

HISTOCHEMISCHE NOTIZEN ÜBER DAS BETULIN.

Von

MAXIMILIAN STEINER.

Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Eingelangt am 26. September 1936.)

1. Einleitung.

Mit Recht weist H. MOLISCH in seiner „Mikrochemie“ auf die vorzügliche Sublimierbarkeit des Betulins hin, das geradezu als ein Schulbeispiel für die Demonstration der Mikrosublimation aus dem Pflanzengewebe bezeichnet werden kann. Ein kleines Fragment der bekannten weißen Rinde unserer Weißbirken gibt ein prächtiges, reichliches Sublimat von nadeligen Kristallen des genannten Körpers. Auf diese Tatsache hatte schon O. TUNMANN in seiner Mitteilung über die Mikrochemie des „*Betula*-Kampfers“ aufmerksam gemacht. Gelegentlich meines Studienaufenthaltes in Nordamerika¹ konnte ich mich überzeugen, daß nicht nur die amerikanischen „Weißbirken“ (*Betula papyrifera*, *B. populifolia*) mit der unserer *Betula* „*alba*“ sehr ähnlichen Rinde den Betulinnachweis auf dem Wege der Mikrosublimation durchzuführen gestatten, sondern auch die gelbrindige *Betula lutea* und, wenn auch mit mengenmäßig geringer Ausbeute, die schwarzzrindige *Betula lenta*. Die Prüfung einer Reihe aus Sammlungen zugänglicher Birkenrinden folgte. Bald darauf berichtete O. BRUNNER und Mitarbeiter (G. WIEDEMANN und R. WÖHRL) über das Vorkommen von Betulin in Hasel- und Hainbuchenrinde. Schon kurz vorher hatten H. DIETERLE, H. LEONHARDT und K. DORNER Betulin im Steringemisch der tropischen Celastracee *Lophopetalum toxicum* Loher.

¹ Im Besitze des THERESA SEESSEL-Fellowships der Yale Universität in New Haven, Conn., U. S. A.

entdeckt. Damit war die bisher angenommene Stellung des Betulins als art- bzw. gattungsspezifischer Pflanzeninhaltskörper gefallen. Die Tatsache des Vorkommens in der Weißbirkenrinde und die äußere Tracht der durch Mikrosublimation aus dem Gewebe erhaltenen Kristalle konnten zur Kennzeichnung und Identifizierung nicht mehr ausreichen. Auf die möglichen Trugschlüsse bei der mikrochemischen Diagnose organischer Stoffe allein aus ihrer äußeren Kristallform haben ja erst kürzlich L. und A. KOFLER an Hand zahlreicher beweiskräftiger Beispiele hingewiesen. Es schien also eine weitere Charakterisierung der Betulinsublimat durch ihre Löslichkeit (darüber bereits bei H. MOLISCH etliche Angaben), durch ihre Kristalloptik, ihren Mikroschmelzpunkt usw. notwendig. Dann konnte weiterhin die Frage angegangen werden, welche Verbreitung dem Betulin im Pflanzenreiche zukommt, wie es um sein Vorkommen in äußerlich, vor allem durch die Färbung stark abweichenden Birkenrinden steht, ob wir es etwa mit einem gewöhnlichen, sehr weit oder gar allgemein verbreiteten Inhaltsstoff von Rinden holziger Pflanzen zu tun haben usw.

2. Die mikrochemische Kennzeichnung des Betulins.

Das Betulin wurde zum ersten Male im Jahre 1788 von LOWITZ für die Birkenrinde angegeben. Im Schrifttum erscheint der Stoff unter verschiedenen Namen: Betulin, *Betula*-Kampfer, *Betula*-Harz, die seiner Einreihung an ganz verschiedenen Orten des Systems der organischen Stoffe entsprechen. Bald findet man es unter den Harzen eingereiht, bald — wohl mit dem meisten Rechte — unter den pflanzlichen Sterinen, bald im Zusammenhang mit den Bitterstoffen (so z. B. bei H. MOLISCH, Mikrochemie). Die bisherigen, ausgedehnten Bemühungen zur Aufklärung der Konstitution haben noch zu keinem abschließenden Ergebnis geführt (vgl. hierzu die Zusammenstellung bei O. DISCHENDORFER, 1932). Vor gar nicht langer Zeit wurde sogar erst die Summenformel mit $C_{30}H_{50}O_2$ der Diskussion entrückt. Der Schmelzpunkt findet sich mit 251—252° angegeben. Aus Substitutions- und Abbaubersuchen kann auf einen zweiwertigen Titerpenalkohol mit einer Doppelbindung geschlossen werden.

