Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

V. Mitteilung

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1924)

Im Anschlusse an frühere Untersuchungen[1] berichte ich im folgenden über die chemische Zusammensetzung der *Prosopanche Burmeisteri* de Bary (syn. *Hydnora americana* R. Br.) aus der Familie der Hydnoraceen. Das schwer erreichbare Material ist mir durch die freundliche Bemühung des Herrn Ing. Anton Barta in Rio Santiago zugänglich gemacht worden, dem ich hierfür meinen herzlichsten Dank sage. Die Pflanze stammte aus einer Siedlung bei Mercedes, Provinz San Luis, in Argentinien. Die Menge des lufttrockenen Materials betrug etwa 900 *g*.

1. Der Prozentsatz der in Petroläther löslichen Stoffe ist ungewöhnlich gering. Der unverseifbare Anteil des Rohfettes wurde aus Essigester umkrystallisiert; der in diesem Lösungsmittel schwerer lösliche Anteil, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet undeutlich begrenzte Blättchen vom Fp. 76 bis 77°, wahrscheinlich Cerylalkohol in nicht völlig reinem Zustande; der leichter lösliche Anteil krystallisiert aus Essigester und Petroläther in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen, zeigt den Fp. 133°, gibt die Phytosterinreaktionen und ist offenbar identisch mit dem Hesse'schen Phytosterin.

Analyse:

0·0950 *g* Substanz, aus Essigester krystallisiert, im Vakuum getrocknet, gaben 0·2786 *g* CO_2 und 0·1035 *g* H_2O, daher C = 79·98%, H = 12·10%, entsprechend der Formel $C_{27}H_{46}O+H_2O$.

Aus dem verseifbaren Anteil ließ sich bloß Palmitinsäure (Fp. 61°, Neutralisationswert 214) isolieren, da die übrigen Säuren in zu geringer Menge vorhanden waren.

2. Der Ätherauszug, dessen Quantum noch viel kleiner ist als das des Rohfettes, bildet eine amorphe bräunliche Masse. Im unverseifbaren Anteil fand sich wieder das obige Sterin und ein in Petroläther, Äther, Benzol und Chloroform sehr schwer löslicher Stoff, anscheinend ein Harzalkohol. Er ist nicht deutlich krystallisiert, läßt sich aber aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol umfällen und dadurch reinigen, bildet ein weißes Pulver, das gegen 260° sich bräunt und dann schmilzt und die Cholestolreaktion

[1] Monatshefte, *44*, p. 277 (1923).

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

liefert. Im verseifbaren Anteil konnten keine Harzsäuren, sondern nur Fettsäuren gefunden werden.

3. Der Alkoholauszug ist sehr reich an Tannoiden. Ein großer Teil davon bleibt ungelöst zurück, wenn man den Extrakt mit Wasser behandelt (Phlobaphene); von ihnen wird noch später zu sprechen sein. Die wässerige Lösung wurde zur Gewinnung des Gerbstoffes fraktioniert, mit Bleizuckerlösung gefällt, die erste Fraktion, die auch Bleisalze von organischen und anorganischen Säuren enthält, beseitigt und nur die Mittelpartie verwendet. Man zerlegte den in Wasser suspendierten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, dampfte dann die Lösung im Vakuum ein, extrahierte die glasig-spröde Substanz nach dem Pulvern mit Äther und Essigester zur Beseitigung von Begleitstoffen und nahm sie schließlich mit absolutem Alkohol auf, um Kohlehydrate abzutrennen. Schließlich wird die Lösung im Vakuum rasch eingedampft. Der Rückstand bildet eine glasige, schön rote, völlig amorphe Masse, die nach dem Zerreiben ein blaß ziegelrotes Pulver darstellt. Die Reaktionen der wässerigen Lösung sind folgende: Eisenchlorid: tiefgrüner Niederschlag, der sich, besonders beim Erwärmen, nach Braun verfärbt; Bleiacetat: gelbe Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Kaliumnitrit und Essigsäure: braune Fällungen; Calcium-, Strontium- und Baryumhydroxyd: bräunliche Niederschläge; Bromwasser: gelber Niederschlag; Zinnchlorid: gelbe Fällung; Gelatine—Salzsäure: käsiger Niederschlag; Formaldehyd—Salzsäure: flockige Fällung; Alkalien färben dunkel violettrot; eine nicht zu verdünnte Lösung wird durch starke Salzsäure weitgehend gefällt.

