

Zur Chemie der Rindenstoffe II¹

Über die Inhaltsstoffe der Haselrinde

Von

OTTO BRUNNER und ROLF WÖHRL

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. November 1933)

Die Inhaltsstoffe der Rinde des Haselstrauches (*Corylus Avellana* L.) wurden bisher nur von J. ZELLNER und CH. FEINBERG² näher untersucht. Sie konnten hiebei aus dem „Unverseifbaren“ vier Substanzen isolieren: einen Wachsalkohol, ein Sterin vom Fp. 200°, das Korylol und das Korylresinol.

Der *Wachsalkohol* schmolz bei 75° und wurde als ein dem normalen (Fp. 59°) *isomerer Oktadezylalkohol* angesprochen. Das *Sterin* zeigte den Fp. 199—200° und gab eine Cholestolreaktion, die als in der Nuance zwischen der der Sterine und Harze stehend angegeben wird. Das *Korylol* schließlich bildete bei 240° (unter Zersetzung) schmelzende Nadeln, deren Analyse auf die Formel $C_{33}H_{60}O_2$ deutete. Es gab nach Angabe der Autoren eine deutliche, aber nicht sehr starke Cholestolreaktion. Sein Azetylprodukt schmolz bei 102°, doch wurde auch die Bildung eines zweiten höher schmelzenden Azetates beobachtet.

Während die bisher angeführten Substanzen aus dem Petrolätherauszug gewonnen worden waren, lieferte der Ätherauszug den vierten Körper, das *Korylresinol*. Dieses schmolz bei 254°, zeigte starke Harzreaktion und gab der Formel $C_{35}H_{60}O_4$ entsprechende Analysenwerte. Das Azetylprodukt bildete Nadeln vom Fp. 215°. Diese Substanz wird als dem Korylol sehr ähnlich, jedoch von diesem sicher verschieden (auf Grund der Zusammensetzung, der Cholestolreaktion und der Azetylverbindungen) beschrieben.

Auch wir haben uns mit den Inhaltsstoffen der Haselrinde beschäftigt, da uns im Zusammenhange mit unseren Arbeiten über Verbindungen vom Typus der Triterpene eine eingehende Untersuchung dieser Stoffe von Interesse schien. Es sei jedoch hier gleich vorweggenommen, daß unsere Befunde in einigen wesentlichen Punkten von denen ZELLNER² und Mitarbeitern abweichen.

¹ I. Mitteilung: O. BRUNNER und G. WIEDEMANN, *Monatsh. Chem.* 63, 1933, S. 368, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 142, 1933, S. 578.

² J. ZELLNER und Mitarbeiter, *Monatsh. Chem.* 44, 1923, S. 266, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 132, 1923, S. 266.

Wir erhielten nämlich bei der Aufarbeitung — die Einzelheiten derselben sind im experimentellen Teile ausführlich beschrieben — folgende vier Substanzen: einen Kohlenwasserstoff, den Wachsalkohol, ein Sterin vom Fp. 135° und das Resinol.

Der *Kohlenwasserstoff* stellte eine ölige Flüssigkeit vor, welche bei ungefähr 16° erstarrte, infolge der geringen Menge jedoch nicht vollkommen einheitlich erhalten werden konnte.

Der *Wachsalkohol* schmolz nach der Destillation im Hochvakuum und mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton bei 76°. Sein in üblicher Weise dargestelltes Azetat zeigte den Fp. 55°, das Benzoat 51—53°. Diese Schmelzpunkte ließen es als wahrscheinlich erscheinen, daß hier der gleiche Wachsalkohol vorliegt, wie er auch im Buchenholzteer und im Tallöl aufgefunden wurde.

	Alkohol	Azetat	Benzoat
Lignoerylalkohol aus Buchenholzteer ³	76°	57°	50—56°
„ „ Tallöl ⁴	76°	56°	—
Wachsalkohol aus Haselrinde	76°	54—55°	51—53°

Um nun diesen Befund auch analytisch überprüfen zu können, haben wir den Wachsalkohol mit *p*-Methoxyphenylisozyanat und 3,4-Dimethoxyphenylisozyanat⁵ zu den entsprechenden Urethanen umgesetzt und diese einer genaueren Analyse unterzogen. Die hiebei erhaltenen Werte entsprachen genau dem *Lignoerylalkohol* C₂₄H₅₀O.

Das *Sterin* konnte aus den angereicherten Fraktionen durch Digitoninfällung abgetrennt werden und schmolz bei 135°; der Fp. des Azetats lag bei 122°. Es liegt somit *Sitosterin* vor.