Der schon erwähnte hohe Sublimationsdampfdruck des Betulins macht zu seinem Nachweise die Anwendung eines beliebigen der zur Mikrosublimation gebräuchlichen Verfahren möglich. Man erzielt gleich gute Resultate mit den zwei in spitzem Winkel aneinander gelegten Objektträgern, zwischen denen sich das Sublimationsgut befindet, oder mit dem Sublimationsring und aufgelegtem Deckgläschen nach H. MOLISCH. Nur soll im letzteren Falle die Steighöhe für die Betulindämpfe nicht zu groß gewählt werden, da der Stoff sonst beim Erhitzen zwar aus dem Rindenstückchen heraussteigt, bei dem steilen Temperaturgefälle aber das vorgelegte Deckgläschen nicht erreicht, sondern als federige Ausblüfung auf dem Gewebefragment sitzen bleibt. Von da kann es allerdings mit einer Pinzette leicht abgehoben und für weitere Untersuchung verwendet werden. Sehr bewährt hat sich bei meinen Arbeiten der KEMPF'sche Sublimationsblock² mit elektrischer Heizung und Temperaturregelung. Bei etwa 175° bemerkt man mit der Lupe die ersten Anflüge eines Sublimates. Für die Praxis des Nachweises erwies sich eine Einregelung auf 225—230° als besonders günstig, da man rasch — innerhalb von 10—20 Minuten — sehr schöne, saubere Sublimate erhält. Bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkte beobachtet man zwar eine noch raschere und kräftigere Sublimation, doch beginnen mitaufsteigende teerige Tröpfchen in zunehmendem Maße zu stören. Über dem Schmelzpunkt entwickeln sich Produkte einer trockenen Destillation, die in den Augen ein kaum erträgliches Brennen verursachen. Quantitative Ausbeuten bei der Sublimation sind übrigens kaum zu erhalten, da immer eine Menge der Betulin-Kristalle auf dem Gewebestückchen haften bleibt.

Besonders bequem lassen sich die Sublimationsvorgänge auf dem Heitzisch der Apparatur von KOFLER-HILBCK oder auf ähnlichen Vorrichtungen verfolgen. Schon um 180° treten am Deckgläschen in der Nähe des Rindenstückchens Anflüge von feinen Nadeln auf, die rasch an Größe und Zahl zunehmen. Man kann hier die Sublimation und die Mikro-Schmelzpunkt-Bestimmung in einem Arbeits-

² Für die freundliche Erlaubnis der Benützung dieses und des KOFLER-HILBCK'schen Apparates bin ich Herrn Privatdozent Dr. HANS KAISER, Direktor der Apotheke des Städt. Katharinen-Hospitals, Stuttgart, zu herzlichstem Danke verpflichtet.

gang durchführen, erhält auf diese Weise freilich meist zu hohe Fließpunkte. Durch das Erhitzen krümmt sich die Birkenrinde nämlich und hebt das Deckgläschen empor. Es kommt ein Temperaturgefälle zustande, welches für das Niederschlagen eines reichlichen Sublimates zwar günstig, für eine genaue Schmelzpunktbestimmung aber störend ist. Man unterbricht daher besser nach genügender Sublimation die Heizung, legt das Deckgläschen auf einen neuen Objektträger und erhitzt nun bis zum Schmelzpunkt weiter. Bei Sublimaten, die nach einem anderen Verfahren hergestellt wurden, ist ja eine entsprechende Arbeitsweise von vorne



Abb. 1. Betulin-Sublimat aus einer Birkenrinde der Torfablagerungen des Federsee-Riedes (Württemberg). Etwa 53fach vergrößert.

herein gegeben. Bei 246° beginnen sich ganz vereinzelt Kristalle an den Kanten abzurunden, bei $249-250^{\circ}$ folgt die Hauptmenge und bei 252° ist alles geschmolzen. (Makro-Fp des Schrifttums $251-252^{\circ}$.)

