Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie
X. Zur Chemie der Rinden
II. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer früher veröffentlichten Untersuchung[1] über die chemischen Bestandteile der Rinden. Um eine etwas breitere Vergleichsbasis zu gewinnen, ist inzwischen das Studium einer Reihe weiterer Rinden in Angriff genommen worden, worüber später berichtet wird.

4. Ulme (Ulmus campestris L.).

(Bearbeitet von Recha Engelberg.)

Das Material stammte aus dem Liechtensteinpark in Wien und war im Oktober in einer Menge von etwa 7 *kg* gesammelt worden; die Rinde stammte von einem älteren Baum und war daher schon holzig und arm an löslichen Stoffen. Die geringfügige, einschlägige Literatur, meist älteren Datums, findet sich bei Wehmer.[2]

1. Der Petrolätherauszug bildet eine braune halbfeste Masse.

6·5593 *g*, sorgfältig getrockneten Rohfettes verbrauchten 5·8 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}02854$ *g* KOH) zur Neutralisation und 19·77 cm^3 derselben Lauge zur Verseifung, daher Säurezahl 25·2 und Verseifungszahl 111·3; obige Substanzmenge ergab 2·6052 $g = 39{\cdot}72\%$ unverseifbare Stoffe.

Das Rohfett wurde mit alkoholischem Kali verseift, und das Unverseifbare mit Äther aufgenommen. Der gelbe Ätherrückstand ergibt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol eine weiße, krystallinische Substanz von der Schmelzlinie 100 bis 120°, wesentlich aus zwei Körpern bestehend. Die Trennung erfolgt entweder so, daß man aus Essigester krystallisieren läßt, wobei sich nadelförmige Krystalle und kleine kugelige Krystallaggregate ausscheiden, auf weiteren Zusatz von Essigester gehen die ersteren in Lösung; oder man löst das Stoffgemisch in Petroläther und läßt diesen in einem lose verschlossenen Erlenmeyerkolben langsam verdunsten, wobei hauptsächlich die kugeligen Aggregate ausfallen.

Wesentlich für den Erfolg ist in beiden Fällen das Arbeiten mit kleinen Mengen.

[1] Monatshefte *44*, 261 (1923).

[2] Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 147

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der in Nadeln krystallisierende Stoff wird nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester rein erhalten; Schmelzpunkt 134°.

Analyse:

4·635 *mg* lieferten 4·950 *mg* H_2O und 13·720 *mg* CO_2, $H = 11·86\%$, $C = 80·72\%$; 3·288 *mg* gaben 3·518 *mg* H_2O und 9·743 *mg* CO_2, $H = 11·88\%$, $C = 80·81\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0·499 *mg* wasserfreie Substanz, in 6·915 *mg* Kampfer gelöst, erniedrigten den Schmelzpunkt um 8° daher Molekulargewicht 360.

Die Formel $C_{27}H_{46}O + H_2O$ verlangt $H = 11·88\%$, $C = 80·19\%$. Molekulargewicht (der wasserfreien Substanz) 386.

Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und stimmt auch hinsichtlich des Schmelzpunktes mit dem Hesse'schen Phytosterin überein; auch der Schmelzpunkt des aus Alkohol in Blättchen ausfallenden Acetylderivates ist nahezu derselbe (117 bis 118°). Doch müssen auch einige Abweichungen erwähnt werden: erstens zeigt der Stoff im Vergleich zu dem aus andern Pflanzen dargestellten Sterin vom gleichen Schmelzpunkt ein ungleich höheres Krystallisationsvermögen, so daß z. B. aus Essigester selbst beim Vorhandensein recht geringer Substanzmengen leicht zentimeterlange, glashelle, langgestreckte Platten erhalten werden können; zweitens konnte in einer etwa 1%igen Lösung keine Drehung der Polarisationsebene konstatiert werden, was auf einen Razemkörper deuten könnte; drittens wurde der Kohlenstoffgehalt konstant ein wenig höher gefunden als obiger Formel entspricht; dies zeigt auch die Analyse eines Präparates, das aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Fraktionierung gewonnen und getrennt gereinigt worden war.

Analyse:

4·974 *mg* gaben 5·440 *mg* H_2O und 14·756 *mg* CO_2, $H = 12·15\%$, $C = 80·90\%$; 3·034 *mg* lieferten 3·380 *mg* H_2O und 9·014 *mg* CO_2, $H = 12·38\%$, $C = 81·02\%$.

Für die Aufklärung dieser Verhältnisse reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Der zweite der obenerwähnten Körper, der aus Petroläther in kleinen, kugeligen Aggregaten ausfällt, wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; er bildet nur unvollkommen ausgebildete Krystalle, ist wachsartig und schmilzt bei 74 bis 75°.

Analyse:

3·493 gaben 4·210 H_2O und 9·990 CO_2, $H = 13·39\%$, $C = 78·00\%$;

4.773 gaben 5·753 H_2O und 13·630 CO_2, $H = 13·39\%$, $C = 77·88\%$.

Diese Zahlen würden einer Formel $(C_{12}H_{21}O)_n$ entsprechen.

Über die Natur dieses Stoffes läßt sich vorläufig nichts bestimmtes sagen; ein Wachsalkohol scheint er nicht zu sein, da kein

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Acetylprodukt erhalten werden konnte; vielleicht stellt er den Wachsester einer Oxyfettsäure dar, der der Verseifung widerstand.

Die wässerige Seifenlösung des Petrolätherauszuges ergab ein dunkel gefärbtes Gemisch von Fett- und Harzsäuren, das wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte. In dem sauren Filtrat der Fettsäuren wurde Glyzerin und Phosphorsäure, letztere in reichlicher Menge nachgewiesen.

2. Der Ätherauszug, eine nahezu schwarze, harte Masse bildend, wurde ebenfalls verseift; die sauren, in Alkali löslichen Bestandteile, waren amorph und einer weiteren Bearbeitung nicht zugänglich; in dem durch Ätherausschüttelung gewonnenen Gemisch nicht verseifbarer Stoffe wurden kleine Mengen der beiden oben beschriebenen Stoffe und außerdem ein Körper nachgewiesen, der in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Nach Möglichkeit gereinigt, bildet er ein weißes, undeutlich krystallinisches Pulver, das die Liebermann'sche Reaktion gibt und sich von 240° an zersetzt.

Analyse:

4·101 gaben 4·040 H_2O und 10·740 CO_2, H = 10·94% C = 71·42%;

3·527 *mg* lieferten 3·490 H_2O und 9·250 CO_2, H = 10·99% C = 71·52%.

Diese Zahlen würden etwa die Formel $(C_{11}H_{20}O_2)_n$ entsprechen.

3. Phlobaphene sind reichlich vorhanden. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt, bilden sie in trockenem Zustand ein ziegelrotes Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert. Das letztere wurde in bekannter Weise isoliert und identifiziert.

4. An Äther gibt der in Wasser lösliche Teil des Alkoholauszuges nichts Wesentliches ab und wird wie folgt weiter verarbeitet.

5. Man versetzt mit Bleiazetat und isoliert aus dem reichlichen Niederschlag die Gerbstoffe in bekannter Weise. Sie bilden eine amorphe, braune Masse, die in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert.

Reaktionen:

Bleizucker und Kupferazetat: braune Fällungen; Eisenchlorid: dunkelgrüner Niederschlag; Bromwasser: reichlicher gelber Niederschlag; Kalkwasser, Zinnchlorid, salpetrigsaures Kali und Salzsäure, Brucin und Kaliumpyrochromat geben gelbe oder gelbbraune Fällungen; Formaldehyd-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine geben lichtgelbe Niederschläge.

Nach Ebermayer[1] beträgt die Menge der Gerbstoffe 4 bis 5%.

Im Filtrat der Gerbstofffällung fanden sich nach dem Entbleien mit H_2S reichliche Mengen Invertzucker.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 205°; eine Lösung, die pro 100 cm^3 16·435 Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierte, drehte im 2 *dm* Rohr um

[1] Physiol. Chemie d. Pflanzen, 1882, p. 451.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

10° Ventzke nach links. Bezeichnet x die in 100 cm^3 enthaltene Glukose, y die Fruktose, so erhält man aus den Gleichungen $1{\cdot}8564\,x + 1{\cdot}7185\,y = 16{\cdot}435$ und $0{\cdot}3268\,y\ 0{\cdot}1838 = -10$ für $= 4{\cdot}70$ und für $y = 4{\cdot}48$.

Basen ließen sich durch die gebräuchlichen Reagentien nicht nachweisen.

6. Der Wasserauszug bietet nur die gewöhnlichen Bestandteile, Mineralstoffe und Polysaccharide; die letzteren liefern bei der Hydrolyse Pentosen (Furolreaktionen) und Galaktose (Schleimsäurebildung).

