

# Über die Inhaltsstoffe der Weißbuchenrinde

Von

OTTO BRUNNER und GERTRUD WIEDEMANN

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Über die Inhaltsstoffe der *Weißbuchenrinde* liegt bisher nur eine einzige Veröffentlichung von J. ZELLNER und Mitarbeitern<sup>1</sup> vor.

Diese konnten aus dem sogenannten „Unverseifbaren“ des petrol-ätherlöslichen Extraktes drei Substanzen isolieren: einen Wachsalkohol vom Fp. 79° (Zerylalkohol), ein Phytosterin, welches bei 134—135° schmolz, und schließlich einen Harzalkohol, dessen Schmelzpunkt mit 249—250° angegeben wurde. Dieses letztere Resinol bildete ein Azetat vom Fp. 217° und addierte Brom zu einem undeutlich kristallinischen Bromprodukt. Die von den genannten Autoren angeführten Elementaranalysen dieses Körpers deuteten — ohne indes eine scharfe Übereinstimmung zu zeigen — auf die Formeln  $C_{15}H_{34}O_2$  oder  $C_{17}H_{32}O_2$ ; zwei nach RAST ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen, welche im Mittel 321 ergaben, schienen diese Formeln zu bestätigen, indem sie ebenfalls auf das einfache Molekulargewicht schließen ließen. In einem gewissen Widerspruche standen jedoch nur die von ZELLNER und Mitarbeitern angegebenen Methoxylwerte (Mittel 5%), welche eher eine Verdopplung dieser Formeln verlangten. Die genannten Autoren mußten sich jedoch bloß auf die Konstatierung dieser Befunde beschränken; zu einer Klärung dieser Unstimmigkeit reichte nicht das vorhandene Material.

Da uns im Zusammenhange mit unseren Arbeiten über Verbindungen aus der Reihe der Triterpene eine eingehende Untersuchung dieses zuletzt genannten Harzalkohols von einigem Interesse schien, haben auch wir die Inhaltsstoffe der Weißbuchenrinde in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen und uns mit dem Studium dieser Naturstoffe befaßt.

Zu ihrer Darstellung gingen wir so vor, daß wir die lufttrockene Rinde, die durchwegs von jungen Zweigen stammte und im Frühjahr gesammelt war, zunächst mit Alkohol extrahierten und dann den eingeeengten Extrakt mit Wasser vorsichtig fällten, bis eine 50%ige alkoholische Lösung resultierte. Der hierbei abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10%iger alkoholischer Lauge versetzt und durch mehrstündiges Kochen ver-

<sup>1</sup> ZELLNER und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 622, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 622.

seift. Das so erhaltene Reaktionsprodukt schüttelten wir mit Petroläther erschöpfend aus und erhielten nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen intensiv gelb gefärbten Rückstand von wachsartiger Konsistenz. Durch Behandeln mit Alkohol und Petroläther konnte dieser nun in drei Fraktionen zerlegt werden.

Die in Petroläther leichtest lösliche Fraktion enthielt den Wachsalkohol und ein Kohlenwasserstoffgemisch. Unsere Untersuchungen über die Bestandteile dieser Fraktion sind derzeit noch nicht abgeschlossen, doch hoffen wir in Bälde in anderem Zusammenhang darüber berichten zu können.

Die Mittelfraktion gab nach oftmaligem Umlösen das Sterin. Es schmolz bei  $136^{\circ}$ , der Schmelzpunkt seines Azetats lag bei  $122^{\circ}$ . Diese Schmelzpunkte änderten sich auch nicht, als wir das Sterin über das Digitonid reinigten und neuerlich wiederholt umkristallisierten. Der Versuch, nach der WINDAUSSCHEN Bromierungsmethode daraus Stigmasterin abzutrennen, verlief vollkommen negativ, indem nicht eine Spur eines schwer löslichen Tetrabromids erhalten werden konnte. Es liegt somit anscheinend nur Sitosterin, nicht aber auch Stigmasterin vor. Nach der Entbromung mittels Zinkstaub und Verseifung des Azetats schmolz das so zurückgewonnene Sterin bei  $132^{\circ}$ .

Die dritte, in Petroläther schwer lösliche Fraktion lieferte schließlich das gesuchte Resinol. Dieses schmolz nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol und aus Azeton bei  $258^{\circ}$ . Bei  $100^{\circ}$  im Vakuum der Wasserstrahlpumpe mehrere Stunden getrocknet, lieferte die Substanz Analysenwerte, welche auf die Formel  $C_{32}H_{56}O_3$  schließen ließen. Als wir aber das Resinol der Sublimation im Hochvakuum unterwarfen, zeigte es sich, daß die so getrocknete Substanz immer noch ein Molekül Kristallalkohol enthalten hatte, indem die Analyse nunmehr die Formel  $C_{30}H_{50}O_2$  ergab. Der Schmelzpunkt der so behandelten Substanz war hierbei auf  $261^{\circ}$  gestiegen; der vor der Sublimation positive Methoxylwert war nach dieser Reinigung auf Null gesunken. Über die Funktion der beiden Sauerstoffatome gab die Azetylierung mit Essigsäureanhydrid Aufschluß. Diese führte nämlich zu einem Diazetat der Formel  $C_{34}H_{54}O_4$ , woraus die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Molekül folgt. Eine am Resinol durchgeführte Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITINOFF bestätigte dieses Resultat. Das Resinol war somit als ein Dioxytriterpen anzusprechen.

