

## Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

## XXV. Zur Chemie der Rinden

(IX. Mitteilung)

Von

JARO BISKO und JULIUS ZELLNER

Aus dem Laboratorium der Bundeslehranstalt für chemische Industrie in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1933)

27. Judendorn (*Zizyphus vulgaris* Lam.)\*.

Das Material, von ganz jungen Zweigen stammend, war in der Nähe von Philippopel gesammelt worden und wog lufttrocken 780 g. Herrn Ch. G. DANOFF sagen wir für die Beschaffung der Rinde besten Dank.

Chemische Vorarbeiten liegen nicht vor.

1. Der Petrolätherauszug, eine dunkelgrüne, halbfeste Masse bildend, wurde verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die unverseifbaren Anteile waren zwar kristallinisch, hatten aber die Neigung, aus den meisten Lösungsmitteln gallertig auszufallen. Schließlich gelang es, ein rein weißes Produkt vom Fp. 78—79° herauszuarbeiten, das sich als annähernd reiner *Zerylalkohol* erwies.

Anal y s e:

4·787 mg Substanz gaben 5·973 mg H<sub>2</sub>O, 14·244 mg CO<sub>2</sub>,

4·786 mg „ „ 5·849 mg H<sub>2</sub>O, 14·255 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 13·96, 13·67; C 81·14, 81·23%.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O: H 14·13; C 81·67%.

Der verseifte Anteil, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, ergab flüssige und feste Fettsäuren; die ersteren konnten wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden, die letzteren wurden durch Kristallisation aus Alkohol unter Tierkohlezusatz weiß erhalten und zeigten die Schmelzlinie 61—65°.

2. Der Ätherauszug war fest, harzartig. Er wurde ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge verseift; nach Entfernung des Alkohols nahm man mit Wasser auf und schüttelte die entstandene Emulsion 7—8mal mit Äther aus, wobei sich drei Schichten bildeten: eine gelbe Ätherlösung *a*, eine wässrige Seifenschicht *b* und da-

\* Mitbearbeitet von FRANZ INDRA.

zwischen ein graugelblicher Niederschlag *c*. Der Anteil *a* lieferte eine gelbrote Masse, aus der mittels heißem Alkohol eine kleine Menge kristallisierender Stoffe gewonnen werden konnte. Diese konnten durch Umfällen aus Essigester und Alkohol farblos erhalten werden. Augenscheinlich handelte es sich um ein Gemisch von *Zerylalkohol* mit einem *Sterin*, zu deren Trennung jedoch die vorhandene Substanzmenge nicht ausreichte. Die Hauptmenge dieses Anteiles bestand aber aus einem rotgelben indifferenten Harzkörper amorpher Natur, aus dem bisher kristallinische Stoffe nicht gewonnen werden konnten. Die obenerwähnte Partie *b* gab bei der Zersetzung mit verdünnter Mineralsäure eine reichliche Fällung von dunkelbrauner Farbe; es handelt sich um amorphe *Harzsäuren*, die getrocknet ein grünbraunes Pulver darstellen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich. Die Cholestolprobe gibt eine tief rotbraune Färbung. Kristallisierende Abkömmlinge konnten bisher nicht erhalten werden.

Der unlösliche Anteil *c* stellte das Kaliumsalz einer Harzsäure dar. Die graugelbe Substanz wurde mit Wasser gewaschen und in wässriger Suspension mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die freie Säure mit heißem Wasser gewaschen und aus Alkohol umgefällt. Die Substanz scheidet sich aus Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Essigester gallertig aus, am besten eignet sich zur Reinigung Äthylalkohol (unter Tierkohlezusatz), aus dem sie unter gewissen, nicht sicher reproduzierbaren Bedingungen kristallinisch ausfällt. Fp. 283°. Cholestolreaktion tief violett, bald braun werdend. Aus alkoholischer Lösung wird die Säure durch Kali- und Natronlauge, nicht durch Ammoniak gefällt.

#### Anal y se:

4·365 mg Substanz gaben 4·560 mg H<sub>2</sub>O, 12·166 mg CO<sub>2</sub>  
 5·675 mg „ „ 5·618 mg H<sub>2</sub>O, 15·774 mg CO<sub>2</sub>  
 3·912 mg „ „ 3·872 mg H<sub>2</sub>O, 10·905 mg CO<sub>2</sub>.  
 Gef.: H 11·66, 11·04, 11·04; C 76·01, 75·80, 76·02%.