Quantitative Bestimmungen:

1. 16·4946 g Trockensubstanz gaben 0·4026 g Petroläther-, 0·1478 g Äther- und 2·4178 g Alkoholextrakt; 2. 20·5974 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht, 100 cm^3 davon lieferten 0·4217 g Trockenrückstand und 0·0220 g Asche; 300 cm^3, auf 25 cm^3 eingeengt und nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkohol gefällt, gaben 0·019 Polysaccharide mit 0·0012 g Asche; weitere 100 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 0·2 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}02854$ g KOH); endlich wurden 100 mit 10 cm^3 Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und in 50 cm^3 der Zucker nach Allihn ermittelt, gefunden 0·0660 g Kupfer. 3. 0·9312 g verbrauchten nach Kjeldahl 0·50 cm^3 $\frac{n}{5}$ H_2SO_4. 4. 1·476 g Trockensubstanz lieferten 0·8743 g Rohfaser. 5. 1·9835 g Trockensubstanz ergaben 0·1375 Asche. Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherauszug	2·44	freie Säure (als KOH)	0·28
Ätherauszug	0·89	reduzierender Zucker.	3·61
Alkoholauszug	..14·65	Stickstoff	0·15
Wasser lösliche Stoffe	..20·47	Rohprotein.	0·95
lösliche Mineralstoffe.	1·07	Rohfaser	.59·24
lösliche Polysaccharide	0·31	Gesamtasche	6·93

5. Schwarzerle (Alnus glutinosa L.).

(Bearbeitet von Ludwig Weiß.)

Das Material wurde bei Klosterneuburg im Monat Februar gesammelt, es stammte von jungen Exemplaren, seine Menge betrug lufttrocken 3·5 kg. Die wenigen einschlägigen Literaturangaben[1] beziehen sich zumeist auf den Gerbstoff und den gelbroten Farbstoff.

1. Der Petrolätherauszug stellt eine schwarzgrüne, salbenartige Masse dar.

2·6607 g Rohfett, im CO_2-strom bei 110° getrocknet, verbrauchten zur Verseifung 9·8 cm^3 alkoholischer Lauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}02844$ g), daher die Verseifungszahl 104·7; 2·6580 g Rohfett verbrauchten 10·1 cm^3 derselben Lauge, Verseifungszahl 107·8. 2·0767 g lieferten 0·8940 $g = 43{\cdot}05\%$ Unverseifbares; 1·8764 g lieferten 0·8144 $g = 43{\cdot}40\%$ Unverseifbares. 2·0767 g verbrauchten zur Neutralisation 12·52 cm^3 Kalilauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}01022$ g), Säurezahl 61·6; 2·2919 g verbrauchten zur Neutralisation 13·85 cm^3 derselben Lauge, Säurezahl 61·6. 0·2622 g Rohfett addierten aus Hübl'scher Jodlösung 0·1964 g Jod, daher die Jodzahl 74·9. Das Rohfett ist also reich an Nichtglyceriden und freien Fettsäuren.

[1] Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 145.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da die Aufarbeitung des Rohfettes mit indifferenten Lösungsmitteln sich wenig günstig anließ, wurde zur Verseifung gegriffen, wobei ein unverseifbarer, in Äther löslicher Anteil (*A*) und eine Seifenlösung (*B*) erhalten wurden. Die Substanz *A* bildet nach dem Abdestillieren des Äthers einen braunroten Kuchen, der sich durch Umkrystallisieren aus Essigester von den gelben Begleitstoffen (Xanthophyllderivaten) leicht befreien ließ und ein krystallinisches Stoffgemisch ergab. Dieses bot der Aufarbeitung ungewöhnliche Schwierigkeiten, so daß etwa 200 Krystallisationen nötig waren, um zu chemischen Individuen zu gelangen. In künftigen Fällen wird die Isolierung der drei Stoffe natürlich einfacher durchzuführen sein, wenn man nach dem folgenden Verfahren arbeitet und größere Substanzmengen zur Verfügung hat, so daß die Aufarbeitung aller Zwischenfraktionen und Mutterlaugen entfallen oder doch vereinfacht werden kann. Zunächst wird das Gemisch mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge von Alkohol ausgekocht und das Ungelöste im Heißwassertrichter abfiltriert. Die leichtest löslichen Anteile (*a*) zeigen eine Schmelzlinie von 205 bis 210°, die folgenden (*b*) eine solche von 212 bis 220° Die Fraktion (*a*) wird in heißem Essigester gelöst und erkalten gelassen, wobei sich ziemlich große Nadeln neben einer feinkrystallinischen Substanz abscheiden. Sobald die letztere auszufallen beginnt, dekantiert man von den nadelförmigen Krystallen, die mit den Fraktionen (*b*) vereinigt werden, ab, engt die Flüssigkeit etwas ein und wiederholt die Prozedur. Endlich wird die Lösung, die keine Nadeln mehr abscheidet, stärker konzentriert und erkalten gelassen. Es fällt ein feines Krystallmehl aus, das bei 80—82° schmilzt; durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 83 bis 84°, um dann konstant zu bleiben.

Der Körper ist wohl ein Wachsalkohol, gibt keine Cholestolreaktion und ist acetylierbar. Er krystallisiert schlecht, am besten noch aus Essigester und Petroläther, während er aus Alkohol oft gallertig ausfällt.

Analyse:

3·646 *mg* gaben 4·46 *mg* H_2O und 10·76 *mg* CO_2, $H = 13·69\%$, $C = 80·49\%$;
3·575 „ 4·40 „ H_2O 10·56 „ CO_2, $H = 13·77\%$, $C = 80·56\%$.
im Mittel gefunden: $H = 13·73\%$ und $C = 80·53\%$.

Das in gebräuchlicher Weise dargestellte Acetylprodukt ist der Muttersubstanz ähnlich Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther zeigte es den Schmelzpunkt 67 bis 68°

Nach den Schmelzpunkten könnten Myricylalkohol (Fp. 85°), beziehungsweise dessen Azetat (Fp. 69°) vorliegen. Allein die Analysenzahlen sprechen dagegen; diese würden zu einer Formel $C_{20}H_{42}O$ passen. Es käme auch noch die Formel $C_{20}H_{40}O$ in Betracht, nachdem H. und A. Euler[1] im Blattfirnis der Schwarzerle einen Alkohol

[1] Berl. Ber. *40*, 4760 (1907).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Formel $C_{14}H_{28}O$, Glutinol genannt, aufgefunden haben, der als niedrigeres Homologe des obigen betrachtet werden könnte. Die rotgelben Mutterlaugen, die sich bei der Reinigung des Rohproduktes ergeben, enthalten noch erhebliche Mengen des Wachsalkohols. Um den letzteren wenigstens teilweise zu gewinnen, löst man die salbenartige Masse in siedendem Alkohol, behandelt mit Blutkohle und läßt erkalten, wobei man eine krystallinische Fällung erhält, die aus Essigester gereinigt werden kann. Die Mutterlaugen dieser Abscheidung sind nach Beseitigung des Lösungsmittels ölig; durch Auskochen dieser öligen Massen mit zur völligen Lösung unzureichenden Mengen Alkohols und Eingießen der alkoholischen Lösungen in Wasser erhält man gelbe Fällungen, aus denen sich durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol und Essigester weitere Mengen des Wachsalkohols gewinnen lassen. Zuletzt bleibt eine völlig amorphe, gelbrote, feste Masse zurück, die keine Carotenreaktion gibt.

Die oben erwähnten Fraktionen (*b*) sowie die bei der Isolierung des Wachsalkohols gewonnenen Krystallausscheidungen wurden vereinigt und die Trennung des Gemisches durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, Benzol, Chloroform, wie auch aus Mischungen dieser Lösungsmittel versucht. Diese Versuche blieben erfolglos, da die Schmelzlinie aller Fraktionen ziemlich konstant bei 210 bis 220° lag. Es handelt sich um dieselbe Substanz, welche bei der Untersuchung der Grauerlenrinde[1] gefunden und deren Einheitlichkeit auch damals, obwohl eine Aufspaltung nicht gelang, bezweifelt worden war. Endlich fand sich im Petroläther ein brauchbares Lösungsmittel; der Löslichkeitsunterschied der beiden vorhandenen Stoffe ist zwar auch hier gering, aber doch groß genug, um, allerdings nur mittels einer langwierigen Fraktionierung, zur Isolierung der beiden Körper zu führen. Bei dieser Fraktionierung arbeitet man am besten von Anfang an mit mehreren kleinen Partien, die parallel behandelt werden; zu bemerken ist noch, daß beide Körper in kaltem Petroläther ziemlich schwer löslich sind und daß als Kriterien der fortschreitenden Trennung nicht nur die Höhe des Schmelzpunktes, sondern auch die Art des Schmelzens dienen können, da die Gemische unter starker Zersetzung, die reinen Körper aber nur unter geringer Verfärbung schmelzen. Sobald die schwerer löslichen Krystallisationen den Schmelzpunkt 240° erreicht haben, werden sie dem eigentlichen Fraktionierungsprozeß entzogen und durch gewöhnliche Krystallisation aus Petroläther bis zum konstanten Schmelzpunkt 261° gereinigt. Die Mutterlaugen gehen in den Fraktionierungsprozeß zurück.