Der Gerbstoff gehört der Protokatechureihe an; die sorgfältig geleitete Natronschmelze liefert, nach bekanntem Verfahren aufgearbeitet, Protokatechusäure, die durch den Fp. 198° und die qualitativen Reaktionen identifiziert wurde. Bei der Hydrolyse mit nicht zu verdünnten Mineralsäuren entsteht ein »Gerbstoffrot« von schön karminroter Nuance. Der Körper neigt ähnlich dem Quebrachogerbstoff sehr zur Phlobaphenbildung, die z. B. schon bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung eintritt. Dabei lassen sich deutlich zwei Stufen der Umwandlung beobachten. Die Phlobaphene der ersten Art sind in Wasser sehr wenig, in heißem Äthylalkohol (nicht in Methylalkohol) mit tiefroter Farbe löslich und bilden getrocknet ein dunkelziegelrotes Pulver. Die Phlobaphene der zweiten Art sind in Wasser gar nicht, in Alkohol äußerst schwer löslich, sie werden nur durch heiße Lauge mit violettbrauner Farbe in Lösung gebracht; getrocknet stellen sie ein dunkelbraunrotes Pulver dar. Zur Reinigung wurde das Phlobaphen I nach gewohnter Art in heißem Alkohol gelöst und durch Eingießen der Lösung in kalte verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt. Das Phlobaphen II wurde, da das Auflösen in Lauge chemische Veränderungen zur Folge haben konnte, nicht weiter gereinigt. Diese Phlobaphene sind die in der Pflanze (wenigstens im getrockneten Zustande) am reichlichsten vorhandenen Stoffe und machen zusammen mit den Gerb-

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

stoffen mehr als die Hälfte der Trockensubstanz aus. Sie sind auch die Ursache des auffallend hohen spezifischen Gewichtes des trockenen Materials.

Analyse:

Die Substanzen wurden im indifferenten Gasstrom bei 100° getrocknet; sie sind hygroskopisch (Wägung im geschlossenen Röhrchen); der geringe Aschengehalt, am höchsten beim Gerbstoff (etwa 0·5%), ist in Abzug gebracht.

Gerbstoff. 0·1054 *g* Substanz gaben 0·0455 *g* H_2O und 0·2212 *g* CO_2, somit H = 4·79%, C = 57·23%. 0·1981 *g* Substanz gaben 0·0870 *g* H_2O und 0·4180 *g* CO_2, daher H = 4·88%, C = 57·54%.

Phlobaphen I. 0·2083 *g* Substanz gaben 0·0823 *g* H_2O und 0·4458 *g* CO_2, daher H = 4·39%, C = 58·37%. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·0796 *g* H_2O und 0·4290 *g* CO_2, somit H = 4·40%, C = 58·20%.

Phlobaphen II. 0·191 *g* Substanz gaben 0·0772 *g* H_2O und 0·4112 *g* CO_2, daher H = 4·49%, C = 58·71%. 0·2497 *g* Substanz gaben 0·0958 *g* H_2O und 0·5390 *g* CO_2, somit H = 4·26%, C = 58·87%.

Die Analysen wurden nur zu dem Zwecke ausgeführt, um über das Verhältnis der Phlobaphene zu den Gerbstoffen Aufschluß zu erhalten. Es ist merkwürdig, wie wenig Sicheres man über die Natur der Phlobaphene weiß, obwohl diese Körper zu den weitverbreiteten und öfters in bedeutender Menge auftretenden Pflanzenstoffen zählen. Vielfach betrachtet man ihre Bildung aus Gerbstoffen als eine Oxydation, bald auch als Anhydridbildung oder Kondensation, bald wieder als Hydrolyse.[1]