Da die Eigenschaften des so gewonnenen Resinols trotz der

etwas höheren Schmelzpunkte eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des Betulins zeigten, haben wir uns diesen Triterpenalkohol aus Birkenrinde dargestellt und die so erhaltenen Produkte mit den aus der Weißbuchenrinde gewonnenen verglichen. Hierbei zeigte sich sowohl hinsichtlich der Schmelzpunkte wie auch hinsichtlich des optischen Drehungsvermögens völlige Übereinstimmung, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Schmelzpunkte <sup>2</sup> :			
	Aus Weißbuchen- rinde	Aus Birken- rinde	Misch- Fp.
Betulin . . . . .	259·5—261°	259—260°	259—260°
Betulindiacetat . . . . .	221·5—222°	222—223°	221·5—222°
Allobetulinformiat . . . . .	322°	322°	322°
Allobetulin . . . . .	279°	275—276°	277°

  

Optisches Drehungsvermögen:		
Betulin . . . . .	20°	20° <sup>3</sup>

Der in der Weißbuchenrinde enthaltene Triterpenalkohol ist somit identisch mit dem Betulin der Birkenrinde.

### Experimenteller Teil.

Zur Aufarbeitung gelangte die Rinde von durchwegs nur jungen Zweigen der Weißbuche (*Carpinus betulus* L.); sie war im Frühjahr in der unmittelbaren Umgebung Wiens (Sievering)<sup>4</sup> gesammelt worden.

Das verwendete Material wog lufttrocken 25 kg. Die Rinde wurde fein gemahlen und zunächst mit 96%igem Alkohol im Extraktionsapparat heiß extrahiert. Der weitgehend eingeengte alkoholische Extrakt, welcher eine tief dunkelgrüne Farbe besaß, wurde vorsichtig mit heißem Wasser gefällt und der hierbei erhaltene Niederschlag nach dem Stehen über Nacht abfiltriert. Er wog nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator 260 g. Der Niederschlag wurde nun mit 3 l einer 1/n-alkoholischen Natronlauge versetzt und durch 12stündiges Kochen am lebhaft siedenden Wasserbade verseift. Sodann wurde zunächst 1 l Alkohol abdestilliert

<sup>2</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3</sup> SCHULZE und PIERROH, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2332.

<sup>4</sup> Der Forstverwaltung des Stiftes Klosterneuburg (bei Wien) möchten wir auch an dieser Stelle für die bereitwilligst erteilte Erlaubnis zum Einsammeln der Rinde unseren Dank aussprechen.

und dann die restliche Lösung mit 3 l heißen Wassers gefällt. Durch Ausschütteln mit viel Petroläther entzogen wir nun dem Reaktionsprodukt die „unverseifbaren“ Anteile. Sie bildeten nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine intensiv gelb gefärbte Masse von wachsartiger Konsistenz, welche durch wiederholtes vorsichtiges Behandeln mit Petroläther in einen leicht löslichen Anteil (A) und in einen schwerer löslichen (B) zerlegt werden konnte.

Die Fraktion (A) bestand in der Hauptsache aus dem Wachsalkohol und aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Sie enthielt aber außerdem noch eine geringe Menge Sterin.

Die Fraktion (B) bestand aus dem Sterin und dem Resinol. Die Trennung der beiden erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Azeton. In diesen beiden Lösungsmitteln ist nämlich das Sterin leicht, das Resinol hingegen schwerer löslich.

Das Sterin schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 136°; der Schmelzpunkt des daraus in üblicher Weise bereiteten Azetats lag bei 122°. Da dieser Schmelzpunkt auch bei wiederholtem Umlösen nicht weiter anstieg, wurde ein Teil des Sterins mit Digitonin gefällt, das Digitonid gut mit Äther ausgewaschen und sodann nach SCHÖNHEIM und DAM<sup>5</sup> durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Äther zerlegt. Das so gereinigte Sterin gab ebenfalls ein bei 122° schmelzendes Azetat; auch wiederholtes Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht.

Analyse des Azetats:

3·691 mg Substanz gaben 3·809 mg H<sub>2</sub>O und 10·991 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>: H 11·48, C 81·51%.