Der so erhaltene Stoff ist das bereits aus der Grauerlenrinde isolierte Alnulin. Seine Eigenschaften stimmen mit den seinerzeit angegebenen überein; hinzuzufügen wäre noch, daß der Stoff in Essigester mäßig, in Eisessig leicht löslich ist. Eine 0·7%ige Chloroformlösung zeigt keine optische Aktivität.

---

[1] Monatshefte *44*, 274 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Analyse:

4·097 gaben 4·23 H_2O und 12·66 CO_2, somit H = 11 = 84·27%;

4·017 lieferten 4·17 *mg* H_2O und 12·38 CO_2, daher H = 11·62%, = 84·06%.

Nimmt man von diesen und den früher gefundenen Analysenwerten das Mittel, so erhält man: H = 11·67% und C = 84·23%. Die früher angenommene Formel $C_{35}H_{60}O$ dürfte wohl durch eine kleinere, etwa $C_{30}H_{50}O$ oder $C_{28}H_{46}O$ zu ersetzen sein. Ein neuerlicher Versuch das Molekulargewicht nach der Rast'schen Methode zu ermitteln, ergab wieder Werte, die mit keiner der in Betracht kommenden Formeln in Einklang zu bringen waren.

Der Körper enthält, wie bereits angegeben, eine Hydroxylgruppe. Das Azetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in flachen, tafeligen Prismen, aus Essigester und Aceton, so wie die Muttersubstanz in seiden- oder perlmutterglänzenden Nadeln aus. Nur der Schmelzpunkt wurde diesmal wesentlich höher wie damals gefunden, worüber noch unten zu sprechen sein wird.

Die Substanz addiert leicht Brom. Das Bromprodukt wurde in Chloroformlösung hergestellt und öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Infolge besserer Reinigung wurde der Schmelzpunkt diesmal etwas höher, nämlich bei 219 bis 220° gefunden. Der Körper bildet hellgelbe feine Nädelchen.

Es muß bemerkt werden, daß sowohl beim Alnulin wie bei seinem Acetylderivat erhebliche Schmelzpunktsverschiebungen beobachtet worden sind, die bei der Aufbewahrung der Substanzen ohne eine merkbare äußere Veränderung derselben eintreten und mit einem auffallenden Stärkerwerden der ursprünglich kaum wahrnehmbaren Cholestolreaktion verbunden sind. Die Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinung mußte gegenwärtig wegen Materialmangels unterbleiben, soll aber gelegentlich der im Gang befindlichen Untersuchung der *Alnus viridis* versucht werden.

Das oben erwähnte Fraktionierungsverfahren, das zum Alnulin führte, lieferte als zweite Komponente schließlich einen chemisch einheitlichen Stoff, der vorläufig als Protalnulin bezeichnet sei. Die Isolierung dieses Körpers ist noch mühsamer wie die des Alnulins, da die letzten Spuren des Alnulins als des in Petroläther schwerer löslichen Stoffes nur schwer zu beseitigen sind. Schließlich hatte die Substanz den konstanten Schmelzpunkt 240° Sie ist in Alkohol und Aceton leichter löslich wie das Alnulin, mittelschwer in Essigester, leicht in Eisessig und Chloroform. Ihre Krystallisationen aus Petroläther sind deutlich verschieden von jenen des Alnulins, die Nadeln des letzteren sind glasartig mit Seiden- oder Perlmutterglanz und niemals zu Büscheln vereinigt, während die Nadeln des Protalnulins matt, milchweiß und stets zu Büscheln, Drusen oder blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigt sind.

Analyse:

4·071 *mg* Substanz gaben 4·19 *mg* H_2O und 12·70 *mg* CO_2, H = 11·52%, C = 85·08%;

3·908 *mg* Substanz lieferten 3·98 *mg* H_2O und 12·19 *mg* CO_2, H = 11·40%, C = 85·07%.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Molgewicht nach Rast:

0·681 *mg* Substanz. 2·675 *mg* Kampfer, $\triangle = 23°$, M = 443. 0·595 *mg* Substanz, 3·250 *mg* Kampfer, $\triangle = 16°$, M = 457 im Mittel 450.

Diesen Werten entspricht die Formel $C_{32}H_{52}O$ (C = 84·94%, H = 11·50%, M = 452).

Der Körper gibt eine starke Cholestolreaktion (kirschrot). Er ist optisch aktiv.

0·2110 *mg* Substanz, in 10 cm^3 Chloroform gelöst, drehen im 1 *dm* Rohr die Polarisationsebene um 1·9° Ventzke nach links (1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade), somit $[\alpha] = -31·2°$

Der Körper läßt sich weder acetylieren noch benzoylieren, besitzt also keine Hydroxylgruppe. Hingegen addiert er, wenn auch nur träge, Brom und liefert ein Bromprodukt, das nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 220 bis 222° schmilzt. Es bildet gelbe Nädelchen.

Das Protalnulin kommt als solches in der Rinde vor; denn es konnte aus dem Rohfett auch ohne Verseifung bloß durch oftmaliges Umlösen aus Alkohol und Petroläther gewonnen werden; das Alnulin konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß beide Körper bei der energischen Oxydation mit HNO_3 neben anderen Produkten auch Benzoesäure liefern, die durch den Fp. 121° und die bekannten qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

Die große Ähnlichkeit der beiden Stoffe bezüglich der meisten physikalischen Eigenschaften läßt auf eine nahe Verwandtschaft schließen, andrerseits deuten die Analysenzahlen, die Cholestolreaktion, das Verhalten bei der Acetylierung und die optischen Verhältnisse darauf hin, daß das Alnulin kein unmittelbarer Abkömmling des Protalnulins sein kann. Welcher Art dieser Zusammenhang sei, ließ sich vorläufig nicht feststellen, da hierzu ungleich größere Substanzmengen als die uns verfügbaren erforderlich wären.

Die oben erwähnte Seifenlösung (*B*) gab bei der Zerlegung eine halbfeste, dunkelgrüne Masse.

0·9552 *g* getrocknete Substanz verbrauchten zur Neutralisation 15·7 cm^3 Kalilauge, daher Neutralisationswert 168; 1·1240 *g* verbrauchten 18·5 cm^3 derselben Lauge (1 cm^3 = 0·01022 *g* KOH), daher Neutralisationswert 168. 0·2061 *g* Substanz addieren aus Hübl'scher Lösung 0·1713 Jod, somit die Jodzahl 83.

Das Säuregemisch enthielt außer Fettsäuren noch Harzsäuren und Chlorophyllabkömmlinge. Die festen Fettsäuren konnten durch Ausziehen der Masse mit Petroläther und fraktionierte Krystallisation aus wasserhältigem Alkohol isoliert werden. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Palmitinsäure und Stearinsäure, von denen die letztere bedeutend überwiegt. In der sauren Unterlauge der Seifen fanden sich Phosphorsäure (Lezithin) und Glyzerin.

2. Der Ätherauszug bildet eine grüne, ziemlich feste Masse, die sich mit indifferenten Lösungsmitteln nicht aufarbeiten ließ und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daher ebenfalls verseift wurde, wobei sich ein unverseifbarer in Äther löslicher Anteil (*C*) und eine Seifenlösung (*D*) ergaben. Die Ätherlösung (*C*) scheidet zunächst einen gelben Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester, Alkohol und Petroläther rein erhalten wurde und sich als Protalnulin erwies (Schmelzpunkt, Krystallisation und Löslichkeit). Sodann wird die Ätherlösung vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ist eine brüchige, gelbrote Masse, die durch Umlösen aus Essigester und Alkohol von den farbigen Bestandteilen befreit wird. Man erhält schließlich eine weiße Substanz vom Fp. 240 bis 242° Durch oftmaliges Krystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigester, Äther, Petroläther) gelangt man zu einem chemischen Individuum vom konstanten Fp. 254° Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nädelchen, gibt eine deutliche Cholestolreaktion (Rotfärbung) und ist optisch aktiv.

Analyse

4·327 *mg* Substanz gaben 4·49 *mg* H_2O und 12·49 CO_2, somit H = = 11·62% C = 78·72%.

3·884 *mg* lieferten 4·02 *mg* H_2O und 11·21 CO_2, H = 11·58% C = = 78·71%.

Drehungsvermögen:

0·1290 *g* in 10 cm^3 Chloroform drehen im 1 *dm* Rohr 1·0° Ventzke nach links, somit $[\alpha] = -26·9°$

Der Stoff ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Äther und Chloroform. Von dem ihm sehr ähnlichen Protalnulin unterscheidet er sich dadurch, daß er in Alkohol und Essigester weit leichter löslich, hingegen in Petroläther viel schwerer löslich ist und aus diesem Solvens in amorphen Flocken ausfällt, ferner, daß er acetylierbar ist. Ein Gemisch beider Körper schmolz bei 215 bis 228° Die Acetylierung liefert ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nadeln vom Fp. 216° krystallisiert. Daneben scheint noch ein zweites, wahrscheinlich weniger acetyliertes Produkt zu entstehen, das höher schmilzt, aber nicht rein erfaßt werden konnte (Schmelzlinie 230 bis 235°). Der Körper ist stark ungesättigt, das Bromprodukt schmilzt, nach Möglichkeit gereinigt, bei 125 bis 127° und bildet gelbbraune, nicht gut ausgebildete Krystalle.