Stoffe von ähnlicher Beschaffenheit und ähnlicher Zusammensetzung wurden schon öfters in Rinden gefunden (z. B. bei Platane, Linde und Hartriegel) <sup>1</sup>.

Die Substanz ist leicht azetylierbar. Das Azetylprodukt läßt sich aus Methyl- oder Äthylalkohol umfällen und wird so als weißes, strukturloses Pulver erhalten.

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 325, 611, 616, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 325, 611, 616.

3. Der Alkoholauszug ergab nicht viel Bemerkenswertes. Er enthält einen in Wasser wenig löslichen Stoff von *Phlobaphen*-charakter, der nach dem Umfällen aus Azeton ein bräunlichgraues Pulver darstellt. Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung grün. Die in Wasser löslichen Stoffe bestehen teils aus Gerbstoffen, teils aus Invertzucker. Die ersteren werden durch Fällung mit Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff abgetrennt. Die unter vermindertem Druck eingedampfte Lösung hinterläßt schließlich die *Gerbstoffe* als eine rotbraune, amorphe, glasige Masse. Eisenreaktion in alkoholischer Lösung blaugrün. Erhitzt man eine wässrige Gerbstofflösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich eine tief rotbraun gefärbte Substanz (*Säurephlobaphen*) ab, deren Eisenchloridreaktion dunkeloliv ist. Sie ist in Azeton und Eisessig wesentlich schwerer löslich wie das native Phlobaphen. Der in reichlicher Menge vorhandene *Invertzucker* wurde in bekannter Weise nachgewiesen (Linksdrehung, Glukosazon).

#### 28. E s c h e (*Fraxinus excelsior* L.).

Das Material (jüngere, glatte Astrinde aus der Umgebung von Mürrzuslag, Steiermark) wog lufttrocken  $3\frac{1}{2}$  kg.

Bezüglich dieser Rinde liegt eine ziemlich reiche Literatur<sup>2</sup> vor. Unsere neuerliche Analyse hatte nur den Zweck, für unsere vergleichenden Untersuchungen die notwendigen Ergänzungen zu beschaffen.

1. Der tiefgrüne, salbenartige Petrolätherextrakt wurde zunächst in heißem Alkohol gelöst, worauf sich bei längerem Stehen ein voluminöser Niederschlag abschied. Die Reinigung dieses Körpers war mühsam (vielfaches Umlösen aus Alkohol und Benzol, wiederholte Behandlung mit Tierkohle). Schließlich wurde er als weißes kristallinisches Produkt vom Fp.  $79^{\circ}$  erhalten.

##### A n a l y s e:

2·955 mg Substanz ergaben 3·909 mg H<sub>2</sub>O, 8·874 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: H 14·80; C 81·90 %.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O: H 14·13; C 81·67 %.

Es handelt sich um *Zerylalkohol*, der seiner Gewinnungsweise nach in der Rinde im freien Zustand vorhanden sein muß.

Die alkoholischen Mutterlaugen wurden konzentriert und in bekannter Weise verseift und aufgearbeitet. Die rotgefärbten, unverseifbaren Anteile lieferten nach dem Auflösen in Essigester einen

<sup>2</sup> WEHMER, Pflanzenstoffe, 2. Bd., 1931, S. 949.

kristallinischen Niederschlag, der in einen schwerer und einen leichter löslichen Anteil zerlegt werden konnte. Der erstere erwies sich als Zerylalkohol, der letztere als das sogenannte HESSESCHE *Sterin* (Gemisch von Stigmasterin und Sitosterin). Fp. 130°. Typische Cholestolreaktion. Wasserfreie Nadeln aus Äther, kristallwasserhaltige Blättchen aus Alkohol.

A n a l y s e :

2·978 mg Substanz (wasserfrei) gaben 3·385 mg H<sub>2</sub>O, 9·171 mg CO<sub>2</sub>.

Somit H 12·71, C 83·98%.

Die Mutterlaugen bildeten schließlich eine rote, harzartige Masse, aus der weder durch Lösungsmittel noch durch Azetylierung etwas Kristallisierendes herauszuholen war. Sie dürfte aber einen *Karotenkörper* enthalten, da sie die Reaktion von CARR und PRICE<sup>3</sup> (Blaufärbung mit Antimontrichlorid) zeigte.