Den vierten Bestandteil bildete das *Resinol*, welches durch oftmaliges Umlösen und zuletzt durch Ausfällen der letzten hartnäckig anhaftenden Sterinreste mittels Digitonin rein erhalten wurde. Es schmolz bei 257—258°, nach der Sublimation im Hochvakuum bei 261° (korr.). Die Analyse des sublimierten Produktes ergab die Formel C₃₀H₅₀O₂. Mit Essigsäureanhydrid in üblicher Weise azetyliert, bildete es ein Diazetat der Formel C₃₄H₅₄O₄. Diese Tatsachen ließen auf das Vorliegen von *Betulin* schließen. Zum weiteren Vergleich wurde daher noch durch Kochen mit Ameisensäure das Alloresinolformiat, durch Verseifen des letzteren das Alloresinol dargestellt. Alle diese Derivate ergaben im Gemisch

³ PRIGL und FUCHS, Z. physiol. Chem. 119, 1922, S. 305.

⁴ SANDQUIST, GORTON und BENGTTSSON, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2172.

⁵ O. BRUNNER und R. WÖHRL, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 374, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 584.

mit den entsprechenden Betulinderivaten aus Birkenrinde keine Schmelzpunktsdepressionen.

	Aus Hasel- rinde	Aus Birken- rinde	Aus Weiß- buchenrinde ⁶	Misch-Fp.
Betulin	231°	260°	261°	261°
Betulindiazetat . .	221—221·5°	222—223°	221·5—222°	221—221·5°
Allobetulinformiat .	322—323°	322°	322°	322—323°
Allobetulin	276—277°	275—276°	279°	276—276·5°

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ist somit das aus der Haselrinde gewonnene Resinol *identisch* mit dem *Betulin* der Birkenrinde (*Betula pendula* L.) und der Weißbuchenrinde (*Carpinus betulus* L.). Der Nachweis von Betulin im Haselstrauch und in der Weißbuche ist aber gerade vom pflanzenchemischen Standpunkte von besonderem Interesse, da ja beide Pflanzen in die gleiche Familie der Birkengewächse (*Betulaceae*) gehören wie die Birke. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse. Während die Birkenrinde unverhältnismäßig große Mengen Betulin enthält — wir konnten z. B. aus 305 g der weißen, leicht ablösbaren Rinde der Birkenstämme 110 g Rohbetulin gewinnen —, ist die Menge in den beiden anderen Rinden vergleichsweise sehr gering (zirka 12—13 g Rohbetulin aus 6 kg Rinde beim Haselstrauch, zirka 7—8 g aus 20 kg Weißbuchenrinde).

Das von ZELLNER und Mitarbeiter angegebene Korylol und das Sterin vom Fp. 200° konnten wir nicht auffinden. Wir stießen zwar im Verlaufe der Aufarbeitung auf Fraktionen von entsprechenden Schmelzpunkten, doch ließen sich alle diese in Betulin und das bei 135° schmelzende Sterin weiter zerlegen. Das wechselnde Verhältnis der beiden in diesen einzelnen Fraktionen erklärt auch das verschiedene Verhalten derselben bei den von den genannten Autoren angegebenen Cholestolreaktionen.

Experimenteller Teil.

Zur Aufarbeitung gelangte durchwegs nur die Rinde von jungen frischen Trieben des Haselstrauches. Das Material war in den Sommermonaten gesammelt worden und stammte teils aus dem südlichen Böhmerwalde, teils aus der Umgebung von Böhmeikirchen in Niederösterreich. Insgesamt gelangten 17·1 kg lufttrockene Rinde zur Verarbeitung.

⁶ O. BRUNNER und G. WIEDEMANN, *Monatsh. Chem.* 63, 1933, S. 368, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 142, 1933, S. 578.

Die Rinde wurde fein gemahlen und im Extraktionsapparat mit Alkohol heiß extrahiert. Die so gewonnenen Alkoholauszüge wurden nun stark eingengt und dann in so viel heißes Wasser gegossen, daß eine ungefähr 40%ige alkoholische Lösung resultierte. Der hierbei abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und durch mehrstündiges Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge verseift. Das Verseifungsprodukt wurde sodann mit Wasser verdünnt und zunächst mit Petroläther, dann mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die vereinigten Petrolätherauszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine intensiv gelb gefärbte Masse von wachsartiger Konsistenz, welche durch fraktionierte Behandlung mit Petroläther zunächst in zwei Anteile zerlegt wurde: in einen leicht löslichen Anteil *A*, welcher in der Hauptsache aus Wachsalkohol bestand, aber auch Sterin enthielt, und in einen schwer löslichen Anteil *B*, welcher ein Gemenge von Resinol und Sterin vorstellte.