Die Krystallisationsart, die Löslichkeit, die Schmelzpunkte des Harzkörpers und seines Acetylderivates stimmen ganz mit denen des Coryliresinols der Haselnußrinde[1] überein. Auch der Mischschmelzpunkt ist nicht herabgesetzt (253 bis 254°). Trotzdem kann an Identität nicht letcht gedacht werden, da die Analysenbefunde erhebliche Differenzen aufweisen (1·5% im C-gehalt und 0·5% im H-gehalt). Hingegen ist es nahezu sicher, daß der obige Stoff identisch ist mit dem analogen Körper der Platanenrinde (siehe unten).

Aus den letzten Mutterlaugen des eben beschriebenen Körpers ließ sich ein zweiter Stoff, allerdings nur in sehr geringer Menge

[1] Monatshefte *44*, 269 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

isolieren. Er krystallisiert am besten aus Alkohol in regelmäßigen sechseckigen Tafeln und schmilzt ohne Zersetzung bei 278° K. gibt eine deutliche Cholestolreaktion. In Alkohol, Äther, Petroläther und Essigester ist er weit schwerer löslich wie der Körper von Fp. 254° und bleibt nur wegen seiner sehr kleinen relativen Menge in den Mutterlaugen.

Analyse:

4·181 *mg* Substanz gaben 4·25 H_2O und 12·71 CO_2, $H = 11·38\%$ und $C = 82·91\%$.

3·954 lieferten 4·04 H_2O und 12·10 *mg* CO_2, $H = 11·43\%$, $C = 83·46\%$.

Diese Analysenwerte würden der Formel $C_{13}H_{70}O_2$ ($H = 11·32\%$ und $C = 83·49\%$) entsprechen, derselben, die Istrati und Ostrogovich[1] dem Friedelin des Korks zuschreiben. Doch stimmen die sonstigen Eigenschaften nicht überein.

Aus der früher erwähnten Seifenlösung (*D*) schied Schwefelsäure ein dunkelgrünes, voluminöses Produkt ab, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen mit Äther extrahiert wurde, wobei phlobaphenartige Stoffe zurückblieben. Die Hauptmenge des Äthers wurde abdestilliert und der Rest mit Petroläther gefällt; der Niederschlag, der aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert wurde, schmolz schon bei 82°, dürfte also wohl noch Fettsäuren enthalten haben. In der Mutterlauge fand sich eine Harzsäure, die als hellbräunliches, feines, amorphes Pulver erhalten wurde und bei etwa 220° zu schmelzen begann. Ihre Menge war für eine nähere Untersuchung unzureichend. Cholestolreaktion violett.

3. Phlobaphene sind reichlich vorhanden. In bekannter Weise gereinigt, bilden sie ein braunes Pulver, das aber bei längerem Stehen zusammenbackt. Die heiß bereitete wäßrige Lösung gibt ganz ähnliche Reaktionen wie die Lösung der Gerbstoffe (siehe unten). Die Kalischmelze (bei 150 bis 180°) lieferte Brenzkatechin, das durch den Schmelzpunkt 105° und die qualitativen Reaktionen identifiziert wurde.

4. Aus dem wasserlöslichen Teil des Alkoholauszuges wurden die Gerbstoffe[2] durch Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat abgeschieden und die Bleifällungen in gebräuchlicher Weise weiter verarbeitet. Die erhaltenen Produkte waren sehr dunkle amorphe Massen, die sich wenig voneinander unterschieden, in der Kalischmelze Brenzkatechin lieferten und in wäßriger Lösung folgende Reaktionen gaben:

Eisenchlorid: grüner Niederschlag; Kupfersulfat und Kupferacetat: schwarze Fällung; Ammonmolybdat: nach einiger Zeit orangefarbener Niederschlag; Kalkwasser und Ätzbaryt: braune Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Natriumnitrit-Salzsäure: gelbe Fällung; Kaliumpyrochromat: braunroter Niederschlag; Zinnchlorid gelbe Fällung; Brucin: weiße Fällung; Kochsalz-Gelatine: weiße Fällung; Formaldehyd-Salzsäure: beim Erwärmen weiße Trübung; Ätznatron und Ammoniak: braungelbe Lösung.

[1] Compt. rend. *128*, 1581 (1899).

[2] Vgl. Dekker, Die Gerbstoffe, 1913, p. 431.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Auffallend ist, daß die Gerbstoffe in Extraktform sich in nicht allzulanger Zeit in unlösliche Anhydride umwandeln; nach einigen Monaten löst sich die ursprünglich leicht lösliche Substanz in siedendem Wasser nur zum geringsten Teil auf, während die Hauptmenge zu einer harzigen, klebrigen Masse aufquillt. Dieser Umstand erklärt die stark differierenden Resultate, die sich bei der Analyse getrockneter Erlenrinde ergeben. Für frisches Material wurden Werte von 16 bis 20% erhalten,[1] wir haben aus getrocknetem bloß 8·7% in Lösung bringen können. Bemerkenswert ist noch, daß die Gerbstoffe der Grauerle (*Alnus incana*) auch nach jahrelanger Aufbewahrung wasserlöslich bleiben.

Das Filtrat der Gerbstoffniederschläge wurde entbleit und eingeengt; es enthält Invertzucker.

Nachweis:

Glukosephenylhydrazon vom F. 204° Eine Lösung, die pro 100 cm^3 4·858 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr 4·0° Ventzke nach links; bedeutet x die in 100 cm^3 vorhandene Glukosemenge, y die entsprechende Fruktosemenge, so folgt: $1·8564\,x + 1·7185\,y = 4·858$ und $x \cdot 0·3268 - y \cdot 0·1838 = -4$; daraus $x = 1·273$, $= 1·451$.

Cholin oder andere Basen konnten nicht nachgewiesen werden.

Erwähnenswert wäre noch der gelbe Farbstoff der Erlenrinde, den schon Dreykorn und Reichardt[2] untersucht haben. Er ist in Alkohol und Wasser löslich und dürfte den Tannoiden nahestehen. Er gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung und wird durch basisches Bleiacetat, durch Kupferacetat, Ätzbaryt und Ätzkalk gefällt.

6. Der Wasserauszug bot nichts Bemerkenswertes. Er ist reich an Mineralstoffen und Polysacchariden, die in bekannter Weise gereinigt und mit Schwefelsäure hydrolysiert wurden. Hierbei konnten bloß Pentosen jedoch keine Hexosen festgestellt werden.

Die Rinde ist reich an oxalsaurem Kalk, der aus dem mit Wasser erschöpften Material durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und in bekannter Weise identifiziert wurde.

Quantitative Bestimmungen:

1. 4·1083 g frische Rinde verloren beim Trocknen 2·6293 g = 64% Wasser;

2. 12·750 g Trockensubstanz gaben 0·3850 g in Petroläther, 0·7042 g in Äther, 1·9035 g in 95%igem Alkohol lösliche Stoffe;

3. 9·1570 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung lieferten 0·203 g Gesamtrückstand und 0·0080 Extraktasche; 100 cm^3 derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1·28 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·01022 g KOH); 300 cm^3 derselben Lösung, auf 25 cm^3 eingeengt, mit Salzsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, gaben nach Abzug der Asche) 0·0512 g Polysaccharide; 100 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm^3 gebracht, 40 cm^3 des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0214 g Kupfer;

---

[1] Ebermayer, Physiol. Chemie d. Pflanzen 1882, p. 451.
Dinglers polyt. Journal 1870, p. 157

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

4. 1·4564 *g* Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 2·58 *cm*³ Säure (1 *cm*³ = = 0·007546 *g* N).

5. 1·1984 *g* Trockensubstanz hinterließen 0·0421 Asche.

6. 4·2407 *g* ergaben 1·4221 Rohfaser.

7 17·5868 *g* Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Lösung auf 1000 *cm*³ gebracht; 100 *cm*³ davon ergaben 0·3707 *g* Extrakt; 100 *cm*³, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten unter Berücksichtigung der Korrekturen 0·2179 *g* Rückstand somit 0·1528 Gerbstoff.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe..	3·01	Lösliche Polysaccharide	1·87
Äther	5·52	reduzierender Zucker	3·51
Alkohol	..14·93	Gerbstoff.	8·68
Wasser	.22·16	Gesamtstickstoff..	1·33
Mineralstoffe.	0·87	Rohfaser	...33·53
freie Säure (als KOH).	1·42	Gesamtasche	3·51

6. Wallnuß (Juglans regia L.).

(Bearbeitet von Regine Treister-Steinig.)