Im vorliegenden Falle deuten mehrere Umstände darauf hin, daß die Phlobaphenbildung unter Wasserabspaltung vor sich geht. Die Analysenresultate allein sprechen zwar nicht ganz bestimmt für diese Auffassung, da die Verminderung an Wasserstoff etwas größer ist als einer einfachen Wasserabspaltung entspricht, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Die Zusammensetzung des Gerbstoffes entspricht annähernd der Formel $C_{2n}H_{2n}O_n$ mit den Werten H = 4·76% und C = = 57·14%; setzt man (willkürlich) $n = 15$, also die Formel für den Gerbstoff $C_{30}H_{30}O_{15}$, dann ist das erste Anhydrid: $C_{30}H_{28}O_{14}$ mit den Werten H = 4·56%, C = 58·63%, was den Zahlen für das Phlopaphen II recht nahe kommt, nur wurde der H-Gehalt des letzteren um 0·2 bis 0·3% niedriger gefunden als zu erwarten war.

Abgesehen davon spricht gegen einen Oxydationsvorgang der Umstand, daß bei Behandlung der wässerigen Gerbstofflösung mit neutralen Oxydationsmitteln, z. B. 30prozentigem H_2O_2, auch in der Hitze keine Phlobaphenabscheidung erfolgt. Diese tritt dagegen beim bloßen Kochen mit starkem Alkohol auch dann ein, wenn der Luftsauerstoff durch Kohlendioxyd verdrängt wird.

---

[1] Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 1882, p. 261; Dekker, Die Gerbstoffe. 1913, p. 432; Trier, Die Pflanzenstoffe. 1924, p. 278.

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

Ob die mit Mineralsäuren entstehenden »Gerbstoffrote« (Säure phlobaphene) mit den obigen Phlobaphenen identisch sind, ist ungewiß und bei glukosidischen Gerbstoffen unwahrscheinlich. Im vorliegenden Falle läßt sich bei Anwendung von Salzsäure beobachten, daß die schwerlöslichen Körper umso rascher ausfallen und umso dunkler gefärbt sind, je konzentrierter die Säure ist. Man erhält je nach Umständen Stoffe von karminroter bis schwarzbrauner Farbe.

Soweit aus der spärlichen Literatur[1] ersichtlich ist, dürfte ein großer Gehalt an Tannoiden für die Hydnoraceen charakteristisch sein. Auch die Wirtpflanze (*Prosopis Algarobilla,* Familie Mimosoideen) dürfte Gerbstoff führen.[2]

Die von der oben erwähnten Bleifällung der Gerbstoffe abfließende Lösung wurde entbleit und eingeengt. Sie enthält erhebliche Mengen Invertzucker (Nachweis: Reduktion der Fehlingschen Lösung, Phenylglukosazon vom Fp. 204°, Linksdrehung) und eine durch Kaliumquecksilberjodid in langen feinen Nadeln fällbare Base, anscheinend nicht identisch mit Cholin, wegen zu geringer Menge nicht identifizierbar.

4. Der Wasserauszug bietet nichts Bemerkenswertes. Polysaccharide sind nur in ungewöhnlich geringer Menge nachweisbar, so daß eine nähere Untersuchung unterbleiben mußte. Außerdem fanden sich noch kleine Mengen Chlorkalium und eines organisch-sauren Kalisalzes (Weinstein?).

Quantitative Bestimmungen (Prozente der Trockensubstanz):

In Petroläther lösliche Stoffe	0·89	Freie Säure (als KOH)...	1·69
In Äther lösliche Stoffe.....	0·31	Reduzierender Zucker	1·42
In 96%igem Alkohol lösliche Stoffe	15·81	Gesamtstickstoff	1·49
Sämtliche in Wasser »	26·40	Rohfaser	8·86
In Wasser lösliche Mineralstoffe	2·42	Gesamtasche....	...10·45

Der Wert für die Gesamtasche ist wegen hartnäckig anhaftender, feiner Sandteilchen wesentlich zu hoch. Von einer Bestimmung der Tannoide mußte abgesehen werden, da der Großteil derselben in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist (s. oben).

---

[1] Dekker, Die Gerbstoffe. 1913, p. 439.

[2] Ebenda, p. 169.

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: 1924

Band/Volume: 133_2b

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

Artikel/Article: Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. 535-538