

## Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

von

Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1913.)

Im Verfolg meiner Studien über die chemische Zusammensetzung heterotropher Pflanzen habe ich nun auch die Untersuchung einiger parasitischer und saprophytischer Phanerogamen unserer Flora in Angriff genommen. Über die chemische Zusammensetzung solcher Pflanzenarten, welche übrigens nicht gar zahlreich sind, ist, soweit mir bekannt, bisher nur sehr wenig gearbeitet worden. Genauere Angaben liegen eigentlich nur über die Mistel (*Viscum album*) vor.<sup>1</sup> Bezüglich der anderen Gattungen und Arten finden sich nur einzelne zerstreute Angaben, auf welche ich unten zurückkommen werde. Bezüglich der Auswahl, die ich vorläufig für meine Untersuchungen getroffen habe, waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: erstens wählte ich solche Pflanzenarten, welche einen so geringen Chlorophyllgehalt besitzen, daß bei ihnen von einer normalen Ernährung durch Assimilation keine Rede sein kann; dadurch schieden die Gattungen *Viscum* und *Loranthus* aus; weiters zog ich stets verschiedene Genera in Betracht und habe daher von jenen Gattungen, welche in unserer Flora durch mehrere Spezies vertreten sind (wie *Cuscuta*, *Orobanché*), nur je eine Art untersucht; endlich hatte ich auch auf die Häufigkeit des Vorkommens Rücksicht zu nehmen, da diese für die Beschaffung genügenden Materials von Wichtigkeit ist. So mußten Gattungen wie *Limodorum* und *Epipogon* wegen ihrer Seltenheit außer Betracht bleiben. Es ergaben sich schließlich fünf

---

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 165.

Gattungen, beziehungsweise Arten: *Neottia nidus avis* Rich. (Orchideen), *Monotropa hypopitys* L. (Pirolaceen), *Cuscuta europaea* L. (Convolvulaceen), *Lathraea squamaria* L. und *Orobanche gracilis* Sm. (Orobancheen), deren chemische Analyse ich durchgeführt habe.

Im Verlauf der Untersuchung wurde es klar, daß eine qualitative Analyse allein keinen genügenden Aufschluß über die zu lösenden Fragen geben würde und ich habe daher, soweit es möglich war, auch die quantitativen Verhältnisse berücksichtigt. Freilich können die unten angegebenen Zahlen nur zum Teil darauf Anspruch machen, exakte analytische Werte darzustellen, in vielen Fällen können sie nur als Näherungswerte angesehen werden, bisweilen nicht viel mehr als die Größenordnung der betreffenden Stoffmengen darstellen. So bedauerlich die Mangelhaftigkeit der verfügbaren analytischen Methoden ist, so hielt ich doch die Durchführung derartiger Bestimmungen keineswegs für überflüssig, da doch immerhin ein ungefähres Bild der quantitativen Zusammensetzung gewonnen werden kann; viel mehr wäre auch durch völlig exakte Analysendaten nicht zu erreichen, da, wie allbekannt, die Stoffmengen bei verschiedenen Individuen derselben Art oft bedeutende Schwankungen zeigen, welche durch den Einfluß des Bodens, der Höhenlage, des Klimas u. dgl. bedingt werden.

Die Untersuchung wurde, sofern nichts anderes bemerkt ist, mit lufttrockenem Material durchgeführt. Für die quantitativen Bestimmungen wurde eine größere Menge fein gemahlener und sorgfältig gemischten Pflanzenpulvers verwendet.

### I. *Neottia nidus avis* Rich.

Lebt saprophytisch. Das Material für die qualitative Untersuchung war bei Mitterndorf (Salzkammergut) 1912 gesammelt worden, dasjenige für die quantitative Untersuchung in der Umgebung von Baden 1913. Es waren blühende Exemplare samt Wurzeln.

Die Pflanze ist bisher chemisch nicht untersucht worden. In manchen Kräuterbüchern findet sich die Angabe, daß die

nestartige Wurzel antihelminthisch wirke. Die Untersuchung ergab nichts, was diese Meinung stützen könnte.

