

Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen.

XII. Mitteilung.

Über die flüchtigen Bestandteile der Eichenblätter.

Von

Hartwig Franzen.

(Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)
(Der Redaktion zugegangen am 3. Februar 1921.)

In einer Reihe von Mitteilungen¹⁾ konnte ich gemeinschaftlich mit Theodor Curtius über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchen- und der Edelkastanienblätter berichten. Es wurde gefunden, daß in beiden Pflanzen im großen und ganzen die gleichen flüchtigen Stoffe vorhanden sind. Ich habe nun weiterhin die Blätter der Traubeneiche (*Quercus sessiliflora*) untersucht, um zu sehen, ob in dieser Pflanze die gleichen flüchtigen Substanzen wie in den beiden vorhin erwähnten vorkommen.

Die vorläufige Verarbeitung der Blätter wurde schon im Jahre 1913 in Heidelberg durchgeführt; die endgültige Untersuchung der verschiedenen Destillate konnte jedoch wegen des Krieges erst jetzt vorgenommen werden. Auch diesmal wurde mir die Bewältigung der großen Blättermengen (1500 kg) wesentlich dadurch erleichtert, daß mir die Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik einen Laboranten zur Ver-

¹⁾ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse: Abteilung B. Biologische Wissenschaften, Jahrgang 1912, 1. Abhandlung; Abteilung A. Mathematisch-physikalische Wissenschaften, Jahrgang 1912, 7. Abhandlung, 8. Abhandlung, 9. Abhandlung, Jahrgang 1915, 5. Abhandlung, Jahrgang 1918, 4. Abhandlung, Liebigs Annalen 404 (1914) 93.

fügung stellte und Herr Oberförster Krutina die Blätter herbeischaffen ließ. Beiden spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Die Blätter wurden genau so behandelt, wie früher bei den Hainbuchen- und Edelkastanienblättern beschrieben worden ist. Die feingemahlten Eichenblätter wurden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis das Destillat ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzierte, dann mit Baryt neutralisiert und wiederum der Wasserdampfdestillation unterworfen. In dem Destillationsrückstand sind die Säuren als Barytsalze enthalten (Säureanteil): Das Destillat von den Barytsalzen, in welchem die Aldehyde und Alkohole enthalten sind, wurde zur Umwandlung der ersteren in die entsprechenden Säuren in der Kälte so lange mit frisch gefälltem Silberoxyd gerührt, bis der Geruch des Blätteraldehydes verschwunden war und einem sehr angenehmen Himbeergeruch Platz gemacht hatte. Das Verhalten war also auch hier wieder genau das gleiche wie bei den Hainbuchen- und Edelkastanienblättern. Zur Umwandlung der Silbersalze in Barytsalze wurde nach Zusatz von Barytwasser noch mehrere Stunden gerührt, vom Silber und Silberoxyd abfiltriert und das Filtrat so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr nach Himbeeren roch. In dem Destillationsrückstand sind dann die ursprünglichen Aldehyde als Barytsalze der entsprechenden Säuren enthalten (Aldehydanteil), und in dem Destillat alle flüchtigen Substanzen, welche keine Säuren oder Aldehyde sind (Alkoholanteil).

Säureanteil.

Der Destillationsrückstand von den Aldehyden und Alkoholen wurde vom Baryumcarbonat abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade weit eingedampft und die Salze aufbewahrt, bis alle Eichenblätter verarbeitet waren. Die Gesamtmenge wurde dann mit Phosphorsäure angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Auf dem Destillat schwammen wenige braune Öltropfen; es besaß wieder den eigentümlichen, an eine

Gerberei oder Schusterwerkstatt erinnernden Geruch, welcher auch bei der Verarbeitung der Hainbuchenblätter und Edelkastanienblätter an der gleichen Stelle auftrat. Das Destillat wurde ausgeäthert.