Unter dem Mikroskope stellen sich die Betulin-Sublimat im allgemeinen in der durch Abb. 1 wiedergegebenen Form dar: Spitzige Nadeln sind zu büscheligen oder strahligen Anhäufungen vereinigt, die sich in mannigfachen Winkeln überschneiden. Sind die Einzelkristalle breiter ausgebildet, so kann man gut die auch von H. MOLISCH angegebenen Spaltrisse beobachten, welche senkrecht zur Längsachse verlaufen. Zuweilen sind die einzelnen Nadeln

sehr lang fädig entwickelt und unregelmäßig hin- und hergebogen. In anderen Fällen findet man das Präparat ganz übersät von kurzen, wetzsteinförmigen Kriställchen, die sich wiederum zu hübschen rosettigen oder dendritischen Gebilden vereinigen können. Welche Veränderung der Sublimationsbedingungen etwa für den so verschiedenen Ausfall der Präparate maßgebend sein könnten, ist schwer zu sagen. Daß es sich übrigens immer um den gleichen Körper handelt, lehren die mannigfachen Übergänge von einer Ausbildungsform der Kristalle zur anderen und der stets gleiche Schmelzpunkt.

Zur näheren Kennzeichnung der Betulinkristalle kann das Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln herangezogen werden. Man findet bei einschlägigen Mikroversuchen die Angaben des Schrifttums bestätigt, wenn auch naturgemäß die auf Schätzung beruhenden qualitativen Angaben einen gewissen Spielraum lassen. Betulin ist in Wasser (kalt und siedend) unlöslich, fast unlöslich in kaltem, besser löslich in kochendem Alkohol. Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung fällt das Betulin in feinsten Körnchen am Rande des Präparates wieder aus. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber Benzol, Äther und Petroläther. Methanol und Chloroform lösen schon in der Kälte recht gut, besser noch in der Wärme. In Eisessig, konz. Salzsäure und verdünnter (1 n) Natronlauge ist der Stoff unlöslich, in Anilin auch in der Kälte leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure verschwinden die Kristalle rasch unter Bildung gelblicher Schlieren. In Bromwasser erfolgt Gelbfärbung unter Verschrumpfen (wohl Bromanlagerung).

Im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nikols zeigen die Betulin-Nadeln gerade Auslöschung und als Interferenzfarbe das Grau der ersten Ordnung. Durch Zwischenschaltung eines Gipsblättchens (Rot I) stellt man fest, daß die Schwingungsrichtung des rascheren Strahles (α') in der Längsrichtung der Kristalle liegt. Doch fanden wir auch öfters Kristalle, bei den es umgekehrt war (γ' in der Längsrichtung). Zuweilen fanden sich in einem Präparat nebeneinander Kristalle der einen und der anderen Orientierung.

Sind nur wenige Kriställchen in einem Präparat vorhanden, so mißlingt häufig die Fp-Bestimmung. Im Temperaturbereich der lebhaften Sublimation (ab 120°) verflüchtigen sich die Kristalle ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

3. Zur Verbreitung des Betulins.

Schon die übliche Angabe des Schrifttums über das Vorkommen von Betulin in der Rinde der „Weißbirke“ ist vom systematischen Standpunkte aus, streng genommen, nicht eindeutig. Wie bekannt, wird die LINNÉ'sche Art *Betula alba* heute in zwei, morphologisch und ökologisch gut gekennzeichnete und unterschiedene Arten gespalten: *Betula verrucosa* EHRH. = *B. pendula* ROTH., die Hängebirke unserer wärmeren und trockeneren Gegenden und *B. pubescens* EHRH. = *B. tomentosa* ROTH., die Moor- oder Haarbirkke unserer Hochmoore, der Alpen und des Nordens. Die mikrochemische Untersuchung ergab das freilich schon von vorneherein äußerst wahrscheinliche Ergebnis, daß in der schneeweißen Außenrinde beider Arten Betulin in wohl gleicher Menge, und zwar reichlich vorhanden ist. Über die Verteilung in der Rinde siehe weiter unten S. 413. Auch der Bastard beider Arten: *Betula carpathica* liefert mit seiner, auch äußerlich ganz gleichartigen Rinde denselben Befund.