In der wässrigen Lösung der verseiften Anteile trat anfangs eine unangenehme, schwer trennbare Emulsion auf, als deren eine Komponente wieder Zerylalkohol festgestellt wurde. Die mit Mineralsäuren aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren, eine schmierige, schwarzgrüne Masse darstellend, ließen sich durch Lösungsmittel nicht von den reichlich vorhandenen Chlorophyllabkömmlingen befreien und wurden daher direkt der Oxydation nach HAZURA<sup>4</sup> unterworfen. Aus dem Oxydationsprodukt zog man zunächst mit Petroläther die unverändert gebliebenen *festen Fettsäuren* aus, die nach der Reinigung eine Schmelzlinie von 66—70° zeigten. Für eine Trennung derselben reichte die vorhandene Menge nicht aus. Bei der darauffolgenden Extraktion des Oxydationsproduktes mit Äther wurde *Dioxystearinsäure* gewonnen, die leicht rein zu erhalten war und Kristallblättchen vom Fp. 133° bildete. Andere Oxyfettsäuren waren nicht nachweisbar. In der sauren Flüssigkeit, die sich bei der Abscheidung der Fettsäuren (s. oben) ergab, fand sich *Glyzerin*, aber kein Cholin und keine Phosphorsäure.

2. Der Ätherauszug war sehr gering und ergab nichts Beachtenswertes.

3. Der alkoholische Extrakt war in warmem Wasser vollständig löslich (Abwesenheit von Phlobaphenen). Er wurde nach der ROCHLEDERSCHEN Bleimethode aufgearbeitet. Die Fällung mit neutralem Bleiazetat war reichlich. Nach der Zerlegung mit H<sub>2</sub>S und

<sup>3</sup> Biochem. Journ. 20, 1926, S. 497.

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 8—10, 1887—1889, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 96—98, 1887—1889.

Eindampfen im Vakuum wurde eine braune, sehr dickflüssige Masse erhalten, die der Hauptmenge nach aus *Gerbstoffen* bestand (Eisenchloridreaktion dunkelgrün, Bleifällung gelb, Kupferfällung braun; Bromwasser, Kochsalz-Gelatine, Bruzin geben Niederschläge). Ein Teil dieser Substanz wurde in Wasser gelöst und mit schwach chromiertem Hautpulver entgerbt; in der entgerbten Flüssigkeit konnten nach dem FLEISCHERSCHEN Verfahren<sup>5</sup> keine mehrbasischen Pflanzensäuren nachgewiesen werden. Das Filtrat von der obigen Bleizuckerfällung wurde mit basischem Bleiazetat versetzt, die reichliche Fällung mit H<sub>2</sub>S entbleit und die Lösung im Vakuum eingedampft. Nach Zusatz von Alkohol schied sich ein kristallisierender Stoff aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form blaßgelber Nadelchen erhalten wurde. Der Stoff enthält Kristallwasser und schmilzt nach dem Trocknen bei 130° (entgegen älteren Angaben und in Übereinstimmung mit dem Befunde von WESSELY und DEMMER<sup>6</sup>) bei 205°. Andere, wohl minder reine Fraktionen zeigten etwas stärkere Gelbfärbung und um einige Grade tiefere Schmelzpunkte. Die Lösungen des Körpers geben mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaktion und zeigen besonders bei Gegenwart von etwas Alkali eine auffallende blaugrüne Fluoreszenz. Es liegt somit zweifellos das von SALM-HORSTMAR<sup>7</sup> entdeckte, später mehrfach untersuchte, zuletzt von WESSELY und DEMMER<sup>6</sup> eingehend studierte *Fraxin* vor. Die Mutterlaugen der verschiedenen Fraktionen des Fraxins enthielten zwar noch erhebliche Substanzmengen, doch konnte aus den sirupösen Massen nichts Charakterisierbares isoliert werden.

Das Filtrat der beiden Bleiniederschläge wurde entbleit, eingengt und mit Alkohol versetzt; dabei schied sich ein Körper in ziemlich großer Menge aus, der durch seine Löslichkeit, Kristallisation und Schmelzpunkt 166° leicht als *Mannit* zu identifizieren war. Diesen Stoff hatte schon ROCHLEDER<sup>8</sup> in der Rinde gefunden. Neben Mannit waren reichliche Mengen von *Invertzucker* vorhanden, der in bekannter Weise nachgewiesen wurde (Reduktion der FEHLINGSCHEN Lösung, Linksdrehung, Phenylglukosazon vom Fp. 204°).

#### 4. Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

<sup>5</sup> Arch. Pharmaz. 205, 1874, S. 97.

<sup>6</sup> Berl. Ber. 61, 1928, S. 1279 und 62, 1929, S. 120.

<sup>7</sup> Pogg. Annal 97, 1856, S. 687.

<sup>8</sup> Sitz. Ber. Wien Acad. 9, 1853, S. 70.