Ein Teil der ausgeätherten Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert. Auch in diesem Falle färbte sich die Flüssigkeit, ebenso wie bei der Verarbeitung der Hainbuchen- und Edelkastanienblätter, sobald Neutralisation eingetreten war, intensiv gelb. Die neutralisierte Lösung wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Ein Teil der Lösung ließ auf Zusatz von Silbernitratlösung einen dicken farblosen Niederschlag fallen, der beim Erwärmen der Aufschlammung schwarz wurde. Ein anderer Teil gab in der Kälte mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag; beim Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich jedoch allmählich ein farbloser kristalliner Niederschlag ab, der sich nach dem Abfiltrieren beim Übergießen mit Ammoniak schwarz färbte; es lag also Calomel vor. Der Rest der Lösung wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, der Rückstand im Vakuum über Kali und Schwefelsäure vollständig zur Trockne gebracht, fein gepulvert, mit Schwefelsäure übergossen, schwach erwärmt und die entwickelten Gase mit Hilfe eines Kohlendioxidstromes durch Kochsalz-Kupferchlorürlösung geleitet. Diese gab nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorürlösung sofort einen schwarzen Niederschlag von metallischem Palladium. Diese drei Reaktionen beweisen einwandfrei, daß in dem Säureanteil Ameisensäure vorhanden ist.

Der Rest der ausgeätherten, nicht neutralisierten Lösung wurde längere Zeit mit feingepulvertem, gefällttem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und dadurch die Ameisensäure zerstört. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, vom Quecksilber und Quecksilberoxyd abfiltriert, das Filtrat angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte; es wurde mit Natronlauge titriert, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der berechneten Menge $n/1$ -Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit

Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Lange, farblose flache Nadeln.

0,2538 g Substanz gaben 0,1636 g Ag.

Ber. f. $C_9H_9O_2Ag$	Gef.
64,65% Ag	64,46% Ag.

Nach der Analyse liegt essigsäures Silber vor. In dem Säureanteil kommt also Essigsäure vor.

Die ätherische Lösung der Säuren wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieben 0,8 g eines dicken braungelben Öles, aus welchem bei längerem Stehen wenig feste Bestandteile auskristallisierten. Es besaß einen eigentümlichen Geruch und löste sich in viel verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; beim Ansäuern wurde die Lösung farblos, beim Alkalischemachen trat die gelbe Farbe wieder auf. Das Öl entfärbte eine Chloroformlösung von Brom augenblicklich. In der Säure sind also ungesättigte Bindungen enthalten.

0,2543 g Substanz verbrauchten 14,1 ccm n/10-NaOH.

Aus der Titration berechnet sich das Äquivalentgewicht unter der Annahme einer einbasischen Säure zu 180,4. Dieses liegt unter der Voraussetzung, daß eine Doppelbindung in der Säure enthalten ist, zwischen dem einer Säure $C_{10}H_{18}O_2 = 170,14$ und dem einer Säure $C_{11}H_{20}O_2 = 184,16$.

Die titrierte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der berechneten Menge n/1-Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

0,1611 g Substanz gaben 0,0585 g Ag

Ber. f. $C_{11}H_{19}O_2Ag$	37,06% Ag	Gef.
„ „ $C_{12}H_{21}O_2Ag$	35,36% Ag	36,31% Ag.

Nach der Analyse des Silbersalzes ist das Äquivalentgewicht etwas höher als nach der Titration. Jedenfalls bestehen die ätherlöslichen Säuren aus einem Gemisch von höheren ungesättigten Säuren, von denen die höchste mindestens 11 Kohlenstoffatome enthält.

In den Traubeneichenblättern sind also folgende flüchtigen Säuren enthalten:

Ameisensäure,
Essigsäure,
höhere ungesättigte Säuren.

Aldehydanteil.

