

## SIEGFRIED BECKMANN und ALBRECHT MANZ

## Über einige Inhaltsstoffe der Bucheckern

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

(Eingegangen am 29. September 1958)

Aus Bucheckernpreßkuchen wurde Fumarsäure isoliert sowie *p*-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, *p*-Hydroxy-zimtsäure und Ferulasäure auf papierchromatographischem und spektralanalytischem Wege nachgewiesen.

Als Inhaltsstoffe der Bucheckern sind bisher, außer Kohlenhydraten, Eiweiß und Fett, noch Cholin<sup>1)</sup> und Oxalsäure<sup>2)</sup> nachgewiesen worden. Im Rahmen einer Untersuchung über die Ursachen der durch Bucheckern gelegentlich hervorgerufenen Vergiftungserscheinungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurden auch einige Substanzen gefunden, die in den vorliegenden Konzentrationen mehr oder weniger unschädlich sind.

Durch Extraktion von entfetteten Bucheckernpreßkuchen mit verd. Natriumcarbonatlösung und erschöpfende Perforation des eingeeengten und angesäuerten Extraktes mit Äther wurde eine schmierige Masse erhalten, die im folgenden als „Säureauszug“ bezeichnet wird. Aus diesem wurde durch Behandlung mit Lösungsmitteln Fumarsäure gewonnen und durch Titration und Misch-Schmelzpunkt sowie durch Hydrierung zu Bernsteinsäure identifiziert.

Aus dem Säureauszug gelang es ferner, auf papierchromatographischem Wege Ferulasäure, *p*-Hydroxy-zimtsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure und Vanillinsäure zu isolieren und durch ihre  $R_F$ -Werte, ihre Farbreaktionen mit natriumcarbonatalkalischer diazotierter Sulfanilsäure, die Fluoreszenz der beiden ersteren im UV-Licht in Ammoniakatmosphäre und durch Vergleich ihrer UV-Spektren zu identifizieren.

Tab. 1.  $R_F$ -Werte<sup>3)</sup> der aromatischen Hydroxysäuren in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Farbreaktionen mit diazotierter Sulfanilsäure<sup>4)</sup>

	Bu/Ac/H <sub>2</sub> O (4:1:5) absteigend	Bu/1.5 <i>n</i> NH <sub>3</sub> (1:1) aufsteigend	Pro/konz. NH <sub>3</sub> (7:3) aufsteigend	Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure	
Ferulasäure	0.92	0.15	0.11	0.43 *) 0.38 *)	violettrot
<i>p</i> -Hydroxy-zimtsäure	0.95	0.23	0.16	0.51 *) 0.46 *)	karminrot
<i>p</i> -Hydroxy-benzoesäure	0.91	0.12	0.08	0.32	gelb
Vanillinsäure	0.90	0.09	0.05	0.25	orange

Bu = n-Butanol, Ac = Eisessig, Pro = n-Propanol \*)  $R_F$ -Werte der *cis-trans*-Isomeren<sup>5)</sup>

Nach der Hydrolyse der Extrakte wurde eine Zunahme der Menge an Hydroxysäuren beobachtet. Es ist daher anzunehmen, daß sie zum Teil glykosidisch gebunden

1) K. G. BERGNER, Süddtsch. Apotheker-Ztg. 1947, 62.

2) TH. SABALITSCHKA, Apotheker-Ztg. 33, 477 [1918]; Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 30, 299 [1920].

3) Chromatographierpapier: Schleicher & Schüll 2043 b. Temp. 18–20°.

4) H. BÖRNER, Beitr. Biol. Pflanzen 33, 58 [1956].

5) H. A. WILLIAMS, Chem. and Ind. 1955, 120.

vorliegen. Folgende Zucker wurden im Heißwasserextrakt aus Bucheckernpreßkuchen festgestellt:

Tab. 2.  $R_F$ -Werte<sup>3)</sup> und Farbreaktionen<sup>6)</sup> der im Heißwasserextrakt aus Bucheckernpreßkuchen gefundenen Zucker

	Bu/Ac/H <sub>2</sub> O (4:1:5) aufsteigend	Bu/A/H <sub>2</sub> O (4:1:5) + 1% NH <sub>3</sub> aufsteigend	Anilin/ Phthal- säure	Phloro- glucin/ Trichloressigsäure	Orcin/ resorcin/ Naphtho- resorcin/ säure	
Fructose	0.24	0.14	gelb-fl.	o.-b.	gelb	rot
Saccharose	0.14	0.04	—	o.-b.	gelb	rot
Glucose	0.19	0.11	braun	—	—	—
Raffinose	0.06	0.01	—	rötlich	gelb	rot

Bu = n-Butanol, Ac = Eisessig, A = Äthanol, o.-b. = orangebraun, fl. = fluoreszierend

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. BÖRNER, Hohenheim, für die Überlassung von Vergleichssubstanzen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Säureauszug aus Bucheckernpreßkuchen:** 10 kg Bucheckernpreßkuchen werden fein gemahlen und im Durchlauf mit 50 l ca. 0.1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahiert. Der stark schäumende braune Extrakt wird durch Einsprühen in einen auf dem Wasserbade erwärmten evakuierten Destillationskolben auf ca. 3 l eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 2 Tage mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wird 3 mal mit 0.2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeschüttelt und die angesäuerte Lösung wieder 2 Tage mit Äther perforiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine gelbbraune schmierige Masse.

