dem oben erwähnten Bleiniederschlag versetzte man mit basischem Bleiazetat, wobei ein ziemlich reichlicher, rötlicher Niederschlag ausfiel, der anscheinend ebenfalls tannoide Stoffe enthielt. Das Filtrat dieses Niederschlages wurde entbleit und eingedampft. Es enthielt *Invertzucker* in einer für Rinden ungewöhnlich großen Menge. Der Nachweis erfolgte durch die Feststellung der Linksdrehung und Darstellung des Phenylsazons vom Schmelzpunkt 205°. Basen (Cholin) konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.