Die wäßrigen Lösungen der Barytsalze der den Aldehyden entsprechenden Säuren, die Destillationsrückstände des Alkoholanteils, wurden auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und aufbewahrt, bis alle Eichenblätter verarbeitet waren. Die Gesamtmenge wurde dann noch weiter eingedampft, der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Auf der unangenehm ranzig riechenden Flüssigkeit schwammen reichlich gelbe Öltropfen; sie wurde ausgeäthert und die wäßrige und ätherische Lösung gesondert weiter verarbeitet.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde vom Äther befreit, ein Teil mit Natronlauge neutralisiert und ziemlich weit eingedampft. Ein Teil der Lösung gab mit Silbernitratlösung einen dicken farblosen Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Aufschlammung schwärzte. Ein anderer Teil gab mit Quecksilberchlorid in der Kälte keine Fällung; beim Erwärmen fiel jedoch allmählich ein farbloser kristalliner Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren beim Übergießen mit Ammoniak schwarz wurde; es lag also Calomel vor. Der Rest der Lösung wurde vollständig zur Trockne eingedampft und durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in der weiter oben geschilderten Weise auf die Bildung von Kohlenoxyd geprüft. Auch diesmal gab die Kochsalz-Kupferchlorürlösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorürlösung einen schwarzen Niederschlag von met. Palladium. Die Reaktionen zeigen eindeutig, daß unter den von Äther nicht aufgenommenen Säuren Ameisensäure vorhanden ist. Die Säure entsteht aber nicht, wie früher nachgewiesen werden konnte, durch Oxydation von Formaldehyd, sondern von Methylalkohol.

Der Rest der ausgeätherten nicht neutralisierten Lösung

wurde zur Zerstörung der Ameisensäure längere Zeit mit gelbem Quecksilberoxyd unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Natronlauge versetzt, vom Quecksilber und Quecksilberoxyd abfiltriert, angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Nachdem es mit n/1-NaOH neutralisiert worden war, wurde es auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der berechneten Menge n/1-Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Flache farblose Nadeln.

0,5322 g Substanz gaben 0,3430 g Ag.

Ber. f. $C_6H_8O_2Ag$

64,65% Ag.

Gef.

64,45% Ag.

Nach der Analyse liegt essigsaures Silber vor. Unter den flüchtigen Aldehyden der Eichenblätter ist also Acetaldehyd vorhanden.

Die ätherische Lösung der Säuren wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand der gebrochenen Destillation im Vakuum unterworfen.

1. Fraktionierung.

D 11 mm.

1. 50—100° 2,0 g.

2. 100—110° 5,7 g.

3. 110—125° 9,5 g.

Im Kolben hinterblieben 2 g eines gelbbraunen Rückstandes, der beim Abkühlen zum Teil salbenartig erstarrte.

Fraktion 1 und 2 blieben bei Zimmertemperatur flüssig, Fraktion 3 erstarrte zum größten Teil zu einer farblosen Kristallmasse. In Eis blieb Fraktion 1 ebenfalls flüssig, Fraktion 2 dagegen schied reichliche Mengen farbloser Kristalle ab. Fraktion 2 und 3 wurden in Eis gestellt und die festen und flüssigen Anteile durch Absaugen auf einer mit fließendem Eiswasser gekühlten Nutsche voneinander getrennt. Der Filterrückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert, wobei farblose Nadelchen erhalten wurden, die bei 32—33° schmolzen und Bromlösung augenblicklich entfärbten. Es lag also α - β -Hexylen-

säure vor. Unter den flüchtigen Aldehyden der Eichenblätter kommt also, wie auch schon früher¹⁾ nachgewiesen werden konnte, in reichlicher Menge α - β -Hexylenaldehyd vor, und zwar überwiegt seine Menge bei weitem die aller andern Aldehyde.

2. Fraktionierung.

Die bei 0° flüssigen Anteile der Fraktionen 2 und 3 der 1. Fraktionierung wurden der gebrochenen Destillation im Vakuum unterworfen.

D 11 mm.

1. 70—90°	0,6 g.
2. 90—100°	0,7 g.
3. 100—105°	1,3 g.
4. 105—110°	3,1 g.
5. 110—115°	1,4 g.