### 1. Wassergehalt.

15·7525 g frische Pflanze verloren beim Trocknen im indifferenten Gasstrom  $13\cdot2140\text{ g H}_2\text{O} = 83\cdot88\%$ .

### 2. Mineralstoffe.

3·8645 g Trockensubstanz gaben 0·2525 g Asche = 6·53%. Die Asche enthält etwas Sand, welcher schwer völlig aus dem Wurzelgeflecht entfernt werden kann (Badener Material).

7·637 g Trockensubstanz gaben 0·4111 g Asche = 5·38%.

Nach dem Abrauchen mit Ammoncarbonat waren 0·1790 g in Wasser unlöslich, d. i. 43·54% der Gesamtasche. Dieselbe ist merklich manganhaltig (Mitterndorfer Material).

3. Petrolätherauszug. Derselbe ist tief braungrün, zäh, fadenziehend, sieht nicht fettartig aus, enthält Chlorophyll.<sup>1</sup>

5·1023 g Trockensubstanz gaben 0·1025 g Petrolätherauszug = 2·08%.

4·500 g Trockensubstanz gaben 0·100 g Petrolätherextrakt = 2·22%.

Das Rohfett enthält viel freie Säure und erhebliche Mengen unverseifbarer Stoffe.

1·2790 g Rohfett verbrauchten 3·6 cm<sup>3</sup> Kalilauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g KOH) zur Neutralisation, daher Säurezahl: 78·2.

1·4720 g Substanz verbrauchten 9·7 cm<sup>3</sup> obiger Lauge zur Verseifung, daher Verseifungszahl: 182·9.

Das Unverseifbare ist stark rotgelb gefärbt und enthält einen krystallinischen Bestandteil. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester kann man den letzteren rein erhalten. Es ist ein Phytosterin. Das Krystallisationsvermögen ist gering. Bei sehr langsamem Verdunsten einer Essigesterlösung erhält man ihn in Nadeln oder sechsseitigen Blättchen. Schmelzpunkt 126°. Er gibt die Liebermann'sche Reaktion. Wird der Stoff in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so färben sich beide

<sup>1</sup> Diesbezüglich siehe Wiesner, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik, VIII, p. 574, und Drude, Biologie von *Monotropa* und *Neottia*, 1873. Molisch, Mikrochemie der Pflanzen, 1913, p. 230.

Flüssigkeiten rotbraun, nach 12 Stunden erscheint die Chloroformschicht schön violett, die Schwefelsäure unverändert rotbraun.

Die nach Verseifung des Rohfettes und Ausschütteln der unverseifbaren Anteile erhaltene wässrige alkalische Lösung gibt beim Ansäuern eine eigentümliche Fällung, welche nur zum Teil aus Fettsäuren besteht; einen großen Prozentsatz derselben bildet ein brauner amorpher Körper, der in Petroläther unlöslich ist und dadurch von den Fettsäuren getrennt werden kann. Dieser Körper stellt in trockenem Zustand ein braunes Pulver dar, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen schmilzt. Seine alkoholische Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig und Ätzbaryt gallertig gefällt. Es dürfte sich um einen gerbstoffartigen Körper oder um ein Resinotannol handeln.

Die Fettsäuren selbst sind sehr dunkel gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur fest. Nach Möglichkeit gereinigt, schmelzen die festen Fettsäuren bei 61°. In der Unterlage von der Seifenzeretzung läßt sich kein Phosphor nachweisen (Abwesenheit von Lecithin).

4. Ätherauszug. Die Menge desselben ist gering.

5·1023 g Trockensubstanz gaben 0·009 g Extrakt = 0·18%.

Der Ätherextrakt besteht hauptsächlich aus einem dunkelbraunen zähen Harz, welches am Wasserbad unter Verbreitung eines balsamischen Geruches allmählich eintrocknet. Dasselbe ist in Essigester, Alkohol, kalter Lauge und größtenteils auch in wässriger Sodalösung löslich, enthält also viel freie Harzsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Blei- und Kupferacetat gefällt, Eisenchlorid färbt die dunkelrotbraune Lösung mehr oliv.