**Fumarsäure:** Ein Teil des Säureauszuges wird mit wenig Äther verrieben, wobei ein großer Teil der braunen Verunreinigungen in den Äther geht. Der feste Rückstand wird mit wenig kaltem Äther gewaschen, wiederholt in Aceton gelöst und mit Benzin (Sdp. 80–110°) gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzin erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 286°. Mit Fumarsäure gemischt, tritt keine Depression ein. Die Substanz entfärbt natriumcarbonatalkalische Permanganatlösung.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (116.1) Äquiv.-Gew. Ber. 58.0 Gef. 58.8

0.5 g der Säure wurden in Aceton gelöst und in Gegenwart von Palladium/Bariumsulfat-Katalysator hydriert, wobei die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Aus Aceton/Benzin farblose Blättchen. Schmp. und Misch-Schmelzpunkt mit Bernsteinsäure 186°.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (118.1) Äquiv.-Gew. Ber. 59.0 Gef. 59.1

**Ferulasäure, p-Hydroxy-zimtsäure, p-Hydroxy-benzoessäure und Vanillinsäure:** 1 g des Säureauszuges wurde in 50 ccm Methanol gelöst. Von dieser Lösung wurden 0.01 ccm auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b aufgetragen und mit einem Gemisch von n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) bei 18–20° absteigend entwickelt. Durch Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure in natriumcarbonatalkalischer Lösung wurden 4 verschiedene Farbstoffe erhalten, deren Entstehung auf das Vorliegen phenolischer Substanzen hindeutete. Die hohen  $R_F$ -Werte wiesen auf Säuren hin. Die starke hellblaue bzw. violette Fluoreszenz zweier Flecke beim Betrachten im UV-Licht in Gegenwart von Ammoniakdämpfen ließ aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette vermuten.

<sup>6)</sup> H. F. LINSKENS, Papierchromatographie in der Botanik, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 62 ff.

Eine wesentlich bessere Trennung der Komponenten wurde bei aufsteigender Entwicklung mit *n*-Butanol, das mit 1.5*n* NH<sub>3</sub> gesättigt war, erreicht. Durch Vergleichschromatographie mit verschiedenen Substanzen konnten die oben genannten 4 Säuren identifiziert werden. Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurden die UV-Absorptionsspektren der papierchromatographisch erhaltenen 4 Säuren und reiner Vergleichssubstanzen aufgenommen <sup>7)</sup>.

Die *Ferula*- und *p*-Hydroxy-zimtsäure konnten auf dem bei 100° getrockneten Papierstreifen unter der UV-Lampe in Ammoniakatmosphäre sichtbar gemacht und ausgeschnitten werden. Um die *p*-Hydroxy-benzoesäure und die *Vanillinsäure* ausschneiden zu können, wurde der entwickelte Papierbogen mit gewöhnlichem Papier bis auf 3 schmale vertikal verlaufende Streifen (2 außen, 1 in der Mitte) abgedeckt. Die freibleibenden Streifen wurden mit diazotierter Sulfanilsäure besprüht. An den entstandenen Farbflecken konnten die Lauffrontbreiten der Komponenten im Chromatogramm bestimmt und die Zonen ausgeschnitten werden. Die besprühten Stellen wurden sorgfältig entfernt, da sie das UV-Spektrum empfindlich gestört hätten. Die ausgeschnittenen Papierstreifen wurden mit acetonfreiem Methanol extrahiert und mit dieser Lösung die UV-Absorptionsspektren mit einem Zeiß-Spektralphotometer M 4 Q aufgenommen.

Bei Aufnahme der Spektren der Vanillin- und *p*-Hydroxy-benzoesäure aus Bucheckern stellte sich heraus, daß noch andere, mit diazotierter Sulfanilsäure nicht kuppelnde Substanzen im Chromatogramm mitgelaufen waren. Die Entfernung der störenden Substanzen gelang durch Vakuumdestillation des Säureauszuges bei 10<sup>-1</sup> Torr. Die beiden Säuren waren in der zwischen 100 und 185° übergehenden Fraktion enthalten.

<sup>7)</sup> UV-Absorptionsspektren s. A. MANZ, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

## MINORU NAKAJIMA, ICHIRO TOMIDA und SANKICHI TAKEI

### Zur Chemie des Benzolglykols, IV<sup>1)</sup>

### Darstellung von *cis*-Benzolglykol, stereoisomeren Mucondialdehyden und Kondurit-F

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto

(Eingegangen am 29. September 1958)

Durch Oxydation des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexens (I) mit Kaliumpermanganat wurde *cis*-1.2-Dihydroxy-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (II) hergestellt. Die Entchlorierung von II mit Zinkstaub ergab das bisher unbekannte *cis*-Isomere des 5.6-Dihydroxy-cyclohexadiens-(1.3), das „*cis*-Benzolglykol“ (III). Die Glykolspaltung von III lieferte *cis,cis*-Mucondialdehyd, der sich leicht in das andere Stereoisomere umlagerte. Die Hydroxylierung des *cis*-Benzolglykols gab Kondurit-C (VIII), Kondurit-E (XIV) und den noch unbekannten diastereoisomeren Kondurit-F (X).

In den vorangehenden Mitteilungen <sup>1)</sup> berichteten wir über die Synthese von *trans*-Benzolglykol und vier diastereoisomeren Konduriten (3.4.5.6-Tetrahydroxy-cyclo-

<sup>1)</sup> a) III. Mittel.: M. NAKAJIMA, I. TOMIDA und S. TAKEI, Chem. Ber. **90**, 246 [1957];  
b) II. Mittel.: M. NAKAJIMA, I. TOMIDA, A. HASHIZUME und S. TAKEI, ebenda **89**, 2224 [1956].