Im Kolben blieb nur ein ganz geringfügiger gelbbrauner Rückstand. Bei — 15° schieden Fraktion 1 und 2 keine festen Bestandteile ab, Fraktion 3 dagegen recht erhebliche Mengen farbloser Nadeln. In Eis schied Fraktion 3 keine festen Anteile ab, Fraktion 4 erstarrte ziemlich vollständig bis auf geringe Mengen Öl und verflüssigte sich wieder bei Zimmertemperatur (25°); Fraktion 5 erstarrte in Eis vollständig und schmolz zum größten Teil wieder bei Zimmertemperatur.

Die einzelnen Fraktionen bis auf 1 wurden titriert, aus den verbrauchten ccm n/10-NaOH das Äquivalentgewicht unter der Annahme berechnet, daß eine einbasische Säure vorlag, die neutralisierte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand mit der berechneten Menge n/1-Silbernitratlösung versetzt, die Silbersalze abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und analysiert.

Fraktion 2.

0,2502 g verbrauchten 23,3 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht 107,4.

0,1300 g Silbersalz gaben 0,0908 g Ag.

Gef. 50,69% Ag.

¹⁾ Liebigs Annalen 390 (1912) 103.

Fraktion 3.

0,2430 g verbrauchten 21,3 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht 114,1.

0,2460 g Silbersalz gaben 0,1216 g Ag.

Gef. 49,43% Ag.

Fraktion 4.

0,2564 g verbrauchten 22,3 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht 115,0.

0,2510 g Silbersalz gaben 0,1239 g Ag.

Gef. 49,36% Ag.

Fraktion 5.

0,2707 g verbrauchten 23,2 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht 118,0.

0,1594 g Silbersalz gaben 0,0780 g Ag.

Gef. 48,93% Ag.

Destillationsrückstand.

0,1123 g verbrauchten 6,2 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht 181,1.

Alle Fraktionen und auch der Destillationsrückstand entfärbten augenblicklich eine Chloroformlösung von Brom; es sind also überall Säuren mit ungesättigten Bindungen vorhanden. Fraktion 2 dürfte nach der Analyse und dem Siedepunkt aus einem Gemisch von Valeriansäure (Äquivalentgewicht 102,8, S.-P. der Isovaleriansäure 86° bei 10,7 mm), α - β -Hexylensäure (Äquivalentgewicht 114,08, S.-P. 108 bis 110° bei 11 mm) und Capronsäure (Äquivalentgewicht 116,10, S.-P. der n-Capronsäure 101° bei 10,3 mm) bestehen. Titration und Analyse des Silbersalzes von Fraktion 3 deuten darauf hin, daß in ihr eine annähernd reine Hexylensäure vorliegt; dagegen spricht aber ihr Verhalten beim Abkühlen. Bei -15° schieden sich recht erhebliche Mengen farbloser Nadeln ab, in denen wohl α - β -Hexylensäure vorliegen dürfte; bei 0° trat aber keine Kristallisation ein, die unbedingt hätte erfolgen müssen, wenn die Säure annähernd rein gewesen wäre, da diese bei $32-33^{\circ}$ schmilzt. Gegen ein Gemisch von Valeriansäure und Hexylensäure spricht das hohe Äquivalentgewicht. Fraktion 3 dürfte im wesentlichen ein Gemisch von α - β -Hexylensäure und Capronsäure sein, wofür auch der Siedepunkt spricht. Das Äquivalentgewicht von Fraktion 4