Das Material stammte aus dem Garten des Stiftes Klosterneuburg; die Menge der von jungen Ästen abgeschälten Rinde[1] betrug lufttrocken 4½ *kg*.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine grüne salbenartige Masse, reich an unverseifbaren Stoffen.

2·6359 *g* Rohfett verbrauchten Neutralisation 24·7 (1 *cm*³ = = 0·00412 *g* KOH), Säurezahl 38·6.

2·5739 *g* Rohfett benötigten zur Verseifung 9·5 alkoholische Lauge (1 *cm*³ = 0·02793 KOH), Verseifungszahl 103.

0·2157 verbrauchten 8·7 Thiosulfat (1 *cm*³ = 0·01555 Jod), Jodzahl 62·7

2·5739 Rohfett lieferten 1·0762 Unverseifbares = 41·8%.

Das Rohfett wurde verseift. Aus dem verseiften Anteil wurden die organischen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, die Fällung im Vakuum getrocknet und sodann zur Gewinnung der Fettsäuren mit Petroläther ausgezogen. Diese waren noch immer recht dunkel gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz ließen sie sich reinigen. Die festen Fettsäuren sind der Hauptsache nach ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, wie sich aus den Resultaten der fraktionierten Krystallisation ergab. Die flüssigen Fettsäuren konnten ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden. Die Aufarbeitung des Gemisches der unverseifbaren Stoffe gestaltete sich wie in den früheren Fällen ziemlich kompliziert. Folgendes Verfahren kann auf Grund vieler Versuche empfohlen werden: zunächst wird das Rohprodukt zur Beseitigung der stets in solchen Fällen auftretenden gelben Begleitstoffe aus

[1] Vgl. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 131.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Essigester umkrystallisiert; die gelben Mutterlaugen werden konzentriert, wobei sich noch Krystallisationen ergeben, die durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt werden; sobald man alle krystallinische Substanz nahezu farblos erhalten hat, führt man eine fraktionierte Krystallisation mit Petroläther durch; die schwerst löslichen Anteile werden vereinigt und dann aus anderen Lösungsmitteln, am besten wieder aus Essigester umkrystallisiert. Schließlich erhält man eine Substanz vom konstanten Fp. 63 bis 64° Das Krystallisationsvermögen ist unbedeutend, die Liebermann'sche Reaktion negativ, Acetylierbarkeit nicht vorhanden.

Analyse:

4·051 Substanz, 5·20 *mg* H_2O, 12·59 CO_2.
4·053 5·22 H_2O, 12·65 CO_2. H = 14·36, 14·41% C = 84·70, 85·12%.

Es liegt somit ein Paraffin vor, und zwar, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigen, dasselbe Paraffin, das Püringer,[1] Hartenstein[2] und Porodko[3] in anderen Pflanzen gefunden haben.

Das in Petroläther leichter lösliche Substanzgemisch (siehe oben) wird am besten mit Hilfe von Petroläther-Alkohol getrennt. Im Verlaufe der Fraktionierung ergibt sich ein schwerer löslicher, in Schuppen oder Blättchen ausfallender Anteil (*a*) und ein leichter löslicher in feinen Nadeln krystallisierender Anteil (*b*).

Der Körper (*a*) wurde schließlich vom Fp. 171° erhalten. Seine Krystallisationen sind nicht besonders schön, ohne scharfe Kanten. Er ist gut löslich in Petroläther, Alkohol und Chloroform. Die Liebermann'sche Reaktion ist die eines Phytosterins (rot-violett-blau). Die Hesse-Salkowski'sche Reaktion gibt eine rotgelbe Färbung, ebenso die Mach'sche Reaktion.

Analyse:

4·497 Substanz, 4·81 H_2O, 13·55 *mg* CO_2.
3·492 3·76 H_2O, 10·53 CO_2. H = 11·97, 12·05% C = 82·18, 82·23%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·322 Substanz, 3·500 *mg* Kampfer, $\triangle = 11°$ $m = 334$.
0·329 5·608 $\triangle = 7·5°$, $m = 316$.

Diese Zahlen würden etwa der Formel $C_{20}H_{36}O$ (H = 12·33%, C = 82·19%, M = 292) entsprechen.

Der Körper ist alkoholischer Natur. Benzoylchlorid liefert ein bei 142 bis 143° schmelzendes Benzoylprodukt, die Acetylierung einen bei 150 bis 151° schmelzenden Acetylkörper.

Der oben erwähnte Anteil (*b*) wird nach oftmaligem Umkrystallisieren in gut ausgebildeten, feinen Nadeln vom Fp. 191 bis 192°

[1] Monatshefte *44*, 258 (1923).
[2] Archiv d. Pharmazie 1924, Heft 4.
[3] Ebenda, 1925, Heft 3.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gewonnen. Er ist leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Benz. und Essigester, schwerer in Aceton. Die Liebermann'sche Reaktion gibt nur eine ganz schwache Rosafärbung, wahrscheinlich von Spuren der Begleitkörper herrührend. Der Körper ist ein Kohlenwasserstoff.

Analyse:

3·396 *mg* Substanz, 3·76 H_2O, 10·86 CO_2, daher H = 12·39%, C = 87·21%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·355 *mg* Substanz, 4·110 Kampfer, $\triangle = 10·5°$, $m = 329$.
0·361 3·581 $\triangle = 12°$, $m = 336$.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{21}H_{12}$ (ber. H = 12·72%, C = 87·27%, M = 330).

Es handelt sich somit um einen hochmolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoff. Läßt man Brom in Chloroformlösung einwirken und krystallisiert das Bromprodukt einige Male aus Alkohol um, so erhält man eine in feinen gelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Fp. 156 bis 158° Unerklärlich bleibt einstweilen der für einen Kohlenwasserstoff enorm hohe Schmelzpunkt. Leider stand zu wenig Substanz zur Verfügung, um den Körper näher zu untersuchen.

Bei der früher erwähnten Fraktionierung mittels eines Petroläther-alkoholgemisches wurde in einer Partie die Abscheidung von Krystallen mit abweichendem Habitus beobachtet (*c*). Es waren relativ große, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sie wurden mechanisch abgetrennt und durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt. Fp. 220 bis 221° unter Zersetzung. Die Liebermann'sche Harzreaktion ist schwach, bei der Hesse-Salkowski'schen Reaktion ergibt sich eine gelbgrüne Trübung, die nach einigen Stunden in Rosa übergeht; das Moleschott'sche Reagens liefert eine karminrote Färbung. Der Körper ist optisch aktiv (rechtsdrehend).

Analyse:

3·922 *mg* Substanz, 4·17 H_2O, 11·955 *mg* CO_2.
4·180 4·42 H_2O, 12·715 CO_2.
Gef. H = 11·90, 11·83%. C = 83·13, 82·96%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·277 Substanz, 3·208 *mg* Kampfer, $\triangle = 10°$, $m = 345$.
0·318 3·240 $\triangle = 11·5°$, $m = 341$.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{22}H_{38}O$.

2. Der Ätherauszug wurde, da eine Aufarbeitung mit indifferenten Lösungsmitteln nicht gelang, ebenfalls verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Ein Teil (*d*) ging in den Äther, ein anderer Teil (*e*) schied sich als flockig-gallertige Masse in der wässerigen Seifenlösung aus und senkte sich darin zu Boden.

Die Substanz (*d*) bildet nach dem Abdampfen des Äthers eine rotgelbe krystallinische Masse, die aus Aceton umkrystallisiert wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei sich kugelförmige Krystallaggregate neben einer feinkörnigen Substanz (*f*) abschieden. Die kugeligen Krystallisationen mußte man mechanisch abtrennen; sie lieferten nach der Reinigung aus Aceton und hierauf aus Essigester eine in feinen glashellen Nadeln sich ausscheidende Substanz. Diese schmilzt bei 232° und färbt sich im Lichte schwach rosa; sie gibt keine Cholestol- und keine Mach'sche Reaktion, die Moleschott'sche Reaktion hingegen ist positiv. Eisenchlorid liefert keine Färbung. Die Analyse zweier verschiedener Krystallisationen ergab folgende Werte:

3·754 Substanz, 3·65 H_2O und 10·57 CO_2.
3·859 3·77 H_2O 10·95 CO_2.

Gef. H = 10·88, 10·93%, C = 76·79, 77·38%.

Diese Zahlen würden den Formeln $C_{17}H_{28}O_2$ oder $C_{18}H_{30}O_2$ entsprechen.

Die Substanz (*e*) wird zur Beseitigung von Seifen mehrmals mit heißem Wasser behandelt und dann in Alkohol gelöst; doch scheidet sie sich aus diesem Lösungsmittel gallertig aus. Es handelt sich um eine Kaliumverbindung, die bei Behandlung mit Wasser und Alkohol hydrolysiert wird und keinen konstanten Kaliumgehalt aufweist. Daher erfolgte die weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus schwach salzsaurem Alkohol. Man erhält schließlich zugespitzte Nadeln, die gegen 278° unter Zersetzung schmelzen, in Petroläther und Aceton nahezu unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Die Liebermann'sche Reaktion ist positiv (rotviolett); die Hesse-Salkowski'sche negativ; die Moleschott'sche und Mach'sche Reaktion sind schwach.