Die Fraktion *A* wurde nun mehrmals aus Azeton und Alkohol umgelöst und so der Wachsalkohol vorgereinigt. Zur Reindarstellung wurde schließlich im Hochvakuum destilliert, wobei ein bei Zimmertemperatur flüssiger Vorlauf erhalten wurde. Dieser bestand zum Großteile aus Kohlenwasserstoff; er wurde daher in absolutem Äther gelöst und zur Entfernung der letzten Reste des Wachsalkohols mehrere Tage über Natrium stehengelassen. Die filtrierte Ätherlösung hinterließ beim Abdunsten des Lösungsmittels den *Kohlenwasserstoff*, welcher nun mehrmals im Röhrchen destilliert wurde (10 mm, Badtemperatur 170—190°). Er bildete ein farbloses Öl, welches bei ungefähr 16° erstarrte.

Analys e:

2·366 mg Substanz gaben 2·877 mg H₂O und 7·539 mg CO₂,
 3·094 mg „ „ 3·695 mg H₂O und 9·792 mg CO₂.
 Gef.: H 13·61, 13·36, C 86·90, 86·31%.

Die bei der Hochvakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 160—180° übergehende Hauptfraktion ergab den *Wachsalkohol*, welcher bei 76° schmolz; auch bei weiterem Umlösen aus Azeton änderte sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Analys e:

3·601 mg Substanz gaben 4·508 mg H₂O und 10·729 mg CO₂.
 Ber. für C₂₄H₅₀O: H 14·22, C 81·27%.
 „ „ C₂₆H₅₄O: H 14·23, C 81·59%.
 Gef.: H 14·01, C 81·26%.

Das durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte *Azetat* des Wachsalkohols wurde aus Alkohol umkristallisiert und schließlich im Hochvakuumröhrchen destilliert. Es bildete eine weiße, wachsartige Masse, welche bei 54—54.5° schmolz.

A n a l y s e:

3.854 mg Substanz gaben 4.546 mg H₂O und 11.116 mg CO₂
 3.460 mg „ „ 4.125 mg H₂O „ 9.980 mg CO₂.
 Ber. für C₂₆H₅₂O₂: H 13.22, C 78.71%.
 „ „ C₂₈H₅₆O₂: H 13.29, C 79.17%.
 Gef.: H 13.20, 13.34, C 78.66, 78.67%.

Das durch Erhitzen des Wachsalkohols mit Benzoylchlorid und Chinolin in Chloroformlösung dargestellte *Benzoat* schmolz bei 51—53° (aus Alkohol).

Zur weiteren Sicherstellung der Bruttoformel wurde schließlich das *p*-Methoxyphenylurethan und das 3,4-Dimethoxyphenylurethan durch Versetzen einer absolut benzolischen Lösung des Wachsalkohols mit den entsprechenden Isozyanaten hergestellt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde in Petroläther aufgenommen, von den gleichzeitig gebildeten geringen Mengen der entsprechenden Harnstoffe abfiltriert und auskristallisieren gelassen. Schließlich wurde mehrmals aus Petroläther umkristallisiert.

Das *p*-Methoxyphenylurethan schmolz bei 99°.

A n a l y s e:

3.753 mg Substanz gaben 3.857 mg H₂O und 10.523 mg CO₂
 5.643 mg „ „ verbrauchten 1.920 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0.03385 n)
 4.693 mg „ „ „ 1.620 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0.03385 n).
 Ber. für C₃₂H₅₇O₃N: H 11.42, C 76.27, OCH₃ 6.16%.
 „ „ C₃₄H₆₁O₃N: H 11.57, C 76.77, OCH₃ 5.84%.
 Gef.: H 11.50, C 76.47, OCH₃ 5.95, 6.04%.

Das 3,4-Dimethoxyphenylurethan schmolz nach wiederholtem Umlösen aus Petroläther bei 93°.

A n a l y s e:

3.476 mg Substanz gaben 3.562 mg H₂O und 9.488 mg CO₂
 3.846 mg „ „ verbrauchten 2.550 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0.03385 n).
 Ber. für C₃₈H₅₉O₄N: H 11.15, C 74.23, OCH₃ 11.63%.
 „ „ C₃₅H₆₃O₄N: H 11.31, C 74.80, OCH₃ 11.05%.
 Gef.: H 11.47, C 74.44, OCH₃ 11.60%.

Es liegt somit *Lignozerylalkohol* vor.

Die Mutterlaugen der Fraktion *A* enthielten das angereicherte

Sterin. Sie wurden mit den Sterinfraktionen des Anteiles *B* vereinigt und gemeinsam aufgearbeitet.