(115,0) liegt zwischen dem der α - β -Hexylensäure (114,08) und dem der Capronsäure (116,1). Dafür, daß diese Fraktion im wesentlichen aus einem Gemisch dieser beiden Säuren besteht, spricht weiterhin der Siedepunkt (105–110°) und das Verhalten beim Abkühlen; die Fraktion erstarrte in Eis ziemlich vollständig bis auf geringe ölige Anteile, schmolz aber bei Zimmertemperatur wieder vollständig. Das Äquivalentgewicht von Fraktion 5 (118,0) liegt schon über dem der Capronsäure; sie dürfte nach dem Siedepunkt (110–115°) im wesentlichen aus α - β -Hexylensäure und wenig einer höheren Säure bestehen; hierfür spricht auch das Verhalten der Säure beim Abkühlen; sie erstarrte bei 0° vollständig, verflüssigte sich aber bei Zimmertemperatur wieder zum Teil. Ob die beigemischte Säure der C₇- oder C₈-Reihe angehört, läßt sich nicht entscheiden und ebensowenig, ob sie gesättigter oder ungesättigter Natur ist, denn die Fähigkeit der Fraktion, Bromlösung zu entfärben, kann natürlich von der in überwiegender Menge vorhandenen α - β -Hexylensäure herrühren. Daß sie aber höchst wahrscheinlich ungesättigter Natur ist, dafür spricht, daß die andern höheren, später zu besprechenden Säuren ebenfalls ungesättigte Bindungen enthalten. Der Destillationsrückstand entfärbte kräftig Bromlösung, es sind also ungesättigte Bindungen vorhanden. Das Äquivalentgewicht liegt zwischen dem einer Säure C₁₀H₁₈O₂ (170,14) und C₁₀H₂₀O₂ (184,16). Jedenfalls besteht der Destillationsrückstand aus einem Gemisch höherer ungesättigter Säuren.

3. Fraktionierung.

Die Fraktion 1 der 1. Fraktionierung (S.-P. 50–100° bei 11 mm) und Fraktion 1 der 2. Fraktionierung (S.-P. 70–90° bei 11 mm) wurden vereinigt und wiederum fraktioniert.

D 11 mm.

1. 50–60°	0,25 g.
2. 60–70°	0,5 g.
3. 70–80°	0,4 g.
4. 80–100°	4 Tropfen.
5. 100–107°	0,2 g.

Der Kolben war fast leer.

Die einzelnen Fraktionen wurden ebenso wie die von der 2. Fraktionierung behandelt.

Fraktion 1.

0,2408 g verbrauchten 25,8 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 93,3.

Fraktion 2.

0,2523 g verbrauchten 25,1 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 100,5.

Fraktion 3.

0,2694 g verbrauchten 25,3 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 106,5.
0,2665 g Silbersalz gaben 0,1357 g Ag.
Gef. 50,89% Ag.

Fraktion 5.

0,1743 g verbrauchten 14,8 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 117,8.
0,1824 g Silbersalz gaben 0,0900 g Ag.
Gef. 48,84% Ag.

Das Äquivalentgewicht der Fraktion 1 (93,3) liegt zwischen dem der Buttersäure (88,06) und dem der Valeriansäure (102,08), und zwar näher an dem der ersteren. Es dürfte hiernach ein Gemisch von viel Buttersäure und wenig Valeriansäure vorliegen. Hiermit stimmt annähernd der Siedepunkt der Fraktion überein. In dem gleichen Kolben siedete eine von Kahlbaum bezogene Buttersäure bei 61—63° (12 mm) und eine von der gleichen Firma bezogene Isovaleriansäure bei 73—75° (12 mm). Ferner spricht dafür, daß die Fraktion mit Wasser mischbar war, mit Zinkacetat kein festes Zinksalz lieferte und in Verdünnung intensiv nach Buttersäure roch. Ungesättigte Säuren lagen nicht vor, denn eine Chloroformlösung von Brom wurde von der Fraktion nicht entfärbt. Ob die Buttersäure nun n-Buttersäure oder Isobuttersäure war, ließ sich wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht entscheiden; wahrscheinlich dürfte n-Buttersäure vorliegen, da diese Säure an der gleichen Stelle bei der Hainbuche aufgefunden wurde. Das Äquivalentgewicht von Fraktion 2 (100,5) liegt nahe bei dem der Valeriansäure (102,08). Eine mit Iso-