Die Untersuchungsergebnisse für sämtliche mir zugänglichen Birkenarten und einige andere Holzgewächse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Verbreitung des Betulins.

Ar	Farbe der Rinde bezw. d. Periderms.	Herkunft	Betulin ³⁾
Betulaceae			
<i>Betula verrucosa</i> EHRH.	weiß	München	+++
<i>Betula pubescens</i> EHRH.	weiß	Schwarzwald	+++
<i>Betula carpathica</i> WALDST. et KIT.	weiß	Polen (Sammlg. Y. F. S.) ⁴	+++
<i>Betula papyrifera</i> MARSH.	weiß	Keene, N. H., U. S. A.	+++
<i>Betula populifolia</i> MARSH.	weiß	Northaven, Conn. U. S. A.	+++

³ + bedeutet geringes Betulinsublimat, ++ bzw. +++ größere, bzw. sehr große Betulinmengen, die sich auch durch den Mikro-Schmelzpunkt identifizieren lassen.

⁴ Für die Überlassung einer Reihe von Proben aus der reichhaltigen Holzsammlung der Yale Forestry-School (Y. F. S.), New Haven, Conn., U. S. A., sage ich Herrn Prof. Dr. S. Record meinen verbindlichsten Dank.

Art	Farbe der Rinde bezw. d. Periderms.	Herkunft	Betulin
<i>Betula Bojpattra</i> WALLR.	weiß	wohl Ostasien (Sammlg. Bot. Inst., Stuttgart)	+++
<i>Betula lutea</i> MICHX. f.	ockergelb	Otis, Mass. U. S. A.	++
<i>Betula Sanbergii</i> BRITTON	schwarzbraun	Minnesota, U. S. A. (Sammlg. Y. F. S.)	++
<i>Betula utilis</i> D. DM. v. PRATI BUCK.	hellbraun	Herkunft? (Sammlg. Y. F. S.)	++
<i>Betula Schmidtii</i> REGEL	braun	Japan (Sammlg. Y. F. S.)	+ — ++
<i>Betula costata</i> TRAUTW.	zimtbraun	Japan (Sammlg. Y. F. S.)	+
<i>Betula lenta</i> L.	schwarz	Bethany, Conn. U. S. A.	+
<i>Betula luminifera</i> H. WINKL.	schwarzbraun	China (Sammlg. Y. F. S.)	+
<i>Carpinus betulus</i> L. jüngerer Ast	dunkelgrau	Stuttgart	+ ?
			+
<i>Corylus avellana</i> L.	graubraun	Stuttgart	Spur?
<i>Ostrya carpinifolia</i> SCOP.	rötlichbraun	Bozen, Südtirol	Spur?
<i>Alnus glutinosa</i> GAERTNER	schwarzbraun	Waldsee, Wttbg.	Spur?? (sehr unsicher)
Fagaceae			
<i>Fagus silvatica</i> L. alte u. junge Stämme	grau	Stuttgart	0.
<i>Quercus sessiliflora</i> Salisb.	grau	Stuttgart	nadeliges Subli- mat + — ++
<i>Quercus robur</i> L.	grau	Stuttgart	(kein Betulin!) desgl. +
Salicaceae			
<i>Salix</i> sp.	graubraun	Stuttgart	0.
Hippocastanaceae			
<i>Aesculus Hippocstanum</i> L.	schwarzbraun	Stuttgart	Spur (sehr frag- lich, ob Betulin)
Oleaceae			
<i>Fraxinus excelsior</i> L.	oliv	Stuttgart	Im Sublimat Tropfen, die zu Kristallen er- starren. Kein Be- tulin! Fraxin?