Analyse:

4·452 *mg* Substanz, 4·22 H_2O und 12·73 *mg* CO_2.
4·169 3·89 H_2O 11·91 CO_2.

Gef. H = 10·61, 10·42%, C = 77·98, 77·91%.

Der Körper zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit einem aus der Platanenrinde isolierten Stoff (siehe unten). Der oben erwähnte Anteil (*f*), welcher nur in äußerst geringer Menge vorhanden war, dürfte ebenfalls hauptsächlich aus diesem Körper bestanden haben. Das Acetylprodukt der Substanz schmilzt bei 260 bis 261°

Die verseiften Anteile des Ätherauszuges ergaben bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine dunkle, klebrige Masse, aus der sich charakterisierbare Stoffe nicht gewinnen ließen.

Das in andern Teilen des Wallnußbaumes aufgefundene Juglon[1] konnte auf makrochemischem Wege nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden; hingegen ließ sich seine Anwesenheit mikrochemisch durch die Reaktionen mit Kupfer- und Nickelacetat, Bromwasser und Ammoniak) feststellen;[2] seine relative Menge ist sehr gering.

---

[1] Wehmer, l. c.

[2] Molisch, Mikrochemie d. Pflanze, 1913, 146.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

3. Phobaphene sind in erheblicher Quantität vorhanden; sie sind ziemlich dunkel gefärbt und geben mit den Gerbstoffen (siehe unten) übereinstimmende Reaktionen.

4. Im wasserlöslichen Anteil des Alkoholauszuges fanden sich reichliche Mengen von Gerbstoffen, die wie bei den anderen Rinden über die Bleisalze abgeschieden wurden; sie sind zum größten Teil durch Bleizucker fällbar, bilden eine braune, amorphe, syrupöse Masse und liefern bei der Kalischmelze Brenzkatechin, das durch seine qualitativen Reaktionen nachgewiesen wurde. Die Reaktionen einer wässerigen Lösung der Gerbstoffe sind folgende:

Eisenchlorid grüne Färbung, beim Kochen dunkler Niederschlag; Kalzium- und Bariumhydroxyd grünbraune Fällungen, Bromwasser: gelbe Fällung; Brucin gelblicher Niederschlag; Kochsalz-Gelatine: bräunliche käsige Fällung.

In dem von den Bleifällungen ablaufenden Filtrat fand sich Invertzucker mit stark überwiegender Glukose.

Nachweis

Darstellung des Glukosarons vom Fp. 205° Eine Lösung, die pro 100 cm^3 6·3074 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr 10° Ventzke nach rechts, somit enthielten 100 cm^3 Lösung 3·353 g Glukose und 0·0481 g Fruktose. Alkaloide ließen sich durch die gebräuchlichen Reagentien nicht nachweisen.

5. Im Wasserauszug der Rinde fanden sich wie in den früheren Fällen Polysaccharide pektinartiger Natur, die bei der Säurehydrolyse Galaktose und Pentosen lieferten.

Quantitative Bestimmungen:

1. 10·7555 g Trockensubstanz gaben 0·1680 g Petroläther-, 0·3325 g Äther- und 0·9837% Alkoholextrakt.

2. 11·4867 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; davon ergaben 100 cm^3 0·1728 g Rückstand und 0·0037 g Extraktasche; 100 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 2·0 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·00412 g KOH); 300 cm^3 lieferten 0·0179 g Polysaccharide (abzüglich der Asche); 50 cm^3 ergaben nach der offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode eine Extraktverminderung von 0·0422

3. 1·8721 g verbrauchten nach Kjeldahl 0·07885 Schwefelsäure, entsprechend 0·02251 g Stickstoff.

4. 2·1732 Trockensubstanz lieferten 1·0530 Rohfaser.
1·9088 hinterließen 0·0333 g Asche.

In 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe.	1·56	Gerbstoffe	7·69
Äther	3·09	Polysaccharide	0·52
Alkohol	9·15	Gesamtstickstoff.....	1·20
Wasser	..15·04	Rohfaser	48·45
Lösliche Mineralstoffe.	0·32	Gesamtasche	1·73
Freie Säure (als KOH)	0·71		

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

7. Platane (Platanus orientalis L.)

(Bearbeitet von Dora Ziffer.)

Das Material war in der Baumschule des Laxenburger Schloßgartens gesammelt worden; es wurde nur junge Astrinde verwendet; zur Untersuchung kamen etwa 4 *kg* lufttrockener Rinde in feingemahlenem Zustande. Einige wenige Angaben über die chemischen Bestandteile führt Wehmer[1] an.

1. Der Petrolauszug ist schwarzgrün und salbenartig.

Analy

Das Rohfett wurde wie in den früheren Fällen im Kohlendioxydstrom bei höherer Temperatur (Chlorkalziumbad) von den Resten des Lösungsmittels befreit. 2·0751 *g* benötigten zur Neutralisation 0·89 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0·02854$ *g* KOH), Säurezahl 12·2; 1·6770 *g* Substanz wurden durch 0·74 cm^3 derselben Lauge neutralisiert, Säurezahl 12·5. 3·1230 *g* verbrauchten zur Verseifung 11·16 cm^3 Lauge (1 *cm* = 0·02835 *g* KOH), daher Verseifungszahl 101·3; 1·9620 *g* verbrauchten zur Verseifung 7·2 cm^3 derselben Lauge, daher V. Z. 104 (Indikator: Alkaliblau). 0·2172 Substanz addierten aus Hübl'scher Lösung 0·1620 *g* Jod, Jodzahl 74·6.

Das Rohfett wurde wie in früheren Fällen mit alkoholischem Kali verseift; der verseifbare Anteil, in bekannter Weise verarbeitet, lieferte Fettsäuren teils fester, teils flüssiger Art, von denen nur Palmitinsäure (Fp. 62°, V. Z. 215) sich mit Sicherheit identifizieren ließ. In dem sauren Filtrat der Fettsäureabscheidung wurden Glyzerin und Phosphorsäure gefunden.

Der unverseifbare Anteil, dessen relative Menge beträchtlich ist, wurde wie in früheren Fällen durch Umkrystallisieren aus Essigester von rotgelben amorphen Begleitkörpern befreit und dann einer Krystallisation aus leicht siedendem Petroläther unterzogen. Dabei ergab sich ein feiner, schwer filtrierbarer Niederschlag I und eine Mutterlauge II. Der Niederschlag I wurde in hochsiedendem, heißem Petroläther gelöst; beim Erkalten schied sich eine feinpulverige Substanz vom Fp. 220° aus, während andere Stoffe in Lösung blieben (III).

Der bei 220° unter Zersetzung schmelzende Stoff wurde mit im Laufe des Trennungsverfahrens erhaltenen Fraktionen von ähnlichem Schmelzpunkt vereinigt und sodann aus Petroläther unter Zugabe von wenig Alkohol bis zum Fp. 250° umkrystallisiert. Die Substanz sieht unter dem Mikroskop einheitlich aus, scheidet sich aus Aceton und Essigester in feinen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol oder Petrolätheralkoholgemischen in zu Rosetten und Fächern vereinigten nadeligen Krystallisationen aus, manchesmal auch in Blättchen, die aber unter dem Mikroskop als Aggregate feiner Nädelchen erscheinen; aus Äther krystallisiert sie ebenfalls in feinen Nadeln, aus Petroläther, worin sie nur sehr wenig löslich ist, scheidet sie sich amorph ab. Die Liebermann'sche und Mach'sche Reaktion

[1] Pflanzenstoffe 1911, p. 272.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

lieferten rote Färbungen, die Hesse-Salkowski'sche Reaktion ist schwach (Gelbfärbung), die Hirschsohn'sche Probe undeutlich (grünliche Färbung).

Analyse:

4·599 *mg* Substanz, 4·895 *mg* H_2O und 13·351 *mg* CO_2, daher H = 11·91% C = 79·20%.

4·182 *mg* Substanz, 4·345 *mg* H_2O und 12·170 *mg* CO_2, daher H = 11·62% C = 79·39%.

Molbestimmung nach Rast:

0·612 *mg* Substanz, 9·283 *mg* Kampfer, Depression 7·25°, daher M = 363.

Diese Werte entsprechen der Formel $C_{24}H_{42}O_2$ mit: H 11·60%, C = 79·55% M = 362.