valeriansäure von Kahlbaum unter den gleichen Umständen ausgeführte Titration ergab das Äquivalentgewicht 100,08. Für reine Isovaleriansäure liegt der Siedepunkt etwas zu niedrig; die Fraktion dürfte jedoch im wesentlichen aus dieser Säure, gemischt mit wenig Buttersäure, bestehen. Merkwürdigerweise gab sie, worauf später noch zurückzukommen sein wird, kein festes Zinksalz mit Zinkacetat. Ungesättigte Säuren waren nicht vorhanden, denn eine Bromlösung in Chloroform wird nicht entfärbt. Das Äquivalentgewicht von Fraktion 3 (106,5) liegt etwas höher als das der Valeriansäure. Es ist also schon eine höhere Säure beigemischt; diese Säure dürfte Capronsäure und nicht α - β -Hexylensäure sein, denn die Fraktion entfärbte eine Bromlösung in Chloroform nicht. Hiefür spricht auch der Siedepunkt. Fraktion 4 war zu geringfügig, um eingehender untersucht zu werden. Das Äquivalentgewicht der Fraktion 5 (117,8) liegt nahe bei dem der Capronsäure, aber schon etwas höher, so daß ihr wenig einer höheren Säure beigemischt war. Die Fraktion enthielt auch α - β -Hexylensäure, denn beim Einstellen in Eis schieden sich farblose Nadeln aus und außerdem wurde Bromlösung kräftig entfärbt; beim Schütteln mit Zinkacetatlösung entstanden feste Zinksalze. Fraktion 5 dürfte im wesentlichen aus Capronsäure und α - β -Hexylensäure, gemischt mit wenig einer höheren Säure, bestehen; mit dieser Annahme stimmt auch der Siedepunkt überein.

Im vorhergehenden ist mehrfach das Verhalten der verschiedenen Fraktionen gegen Zinkacetat geprüft worden, weil August Freund¹⁾ in diesem Reagens ein Mittel zur Unterscheidung von Capronsäure und Valeriansäure gefunden zu haben glaubt. Er schreibt: „Bringt man zu einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd Capronsäure, so entsteht alsbald ein kristallinischer Niederschlag (ein Verhalten, welches weder Buttersäure noch auch Valeriansäure zeigt, und somit zur Erkennung der Capronsäure resp. Unterscheidung von der Valeriansäure dienen kann), der in der darüber stehenden Flüssig-

¹⁾ J. pr. Ch. 3 (1871) 232.

keit beim Erwärmen sich teilweise löst und beim Erkalten daraus in Blättern kristallisiert.“ Um zu sehen, ob Zinkacetatlösung tatsächlich zur Unterscheidung von Capronsäure und Valeriansäure dienen kann, was ja für den vorliegenden Fall wesentlich gewesen wäre, wurde eine Reihe von Fettsäuren mit dem Reagens behandelt. In kleine Reagenzgläschen wurde die gleiche Menge 10%ige Zinkacetatlösung gegeben, drei Tropfen der zu prüfenden Säure aus einem Capillarröhrchen hinzugefügt und umgeschüttelt. *n*-Buttersäure und *i*-Buttersäure, beides Präparate von Kahlbaum, lösten sich ohne weitere Veränderung in der Zinkacetatlösung auf; *n*-Valeriansäure, von Merck bezogen, gab sofort ein Zinksalz, welches beim Erhitzen in Lösung ging und beim Erkalten wieder auskristallisierte. *i*-Valeriansäure, Präparat von Kahlbaum, gab ebenfalls sofort ein Zinksalz, aber weit reichlicher als die *n*-Valeriansäure; beim Erhitzen ging es in Lösung und schied sich beim Erkalten wieder aus. Gärungscapronsäure, Merck'sches Präparat, gab sofort ein Zinksalz, aber nicht so reichlich wie die *i*-Valeriansäure; beim Erhitzen ging es in Lösung und schied sich beim Erkalten wieder aus. α - β -Hexylensäure gab ebenfalls sofort ein Zinksalz; beim Erhitzen ging es zum Teil in Lösung, zum Teil schmolz es zu Öltropfen zusammen; beim Erkalten bildete sich ein Brei farbloser Kristalle. Die Angabe von Freund, daß Zinkacetatlösung zur Unterscheidung von Capronsäure und Valeriansäure dienen kann, ist jedenfalls nicht zutreffend; vielleicht läßt sich das Reagens zur Unterscheidung von Buttersäure und Valeriansäure verwenden.