Es ergibt sich, daß alle \pm weiß gefärbten Birkenrinden sehr reichlich Betulin enthalten: die bereits genannten einheimischen Arten, die nordamerikanische *B. papyrifera* (paper birch), nach manchen Autoren nur eine Varietät von *B. „alba“*, mit ihrer wunderbaren, glatten, schneeweißen Peridermschicht, die gleichfalls nordamerikanische *B. populifolia* (gray birch) mit ihrer leicht grau getönten, sonst aber unseren Weißbirken sehr ähnlichen Rinde und die zentral- und ostasiatische *B. Bojpattra*, deren in großen Blättern abziehbarer Kork in ihrer Heimat als Schreib- und Pack-, „Papier“ Verwendung findet. Um aber zunächst mit den Birken des nordamerikanischen Ostens, von deren Untersuchung ja diese kleine Studie ihren Ausgang nahm, weiterzufahren, gibt auch die glänzend-glatte, bräunlich-gelb gefärbte Rinde der *Betula lutea* (yellow-birch) meist noch ein ziemlich reiches, eindeutig zu identifizierendes Betulinsublimat. Mit einigen Proben erhielten wir bei gleicher Behandlung aber nur Sublimate von schmalen, weißen Platten, die schon um 200° schmolzen, mit Betulin also kaum etwas zu tun haben. Die ganz dunkle, fast schwarz gefärbte Rinde der „black birch“ oder „sugar birch“, *Betula lenta*, lieferte als Sublimat nur wenige, feine Nadeln, die ich als Betulin ansprechen möchte, bei den aber die eindeutig, schmelzpunktmäßige Festlegung aus den oben erwähnten methodischen Gründen nicht möglich war.

Auch alle anderen *Betula*-Arten, meist ostasiatischer Herkunft, enthielten in der Rinde Betulin, sämtliche aber, mit Ausnahme der schon genannten *B. Bojpattra*, wesentlich weniger als unsere einheimischen Weißbirken. Das entspricht auch schon dem äußeren Befunde: die Farbe jener Rinden bewegt sich zwischen hellem und ganz dunklem Braun. Bei den übrigen untersuchten Betulaceen ist der mikrochemische Betulinbefund zwar nicht eindeutig gesichert, besitzt aber doch einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit. Nur bei *Carpinus* konnte in einem Falle auch durch den Schmelzpunkt (um 250°) ein guter Beweis für das tatsächliche Vorliegen von Betulin erhalten werden, wie es den makrochemischen Befunden von O. BRUNNER und R. WÖHRL entspricht. Nicht so eindeutig konnten wir das gleiche für die Haselrinde tun. Die kleinen, hier vorliegenden Betulinmengen liegen eben schon an oder unter der

Erfassungsgrenze für einen eindeutigen Nachweis nach dem Sublimationsverfahren.

Für alle übrigen, willkürlich herausgegriffenen Baumrinden verlief die Betulinprobe entweder vollkommen eindeutig negativ oder doch so, daß das Vorliegen des Stoffes wenig wahrscheinlich ist. Ein nadeliger Niederschlag, der sich bei der Sublimation unserer einheimischen Eichenrinden auf dem Deckglas absetzte, schmolz schon unscharf um 100°.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das Betulin zwar allem Anschein nach kein allgemein verbreiteter Rindenbestandteil ist — zumindest nicht in nennenswerten Mengen —, daß ihm aber doch eine weitere Verbreitung zukommt, als im Schrifttum bisher belegt war. Er ist in erster Linie für die weißgefärbten Birkenrinden charakteristisch, fehlt aber wohl bei keiner der untersuchten *Betula*-Arten vollständig. Wenn wir die Angaben des Schrifttums (*Carpinus* und *Corylus*) und unsere wenig eindeutigen Befunde bei den übrigen Betulaceen mit heranziehen, scheint dem Betulin in dieser Familie eine weitere, wenn nicht sogar allgemeine Verbreitung zuzusprechen zu sein.

4. Die Verteilung des Betulins in der Birkenrinde.

Auch in dieser Hinsicht schien eine genauere Überprüfung bezw. Präzisierung der bisherigen Angaben wünschenswert. Sofern nicht ganz allgemein von „Birkenrinde“ die Rede ist, wird von einer Lokalisation des Betulins in den äußeren, weißgefärbten Korklagen gesprochen. Nun kann man sich durch Mikrosublimation leicht davon überzeugen, daß sich das Betulin auch in den inneren Rindenpartien vorfindet, hier freilich in geringeren Mengen.