Der Körper ist ungesättigter Natur und addiert in Chloroformlösung Brom, wobei sich ein in gelben Nadeln krystallisierendes Bromprodukt vom Fp. 125° bildet. Der Stoff ist auch acetylierbar, die Acetylverbindung krystallisiert in Nadeln vom Fp. 217°.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß dieser Körper identisch ist mit dem in der Schwarzerlenrinde gefundenen Stoff vom Fp. 254°. Diese Ansicht wird begründet durch die sehr nahe liegenden Analysenergebnisse, durch den Umstand, daß die Mischschmelzpunkte der nativen Stoffe, wie auch der Acetylderivate keine Depression zeigen, durch die übereinstimmenden Farbenreaktionen und Löslichkeitsverhältnisse. Gegen die Identität sprechen nur zwei Umstände: erstens eine Differenz in den Schmelzpunkten (150° gegen 154°) und zweitens die Erscheinung, daß der Körper der Platanenrinde aus dem Petrolätherextrakt, der Körper der Schwarzerlenrinde aus dem Ätherextrakt gewonnen wurde. Beiden Umständen ist eine entscheidende Bedeutung wohl nicht beizumessen, da einerseits kleine Schmelzpunktsdifferenzen durch die Schwierigkeiten der Isolierung und Beseitigung von Begleitstoffen zu erklären wären, anderseits die Auffindung an verschiedenen Stellen des analytischen Ganges durch eine verschiedene Art der Veresterung (mit Fett-, beziehungsweise Harzsäuren) begründet sein könnte.

Aus dem oben erwähnten Anteil II ließ sich ein Stoffgemisch vom Fp. 54 bis 56° isolieren, das sich in gleicher Art, wie dies in früheren ähnlichen Fällen[1] geschah, in zwei Körper zerlegen ließ; die Trennung erfolgte mittels Alkohols. Es handelt sich um zwei Kohlenwasserstoffe mit den Schmelzpunkten 63 und 68°. Der erstere, in geringerer Menge vorhandene, wurde bloß durch einen Mischschmelzpunkt identifiziert, der höherschmelzende wurde analysiert.

Analy

4·120 *mg* Substanz, 5·31 *mg* H_2O und 12·96 *mg* CO_2.
4·098 5·37 H_2O 12·88 CO_2.
Gef.: H = 14·42, 14·66%, C = 85·72, 85·71%.

[1] Vgl. Püringer, Monatshefte *44*, 258 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Molbestimmung nach Rast:

5475 Substanz, 1·8875 Kampfer, Depression 23°, $m = 504$.
0·330 3·275 7·5°, $m = 537$ Im Mittel 520.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{36}H_{74}$ mit $H = 14·73\%$, $C = 85·27\%$, $m = 506$.

Die oben genannte Lösung III ergab einen Stoff, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und einem Gemisch von Äther und Essigester in gut ausgebildeten Nadeln vom Fp. 134° erhalten wurde. Der Körper gibt die Phytosterinreaktionen und ist identisch mit dem weitverbreiteten Hesse'schen Phytosterin. Dies wird auch durch die Analyse bestätigt.

Analyse: 3·026 *mg* Substanz, 3·310 *mg* H_2O, 8·910 *mg* CO_2, daher $H = 12·23\%$, $C = 80·30\%$; ber. für $C_{26}H_{44}O + H_2O$ $H = 11·80\%$, $C = 80·00\%$.

Die rotgelben Mutterlaugen, die sich bei der Aufarbeitung der unverseifbaren Stoffe ergaben, wurden in gleicher Weise, wie dies früher bei der Schwarzerlenrinde beschrieben wurde, aufgearbeitet und ergaben noch kleine Mengen krystallisierender Stoffe, hauptsächlich die oben beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

2. Der Ätherauszug, dessen Menge etwa dreifach so groß ist wie die des Petrolätherextraktes, bildet nach dem Trocknen eine grüne pulverige Masse. Auf Grund vieler Versuche erwies sich die folgende Art der Aufarbeitung als die günstigste: man verseift die Masse wie gewöhnlich mit alkoholischer Lauge, verdampft den Alkohol und verdünnt mit Wasser; dabei fällt ein braungrüner, gallertiger Niederschlag aus, der abfiltriert und wiederholt mit warmem Wasser gewaschen wird (am besten durch Dekantieren). Die wässerigen Filtrate *A* werden vereinigt, der Niederschlag dagegen in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt; die Fällung wird filtriert, gewaschen, getrocknet und in Äther gelöst. Nun wird die Ätherlösung mit 1%iger wässeriger Kalilauge ausgeschüttelt, wobei sich der Körper wieder als in Äther und Wasser schwer lösliche Verbindung abscheidet und so am wirksamsten von Begleitstoffen befreit wird. Man filtriert ab, wäscht gut mit Wasser aus, löst den Niederschlag in Alkohol und fällt mit verdünnter Säure. Nach dem Waschen und Trocknen krystallisiert man den Stoff aus Alkohol um, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden.

Sowohl der Körper selbst, wie auch seine Alkaliverbindungen haben die Neigung gallertig auszufallen, die Gallerten trocknen glasig ein; läßt man sie jedoch, vor Verdunstung geschützt, längere Zeit stehen, so bemerkt man kleine weiße Kügelchen, aus denen allmählich feine, glänzende, radial angeordnete Nadeln hervorwachsen; zuletzt ist die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt. Diese Umwandlung in den krystallisierten Zustand dauert bald einige Tage, bald auch Wochen und ist von bisher nicht feststellbaren Umständen abhängig. Am sichersten erhält man den Stoff im krystallisierten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zustande, wenn man ihn aus Alkohol umkrystallisiert, der eine geringe Menge einer starken Säure enthält.

Der Stoff bildet Nadeln, die sich bei 281° zersetzen (wenn das Kapillarrohr in den kalten Schmelzpunktsapparat eingeführt wird; war der Apparat schon vorher auf etwa 250° erhitzt worden, so liegt der Zersetzungspunkt 2 bis 3° höher).

Der Körper ist löslich in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Trichloräthylen, Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln fällt er besonders beim schnelleren Verdampfen derselben — als durchsichtige Gallerte aus. Er ist optisch inaktiv. Die Liebermann'sche Reaktion ist positiv (Rot-Violett-Blau-Grünfärbung), die Hesse-Salkowski'sche Reaktion negativ, die Reaktionen nach Moleschott und Mach schwach.

Bezüglich der krystallographischen Beschaffenheit teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

»Die Krystalle bilden Büschel sehr dünner Nadeln. Unter dem Mikroskope zeigten sie bei gekreuzten Nicols parallele Auslöschung, in der Längsrichtung liegt die Richtung der größten Lichtbrechung. Die Nadeln zeigen schwache Doppelbrechung, zum Teil mit übernormalen Interferenzfarben (graublau erster Ordnung); dies scheinen auf einer Fläche zu liegen, die angenähert senkrecht zur spitzen Bisectrix steht. Ein Krystall ließ im konvergenten Lichte einen Achsenbalken erkennen, demnach ist die optische Achsenebene in der Längsrichtung gelegen. Die Krystalle sind also mutmaßlich monoklin mit Längstreckung nach der Orthodomenzone.«.

Analyse:

3·983	Substanz,	3·90	H_2O und	11·255 *mg*	CO_2.
3·734		3·70	H_2O	10·490	CO_2.

Gef. H = 10·95, 11·07%, C = 77·09, 76·52%.

Molgewicht nach Rast:

0·355	Substanz,	3·870 *mg* Kampfer,	Depression	10°, *m* = 367.
0·347		3·3085 »		11°, *m* = 380.

Diese Werte entsprechen der Formel $C_{21}H_{10}O_3$; (ber. H = 10·64%, C = 76·60%, *m* = 376).

Der Stoff ist dem Körper (*e*) der Wallnußrinde in hohem Grade ähnlich (siehe daselbst), doch ist die Identität noch nicht sicher.

Bezüglich der Derivate konnte folgendes festgestellt werden.

1. Der Körper ist nicht nitrierbar,

2. er liefert, in Chloroformlösung bromiert, ein Produkt, das in farblosen Blättchen vom Fp. 211° krystallisiert; die Substanz ist sehr zersetzlich und färbt sich gelblich, kann aber, mit Petroläther überschichtet, kurze Zeit vor Zersetzung geschützt werden,

3. der Stoff ist acetylierbar. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden gekocht, liefert er ein Produkt, das in glashellen, flachen Nadeln krystallisiert. Der Zersetzungspunkt liegt bei 277° also sehr nahe dem des nativen Körpers. Daß aber eine chemische Reaktion stattgefunden hat, geht

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hervor aus der großen Erniedrigung des Mischschmelzpunktes beider Körper, aus der abweichenden Gestalt der Acetylproduktkrystalle und aus dem Umstand, daß der acetylierte Körper niemals gallertig ausfällt.

Da die Krystalle besser ausgebildet sind wie die der Stammsubstanz, konnten sie krystallographisch genauer charakterisiert werden. Herr Dr. C. Hlawatsch berichtet darüber folgendes:

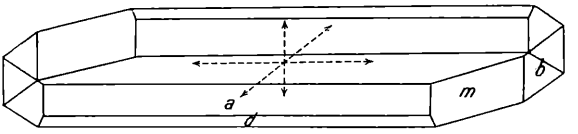
»Die Krystalle sind farblose, langgestreckte Blättchen von etwa 2 bis 3 *mm* Länge und $1\frac{1}{2}$ *mm* Breite mit mäßig starker Doppelbrechung. Im konvergenten Lichte zeigen sie eine auf der Blättchenebene fast genau senkrecht stehende, stumpfe Bisectrix; aus dem Bilde läßt sich schließen, daß der stumpfe Achsenwinkel nicht sehr groß, also der spitze groß ist, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung. Die Doppelbrechung dürfte von 0·018 nicht stark verschieden sein, der Glanz der Blättchen läßt nicht auf einen hohen Brechungsexponenten schließen.