Der gelbbraune Rückstand von der 1. Fraktionierung wurde der Vakuumdestillation unterworfen.

D 12 mm.

1. 125—150°.

2. 150—165°.

Im Kolben blieb ein ziemlich beträchtlicher gelbbrauner Rückstand, der bei Zimmertemperatur salbenartig fest wurde; im Halse des Kolbens hatten sich einige farblose Kriställchen angesetzt. Beide Fraktionen waren gelbe Öle; Fraktion 1 blieb bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur flüssig, aus Frak-

tion 2 schieden sich bei Zimmertemperatur recht beträchtliche Mengen von Kristallen ab. Beide Fraktionen und auch der Destillationsrückstand entfärbten augenblicklich eine Chloroformlösung von Brom; es liegen also ungesättigte Säuren vor. Fraktion 1 war zu klein, um eine analytische Untersuchung zu gestatten.

Fraktion 2.

0,3127 g verbrauchten 16,8 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 186,1.

Destillationsrückstand.

0,2704 g verbrauchten 9,5 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht 284,6.

Das Äquivalentgewicht von Fraktion 2 (186,1) liegt nahe bei dem einer ungesättigten Säure $C_{11}H_{20}O_2$ (184,16) und das des Destillationsrückstandes (284,6) nahe bei dem einer Säure $C_{18}H_{34}O_2$ (282,27). Jedenfalls besteht der Destillationsrückstand der 1. Fraktionierung aus einem Gemisch höherer ungesättigter Säuren, von denen die höchste mindestens der C_{18} -Reihe angehört.

In dem Säuregemisch, welches bei der Oxydation des Destillates von den Säuren mit Silberoxyd entsteht, kommen also vor: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, α - β -Hexylensäure, Capronsäure und höhere ungesättigte Säuren, von denen die höchste mindestens der C_{18} -Reihe angehört. Alle diese Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche ihren Ursprung dem Methylalkohol verdankt, müssen aus den entsprechenden Aldehyden entstanden sein. In den Blättern der Traubeneiche kommen also vor:

Acetaldehyd,

Butyraldehyd,

Valeraldehyd,

α - β -Hexylenaldehyd,

Capronaldehyd,

Höhere ungesättigte Aldehyde, von denen der höchste mindestens der C_{18} -Reihe angehört.

Alkoholanteil.

Das wäßrige Destillat von den oxydierten Aldehyden, welches intensiv nach Himbeeren und Rosen roch, wurde mehrfach cohobiert und das letzte Destillat, welches intensiv nach Rosen roch und auf welchem gelbe Öltropfen schwammen, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieben 2,5 g eines schwach gelben Öles, welches intensiv und sehr angenehm nach Rosen roch. Da die Menge viel zu gering war, um eine sorgfältige Fraktionierung zuzulassen, wurden lediglich die Siedegrenzen festgestellt. Bei einem Druck von 15 mm destillierte das Öl zwischen 40—100°; die Hauptmenge ging bei 60—70° über; im Kolben blieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand. Das Alkoholgemisch entfärbte kräftig Bromlösung. Beim Schütteln mit essigsaurer Semicarbazidlösung bildete sich kein Semicarbazon und beim Schütteln mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung trat keine Trübung und Gelbfärbung ein; Ketone sind also kaum vorhanden.