Nur die jüngeren Achsen der Weißbirken sind ja von der charakteristischen glatten, weißen „Rinde“ in geschlossener Schicht bedeckt. Später bildet sich eine regelrechte Schuppenborke aus, die nur noch an einzelnen Flecken das ursprüngliche Weiß erkennen läßt. Stellt man von einer solchen älteren Rinde Querschnitte her, so findet man folgende Verhältnisse: Zuäußerst liegt ein Periderm, in welchem jeweils etwa 5—6 dünnwandige Zellagen mit 1—2 dickwandigen Zellschichten von der Art eines Lederkorkes

abwechseln. Das Abblättern der jüngeren Birkenrinde — besonders ausgeprägt bei *Betula papyrifera* oder *B. Bojpattra* — ist auf diese strukturelle Ungleichartigkeit zurückzuführen. Die inneren, rotbraun gefärbten Teile, an Schnittflächen weißgefleckt, geben das typische mikroskopische Bild einer Borke mit regelmäßig eingeschalteten Innenperidermen. Die genannten, schon dem freien Auge sichtbaren weißen Flecken sind Steinzellenester der ursprünglichen primären Rinde. Sie haben mit dem schon erwähnten Betulin Gehalt der inneren Borke nichts zu tun. Dieses findet sich nur in den dünnwandigen Korkzellen, und zwar sowohl im Oberflächenperiderm wie auch in den Innenperidermen in Form eines feinkörnigen Niederschlages in den Zellumina.

Tabelle 2.

Verteilung des Betulins in Birkenrinden.

Art	Außenperiderm	innere Rinden-bezw. Borkenteile
<i>Betula verrucosa</i>	+++	++
<i>Betula carpathica</i>	+++	+ - ++
<i>Betula utilis</i> v. PRATII	+	0
<i>Betula Sanbergii</i>	++	+
<i>Betula luminifera</i>	+	0 - +
<i>Betula lenta</i>	+	0

Das Ergebnis der getrennten Aufarbeitung der äußeren Peridermschichten und der inneren Rinden — bezw. Borkenelemente, wie es in Tabelle 2 wiedergegeben ist, wird nun ohne weiteres klar. Betulin ist in beiden Gewebteilen vorhanden. Da zur Mikrosublimation immer etwa gleichgroße Stückchen verwendet wurden, war das Ergebnis für die Außenperiderme immer stärker positiv als bei den eigentlichen Borkenteilen, welche letztere ja nur zum geringen Teile aus den betulinführenden Korklagen zusammengesetzt sind. Bei Rinden, welche an sich betulinarm sind (*Betula lenta*, *B. utilis*) kann hier die Prüfung sogar ganz negativ ausfallen.

5. Betulin in subfossiler Birkenrinde.

Von besonderem Interesse schien der Versuch des Betulinnachweises in zwei Birkenrinden subfossilen bezw. prähistorischen Alters.

Die eine Probe stammt aus den Torfablagerungen des Federseeriedes bei Buchau im südlichen Württemberg. Gelegentlich einer Führung durch den inzwischen verstorbenen, um die naturwissenschaftliche und vorgeschichtliche Erforschung des Gebietes hochverdienten Oberförster W. STAUDACHER wurden aus einer Torfprobe aus etwa 0,5 m Bodentiefe etliche Stückchen von Birkenrinde gesammelt. Genauere Altersangaben lassen sich gerade im vorliegenden Falle nicht machen, da die Grabung nicht an einem Orte ungestörter Torfablagerung vorgenommen wurde, sondern an einer Stelle, wo sich nach den einleuchtenden Annahmen STAUDACHERS das Bett des vorgeschichtlichen Federbaches befand. Dieser Kanal wurde nach den Ausführungen des gleichen Gewährsmannes bis ins Mittelalter mit Einbäumen befahren. Durch die Stoßstangen wurde der Bodenschlamm immer wieder aufgewühlt und stellt sich noch heute in Form einer bunten Fülle gut erhaltener pflanzlicher Reste dar: Wassernüsse, Holzstückchen, Kohlereste und gar nicht selten auch Birkenrinde. Nach den Standortsverhältnissen dürfte es sich wohl sicher um Fragmente der Moorbirke handeln. Die bis mehrere Quadratzentimeter großen Rindenstücke waren nach dem Trocknen ziemlich brüchig, hatten aber die weiße Farbe an ihrer Außenseite tadellos bewahrt.