Gef.: H 11·55, C 81·21%.

0·837 g Sterinazetat wurden in 10 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und unter Kühlung mit 11 cm<sup>3</sup> Brom-Eisessiglösung versetzt. Trotz mehrtägigem Stehen schieden sich keine Kristalle ab. Der Äther wurde daher im Vakuum vertrieben, das Bromazetat in Eisessig gelöst und mit schwach verkupferten Zinkstaub eine Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubes wurde mit Wasser gefällt und mit 10%iger alkoholischer Kalilauge verseift. Das so zurückgewonnene Sterin bildete schöne, weiße Schuppen und schmolz bei 132°.

Der schwer lösliche Harzalkohol wurde mehrmals aus Äthylalkohol umkristallisiert. Hierbei konnte eine geringe Menge Substanz vom Fp. 255° erhalten werden, während die Hauptmenge bei

<sup>5</sup> SCHÖNHEIM und DAM, Z. physiol. Chem. 215, 1932, S. 59.

ungefähr 220° schmolz. Die Reinigung derselben konnte aber leicht dadurch bewirkt werden, daß das begleitende Sterin als Digitonid abgeschieden wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Resinol in Alkohol gelöst, heiß mit Digitonin versetzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Die Mutterlauge wurde nun zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der so gereinigte Harzalkohol schmolz aus Alkohol umgelöst bei 258°. Er bildete schöne, weiße Nadeln.

## Analyse:

4·068 mg Substanz gaben 4·192 mg H<sub>2</sub>O und 11·738 mg CO<sub>2</sub>  
 3·996 mg „ „ 4·159 mg H<sub>2</sub>O „ 11·556 mg CO<sub>2</sub>  
 4·008 mg „ „ 4·126 mg H<sub>2</sub>O „ 11·525 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O: H 11·55, C 78·62%.

Gef.: H 11·53, 11·65, 11·52, C 78·70, 78·87, 78·42%.

Im Hochvakuum unter 0·08 mm Druck bei einer Badtemperatur von 170—180° sublimiert bildete das Resinol reinweiße Kristalle, welche im evakuierten Schmelzpunktsröhrchen bei 261° schmolzen.

## Analyse:

3·920 mg Substanz gaben 4·018 mg H<sub>2</sub>O und 11·672 mg CO<sub>2</sub>  
 3·770 mg „ „ 3·831 mg H<sub>2</sub>O „ 11·240 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>: H 11·39, C 81·37%.

Gef.: H 11·47, 11·37, C 81·20, 81·31%.

Das in üblicher Weise hergestellte *Azetylprodukt* bildete lange weiße Nadeln und schmolz bei 221·5—222°. Die Verbindung addierte glatt die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom.

## Analyse:

Die Substanz wurde mehrere Stunden im Vakuum bei 140° getrocknet.

3·919 mg Substanz gaben 3·561 mg H<sub>2</sub>O und 11·080 mg CO<sub>2</sub>  
 3·837 mg „ „ 3·614 mg H<sub>2</sub>O „ 10·935 mg CO<sub>2</sub>  
 3·633 mg „ „ 3·463 mg H<sub>2</sub>O „ 10·325 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>: H 10·33, C 77·51%.

Gef.: H 10·17, 10·54, 10·67, C 77·11, 77·73, 77·51%.

Zur Darstellung des *Alloresinolformiats* wurde 1 g Resinol mit 20 cm<sup>3</sup> 95%iger Ameisensäure zwei Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten schied sich ein Kristallbrei aus, der abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen wurde. Die so erhaltenen weißen Kristalle wurden aus Benzol umgelöst. Sie schmolzen bei 322° (Vakuumröhrchen).

## Analyse:

Die Substanz wurde durch 7stündiges Trocknen bei 150° und 10 mm vorbereitet.

3·499 mg Substanz gaben 3·362 mg H<sub>2</sub>O und 10·153 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>: H 10·71 C 79·08%.

Gef.: H 10·75, C 79·14%.

Durch Verseifung des Formiats erhielten wir das *Alloresinol*: 0·5 g Formiat wurden mit 1/n-alkoholischer Kalilauge zum Sieden gebracht und langsam Benzol zugetropft, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde ½ Stunde gekocht, der Alkohol und das Benzol zum Großteile abdestilliert und der abgeschiedene Kristallbrei abgesaugt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser wurde aus Alkohol umgelöst und so das Alloresinol in schönen, weißen, dreieckigen Blättchen gewonnen, welche im evakuierten Schmelzpunktsröhrchen bei 279° schmolzen.

## Analyse:

Die Substanz wurde mehrere Stunden bei 150° (10 mm) getrocknet.

3·877 mg Substanz gaben 3·971 mg H<sub>2</sub>O und 11·560 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>: H 11·39, C 81·37%.

Gef.: H 11·46, C 81·32%.