Es liegt also hier, ebenso wie bei dem gleichen Anteil aus den Hainbuchen- und Edelkastanienblättern, ein Gemisch ungesättigter Alkohole vor. Die Siedegrenzen sind die gleichen wie bei dem Alkoholgemisch aus den eben erwähnten Pflanzen. Da die Hauptmenge bei 60—70° übergang, dürfte das Gemisch in der Hauptsache wie bei den andern Pflanzen auch aus Hexenol $C_6H_{20}O$ bestehen. Aber auch die in der Hainbuche aufgefundenen niederen Homologen, Butenol und Pentenol dürften vorhanden sein, da schon eine recht beträchtliche Menge des Gemisches bei 40—60° übergang.

In den Traubeneichenblättern kommen also folgende Alkohole vor:

- Methylalkohol,
- Niedere Homologe des Hexenols,
- Hexenol,
- Höhere ungesättigte Alkohole.

Insgesamt sind in den Blättern der Traubeneiche durch die vorliegende Arbeit die folgenden flüchtigen Stoffe nach-

gewiesen worden; zum Vergleich sind die in der Hainbuche und Edelkastanie aufgefundenen daneben gestellt.

Hainbuche:	Edelkastanie:	Traubeneiche:
Ameisensäure	Ameisensäure	Ameisensäure
Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure
Hexylensäure	—	—
Höhere ungesättigte Säuren	Höhere ungesättigte Säuren	Höhere ungesättigte Säuren
Acetaldehyd	Acetaldehyd	Acetaldehyd
—	Propylaldehyd	—
n-Butyraldehyd	Butyraldehyd	Butyraldehyd
Valeraldehyd	Valeraldehyd	Valeraldehyd
α - β -Hexylenaldehyd	α - β -Hexylenaldehyd	α - β -Hexylenaldehyd
—	Capronaldehyd	Capronaldehyd
Höhere ungesättigte Aldehyde	Höhere ungesättigte Aldehyde	Höhere ungesättigte Aldehyde
Methylalkohol	Methylalkohol	Methylalkohol
Butenol	Niedere Homologe des Hexenols	Niedere Homologe des Hexenols
Pentenol	Hexenol	Hexenol
Hexenol	—	—
Alkohol $C_8H_{14}O$	—	—
Höhere ungesättigte Alkohole	Höhere ungesättigte Alkohole	Höhere ungesättigte Alkohole

Es zeigt sich also, daß in allen drei Pflanzen wesentlich die gleichen flüchtigen Stoffe vorhanden sind.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnte ich gemeinsam mit Adolf Wagner zeigen, daß in 40 verschiedenen Pflanzen ein Gemisch ungesättigter Alkohole vorkommt, so daß man wohl mit großer Sicherheit behaupten kann, daß Hexenol, niedere und höhere Homologe dieses Körpers normale Bestandteile aller grünen Pflanzen sind. Von den Aldehyden und Säuren, wie sie in den weiter oben erwähnten Pflanzen vorhanden sind, wird man dies nicht mit so großer Sicherheit behaupten können, da das Material noch zu wenig umfangreich ist. Immerhin deutet aber die Übereinstimmung der Zusammensetzung der flüchtigen Stoffe darauf hin, daß auch

¹⁾ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Abteilung A. Mathematisch-physikalische Wissenschaften 1920, 2. Abh.

die in den drei Pflanzen nachgewiesenen Aldehyde und Säuren normale Bestandteile der grünen Pflanzen sind.

Welche Bedeutung diese Substanzen für den Stoffwechsel der Pflanzen haben, darüber läßt sich heute kaum etwas aussagen. Immerhin drängt sich durch den Nachweis einer Reihe homologer ungesättigter Aldehyde, von denen das höchste Glied mindestens der C_{18} -Reihe angehört, in der Traubeneiche und auch das Vorkommen von höheren ungesättigten Aldehyden in der Hainbuche und der Edelkastanie darauf hin, daß diese Körper in engem Zusammenhang mit der Fettsäuresynthese durch die Pflanze stehen. Weitere Untersuchungen über die Natur der höheren ungesättigten Aldehyde sollen folgen.