Die Messung, an zwölf Krystallen angestellt, ergab wegen der Dünne der Blättchen keine sehr genauen Resultate, doch ergab sich mit Sicherheit, daß die Krystalle nicht, wie man aus den optischen Beobachtungen schließen sollte, rhombisch sind, sondern monoklin, wahrscheinlich prismatische Klasse und nach der Orthodomenzone gestreckt. Die folgende Tabelle gibt die Messungsresultate am zweikreisigen Goniometer bei Polarstellung der Orthodomenzone.

	Symb.	Anz.	gemessen ξ_0	gemessen $90-\eta$	berechnet ξ_0	berechnet $90-\eta$	Winkel an den Kanten
	010		∞	0°02	∞	0°	
	100	21	89°52	89°58	90°00	90°00	$m = 87°22$
	001		4 17 8	89 58	17 8	90 00	d $m = 56°50$
	110	21	90 15	37 50 3	90 00	37 50 3	m $m = 5°16$
p	$\bar{1}11$		60 32	40 42	63 06 8	39 59	
d	$\bar{1}01$	17	63 06 8	89 54	63 06 8	90 00	
q	011		8	26 47	4 17 8	30 50	

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis: $a\ b\ c = 1·29065\ 2\ 2·63500$; $\beta = 94°17\ 8$. Die Genauigkeit ist nur zum Zwecke der Kontrolle, sie dürfte höchstens auf 0·01 gehen, da $\bar{1}01$ sehr schmal und schlecht ausgebildet war. Die Krystalle sind sehr oft Zwillinge nach c (001), sie sind spaltbar nach a und

Die Zeichnung gibt das schematische Aussehen der einfachen Krystalle wieder.



Figur.

4. Der oben beschriebene Körper gibt eine Kaliumverbindung, die aus der Äther- oder Acetonlösung des Stoffes durch wässerige

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lauge gefällt wird. Die Verbindung fällt zunächst in Flocken aus, die aus äußerst kleinen Nädelchen bestehen. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge wachsen die Krystalle und werden für das bloße Auge wahrnehmbar; unter dem Mikroskop erscheinen sie als lange dünne Nadeln, die infolge ihrer Weichheit manches Mal peitschenartig gekrümmt erscheinen. Die Substanz ist nur in alkalischer Lösung beständig, an Wasser und Alkohol wird das Alkali leicht abgegeben; daher war die Ausführung einer Kaliumbestimmung nicht möglich. Die Natriumverbindung gleicht völlig der Kaliumverbindung, nur ist das Krystallisationsvermögen der ersteren ein wenig geringer.

5. Die Substanz ist methylierbar. Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wirkte nicht genügend energisch ein, weshalb Diazomethan verwendet wurde. Man löste die gewogene Substanz in Methylalkohol, fügte die mutmaßlich nötige Menge Nitrosomethylurethan zu und ließ durch langsames Zutropfen von methyalkoholischer Lauge unter Kühlung das Diazomethan im status nascens einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es ergaben sich farblose, gleichartig aussehende Krystalle vom Fp. 214 bis 215° (ohne Zersetzung). Der methylierte Körper gibt ebenfalls eine schwer lösliche Kaliumverbindung.

Methoxylbestimmung.

Der ursprüngliche Körper enthält keine Methoxylgruppe. Die Mikromethoxylbestimmung im obigen Produkt ergab kein genaues Resultat, doch läßt sich daraus entnehmen, daß nur eine Methylgruppe in das Molekül eingetreten ist. 3·298 *mg* Substanz gaben 2·356 *mg* AgJ, daher CH_3O 9·43%; ber. für $C_{24}H_{39}O_2.OCH_3$: 7·94%.

6. Der Körper ist gegen Oxydationsmittel recht widerstandsfähig. Die Oxydation in Eisessig mit gepulvertem Kaliumpermanganat ergab neben harzigen Stoffen ein niedrigschmelzendes, weißes Produkt, das aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß der in Rede stehende Stoff ein mehrkerniger, stark hydrierter Körper ist, der eine Doppelbindung, eine Alkohol- und und eine Carboxylgruppe enthält. Er soll als Platanolsäure bezeichnet werden.

Die oben erwähnten alkalischen Lösungen der Harzsäuren (A) ergaben bei der Zerlegung mit Mineralsäure einen grünlichen flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen in Äther gelöst wurde; die ätherische Lösung schüttelte man nach dem Tschirch'schen Verfahren der Reihe nach mit einprozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und KOH-Lösung aus und zerlegte diese Ausschüttelungen mit Säure. Die erhaltenen Fällungen waren jedoch sehr luftempfindlich und verwandelten sich (trotz Anwendung von SO_2, CO_2 und Vakuum) bald in braune harzige Massen, deren weitere Verarbeitung aussichtslos schien.

III. Der Alkoholauszug enthielt wie gewöhnlich Phlobaphene, Gerbstoffe und Zucker. Die ersteren schieden sich bei Behandlung des Alkoholextraktes mit Wasser als braungrüne, pulverige Masse aus, die durch Auflösen in heißem Alkohol und Fällung mit sehr

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die Reaktionen glichen denen der Gerbstoffe. Die letzteren wurden als Bleisalze gefällt und in bekannter Weise isoliert. Sie bilden eine braune, amorphe, trockene Masse. Die Kalischmelze lieferte Brenzkatechin (nachgewiesen durch die qualitativen Reaktionen).

Reaktionen der Gerbstoffe in wässeriger Lösung:

Eisenchlorid, Kupferacetat und -sulfat: grüne Niederschläge; Bleizucker: braune Fällung; Kaliumbichromat und Ammonmolybdat: braune Niederschläge; Kaliumnitrit. und Salzsäure, Bromwasser, Zinnchlorid, Ätzbaryt: gelbe Fällungen; Brucinlösung, Kochsalz-Gelatine und Formalin-Salzsäure: graue oder gelbgraue Niederschläge.

Im Filtrat der Bleiniederschläge fand sich Invertzucker.

Nachweis

Eine Lösung, die pro 100 cm^3 3·968 g Kupfer reduzierte, drehte im 2 dm Rohr 2·4° Ventzke nach links; daher in 100 cm^3 1·137 g Glukose und 1·080 g Fruktose. Die Zuckerlösung lieferte mit Phenylhydrazin das Phenylosazon vom Fp. 203°

IV Der Wasserauszug enthielt Mineralstoffe und Polysaccharide. Die letzteren ergaben bei der Säurehydrolyse bloß Pentosen; Galaktose und Mannose ließen sich nicht mit Sicherheit konstatieren.

Quantitative Bestimmungen:

1. 17·6533 g Trockensubstanz lieferten 0·2677 Petroläther-, 0·6710 und 1·4573 g Alkoholauszug;

2. 15·6563 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung lieferten 0·260 g Trockenrückstand und 0·018 g Extraktasche; 100 cm^3 derselben Lösung benötigten zur Neutralisation 1·7 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0·00627$ g KOH); 300 cm^3 derselben Lösung. auf 25 cm^3 eingeengt, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, gaben (nach Abzug der Asche) 0·218 g Polysaccharide; 100 cm^3 derselben Lösung nach der offiziellen Methode entgerbt, gaben 0·1783 g Rückstand, somit 0·0817 g Gerbstoffe; 100 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm^3 gebracht, 40 cm^3 des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0429 g Kupfer;

3. 4·1312 Trockensubstanz lieferten nach der Wendermethode 2·343 Rohfaser.

4. 3·0152 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 15·81 cm^3 H_2SO_4 (1 $cm^3 = 0·00309$ g N);

2·367 g Trockensubstanz ergaben 0·0921 g Asche.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz

Petrolätherauszug	1·52	Sämtl. in Wasser lösl. Stoffe	16·60
Ätherauszug	3·80	wasserlösliche Mineralstoffe	1.15
Alkoholauszug	8·25	freie Säure (als KOH)	0·68
Polysaccharide	4·64	Rohfaser	56·73
Gerbstoffe	5·22	Gesamtstickstoff	1·62
Reduzierender Zucker	3·91	Gesamtasche	3·89

Die in den vorliegenden Untersuchungen angegebenen Mikroanalysen und Mikromolekulargewichtsbestimmungen sind von den Herren Dr. A. Friedrich (Wien), Prof. Dr. K. Öttinger (Wien) und Dr. O. Wintersteiner (Graz) ausgeführt worden, wofür wir ihnen unseren besten Dank sagen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Zellner Julius

Artikel/Article: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. X. Zur Chemie der Rinden. 309-331