Der in Petroläther schwer lösliche Anteil *B* wurde der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen, wobei neben einer geringen Endfraktion vom Fp. 257° eine ganze Reihe von Mischfraktionen erhalten wurden. Sie wurden daher in Alkohol gelöst und mit 1%iger alkoholischer Digitoninlösung gefällt. Die so gewonnenen Digitonide wurden mit den aus den Sterinfraktionen des Anteiles *A* erhaltenen vereinigt und nach dem Trocknen im Vakuum durch Extraktion mit Xylol zerlegt. Nach dem Abblasen des Extraktionsmittels mit Wasserdampf wurde das *Sterin* aus Alkohol umgelöst. Es bildete weiße Kristalle, welche bei 135° schmolzen.

A n a l y s e:

3·512 *mg* Substanz gaben 3·793 *mg* H₂O und 10·396 *mg* CO₂.

Ber. für C₂₉H₅₀O + C₂H₅OH: H 12·25, C 80·80 %.

Gef.: H 12·09, C 80·73 %.

Das *Azetat* des Sterins schmolz aus Alkohol umgelöst bei 122°.

A n a l y s e:

3·687 *mg* Substanz gaben 3·805 *mg* H₂O und 10·955 *mg* CO₂.

Ber. für C₃₁H₅₂O₂: H 11·48, C 81·51 %.

Gef.: H 11·55, C 81·03 %.

Die Filtrate der Digitoninfällung wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach Abtrennung einer geringen Menge mitgerissener Harzsäure hinterblieb beim Abdestillieren des Äthers das *Resinol*, welches aus Alkohol und aus Azeton umgelöst wurde. Es bildete schöne, weiße Nadeln, welche im evakuierten Schmelzpunktröhrchen bei 257—258° schmolzen.

A n a l y s e:

Das aus Alkohol umgelöste Produkt wurde 3 Stunden bei 10 *mm* und 100° getrocknet. Die Substanz enthielt trotzdem noch 1 Mol. Kristallalkohol.

3·666 *mg* Substanz gaben 3·746 *mg* H₂O und 10·603 *mg* CO₂.

Ber. für C₃₀H₅₀O₂ + C₂H₅OH: H 11·55, C 78·62 %.

Gef.: H 11·43, C 78·88 %.

Bei der Sublimation im Hochvakuum (0·07 *mm*, 170—180° Badtemperatur) sublimierte die Substanz in schönen, weißen Kristallen. Der Schmelzpunkt stieg hiebei auf 261°.

A n a l y s e:

3·602 *mg* Substanz gaben 3·689 *mg* H₂O und 10·724 *mg* CO₂.

3·598 *mg* „ „ 3·765 *mg* H₂O und 10·734 *mg* CO₂.

Ber. für C₃₀H₅₀O₂: H 11·39, C 81·37 %.

Gef.: H 11·46, 11·71, C 81·20, 81·36 %.

Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das *Diazetat* des Resinols erhalten. Es bildete aus Alkohol feine Nadeln, welche bei 221° schmolzen. Die Verbindung addiert glatt die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom.

A n a l y s e:

3·728 mg Substanz gaben 3·526 mg H₂O und 10·588 mg CO₂.

Ber. für C₃₄H₃₄O₄: H 10·33, C 77·51 %.

Gef.: H 10·58, C 77·46 %.

Das *Alloresinolformiat*, welches wir durch Kochen des Resinols mit Ameisensäure darstellten, bildete schöne, weiße Kristalle (aus Benzol), welche bei 322° im evakuierten Schmelzpunktsröhrchen schmolzen.

A n a l y s e:

Die Substanz wurde durch 7stündiges Trocknen bei 140° und 10 mm vorbereitet.

3·866 mg Substanz gaben 3·743 mg H₂O und 11·189 mg CO₂.

Ber. für C₃₁H₂₀O₃: H 10·71, C 79·08 %.

Gef.: H 10·83, C 78·93 %.

Zur Verseifung wurde das Formiat mit *n*-alkoholischer Kalilauge unter Benzolzusatz bis zur vollständigen Lösung ½ Stunde gekocht, dann das Lösungsmittel zum größten Teile abdestilliert und der abgeschiedene Kristallbrei nach dem Absaugen aus Alkohol + Wasser umkristallisiert. Das so gewonnene *Alloresinol* bildete die charakteristischen dreieckigen Blättchen, welche im evakuierten Röhrchen bei 279° schmolzen.

A n a l y s e:

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

3·354 mg Substanz gaben 3·489 mg H₂O und 10·022 mg CO₂.

Ber. für C₃₀H₂₀O₂: H 11·39, C 81·37 %.

Gef.: H 11·64, C 81·50 %.

Alle diese Derivate gaben im Gemisch mit den entsprechenden Derivaten von *Betulin* aus Birkenrinde keine Schmelzpunktsdepression (vgl. die Tabelle im allgemeinen Teil). Das Resinol ist somit identisch mit diesem.