Die zweite Probe verdanke ich der Freundlichkeit der Leitung der städtischen Altertümersammlung in Stuttgart. Sie stammt aus vorgeschichtlichen Siedlungen im Schorrenried bei Kloster Reuthe im südwürttembergischen Oberamt Waldsee. Die Birkenrinde dürfte als Fußbodenbelag der dort ausgegrabenen bronzezeitlichen Pfahlbauten (etwa 1900 v. Chr.) gedient haben. Auch in diesem Falle war das äußere Gepräge der Birkenrinde wohl erhalten und nicht zu verkennen. Im Schrifttum wird ja mehrfach gerade auf die schwere Verwesbarkeit der Birkenrinde wegen ihres „Kampfergehaltes“ hingewiesen (z. B. HAUSRATH oder auch bei HEGI).

Die Mikrosublimation der beiden Proben ergab für Betulin ein starkes, eindeutig positives Ergebnis (+++). Wurde die Sublimation nach einem der einfacheren Verfahren durchgeführt (mit zwei Objektträgern oder mit dem Ring), so erhielt man hier sogar meistens noch schönere und sauberere Präparate als bei Versuchen

mit rezenter Rinde, bei welcher leicht eine Menge tropfiger Teerprodukte sich am Deckgläschen absetzen können (vgl. Abb. 1). Die Substanzen, welche diese Destillationsprodukte liefern, waren offenbar im vorgeschichtlichen Material durch die lange Lagerung im Boden zerstört worden.

Die tadellose Erhaltung eines wohldefinierten Pflanzenstoffes über derart lange Zeiträume bei Ablagerung zwischen Torf — im zweiten Falle über dreieinhalb Jahrtausende — ist jedenfalls der Beachtung wert.

Zusammenfassung.

1. Die Auffindung des Betulins in einer Reihe von Rinden verschiedener Arten machte eine schärfere Kennzeichnung dieses durch Mikrosublimation leicht aus dem Gewebe abtrennbaren Körpers wünschenswert.

2. Diese Charakterisierung ließ sich durch die kristalloptische Prüfung und Bestimmung des Mikroschmelzpunktes geben.

3. Betulin findet sich vor allem in den weißgefärbten Birkenrinden (*Betula pubescens*, *verrucosa*, *carpathica*, *papyrifera*, *populifolia*, *Bojpattra*), kommt aber in geringeren Mengen auch in allen anderen untersuchten Birkenrinden vor. Es läßt sich in der Rinde anderer Betulaceen auf mikrochemischem Wege wenigstens wahrscheinlich machen, fehlt aber anscheinend in der Rinde von Holzgewächsen anderer Familien.

4. Der Sitz des Stoffes ist in den Korkschichten der Rinde zu suchen. Die größten Mengen lassen sich aus dem Außenperiderm gewinnen, kleinere Mengen finden sich in der eigentlichen Borke, und zwar hier in den Innenperidermen.

5. Auch in prähistorischen bzw. subfossilen Birkenrinden aus Torfablagerungen konnte das Betulin deutlich und in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

Schrifttum.

BRUNNER, O. und WIEDEMANN G., Über die Inhaltsstoffe der Weißbuchenrinde. Monatsh. f. Chem. **63**, 368 (1934).

BRUNNER, O. und WÖHRL, R., Zur Chemie der Rinden. 2. Über die Inhaltsstoffe der Haselrinde. Ebenda. **64**, 21 (1934).

- DIETERLE, H., LEONHARDT, H. und DORNER, K., Über die Sterine der Rinde von *Lophopetalum toxicum*. 1. Mitt. Arch. Pharm. **271**, 264 (1932).
- DISCHENDORFER, O., Die Harze. In KLEIN, G., Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. III, 1, 1932, Wien (Springer), 751.
- HAUSRATH, H., Pflanzeographische Wandlungen der deutschen Landschaft. Leipzig-Berlin (Teubner), 1911, 70.
- HEGI, G. Illustrierte Flora von Mitteleuropa. München (Lehmann), Bd. III, 75 ff.
- KOFLER, L. und A., Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien-Leipzig (Haim), 1936.
- MOLISCH, H., Mikrochemie der Pflanze. Jena (Fischer), 2. Aufl. 1921, 200.
- TUNMANN, O., Zur Mikrochemie des Betulakampfers. Apotheker-Ztg. **26**, 344 (1911).
-