5. Alkoholischer Auszug.

8·2668 g Trockensubstanz gaben nach der Extraktion mit Petroläther und Äther an 95prozentigen Alkohol 2·4685 g Substanz ab = 29·86%.

Der vom Alkohol befreite Extrakt wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich ein brauner Rückstand ergibt, der mit

Wasser gewaschen und getrocknet als ein braunes Pulver erscheint. Dasselbe ist in wässrigem Alkohol löslich, die Lösung wird durch Bleizucker, besser durch Bleiessig, Ätzbaryt und Kaliumbichromat, durch letzteres unvollständig, gefällt. Eisenchlorid färbt olivbraun. Feucht am Wasserbad erwärmt, schmilzt der Stoff zu einer schwarzen, fadenziehenden Masse. In Ammoniak und Alkalien ist der Körper löslich und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Es handelt sich um ein Phlobaphen.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung der Phlobaphene wurden bei dieser und den folgenden Arten mehrfache Versuche angestellt. Behandelt man einfach den alkoholischen Auszug nach Beseitigung des Lösungsmittels mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man eine Ausscheidung in teilweise sehr fein verteilter Form; man kann dieselbe wohl durch ein sogenanntes Berzeliusfilter filtrieren, jedoch nimmt dies sehr lange Zeit in Anspruch. Besser wäre die Anwendung einer Chamberlainkerze o. dgl., doch hat dies bei quantitativen Bestimmungen auch Nachteile. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die Anwesenheit von Gerbstoffen die Löslichkeit der Phlobaphene erhöht wird, man erhält also leicht zu niedrige Werte; andererseits muß die Abwesenheit von Harzen nachgewiesen sein, die in den Niederschlag mit eingehen würden. Ich habe schließlich im vorliegenden Falle die alte Methode von Stähelin und Hofstetter<sup>1</sup> angewendet, welche darin besteht, daß man das zuerst mit Äther erschöpfte Material mit 70 bis 80prozentigem Weingeist vollständig extrahiert, den Alkohol abdestilliert, den Rückstand mit kaltem Wasser verdünnt und tropfenweise verdünntes Ammoniak zusetzt, bis sich der entstandene Niederschlag eben löst. Nun fügt man unter starkem Umrühren so viel Salzsäure zu, als zur Fällung eben nötig ist und filtriert die flockige Ausscheidung durch ein gewogenes Filter. Diese Methode ist aber keineswegs allgemein anwendbar, da vielfach die Gerbstoffe selbst durch Säuren oder Salmiak aus ihrer wässrigen Lösung gefällt werden. Da aber *Neottia* neben viel Phlobaphen nur wenig Gerbstoff enthält, der bei der angewandten Verdünnung nicht durch die oben genannten Reagenzien gefällt wird, hielt ich die Anwendung des Verfahrens für berechtigt.

9·5967 g Trockensubstanz lieferten 0·624 g Phlobaphen = 6·50%. Eine Kontrolle für diesen Wert ergab sich auf folgendem Wege: Das mit Alkohol erschöpfte Material gab an heißes Wasser noch 17·86% Substanz ab, wobei die Phlobaphene in Lösung gehen. Somit sind in 95prozentigem Alkohol und Wasser zusammen 47·72% löslich. An kaltes Wasser gibt das ursprüngliche Material 41·02% ab. Die Differenz ergibt die bloß in Alkohol löslichen Stoffe zu 6·70%, was mit dem obigen Wert übereinstimmt. Auf dem Phlobaphengehalt beruht wahrscheinlich die Tatsache, daß die Pflanze nach der Samenreife unter ziemlicher Beibehaltung der Form eintrocknet.

<sup>1</sup> Ann. d. Chemie u. Pharmazie, 51, p. 63.

Der in Wasser lösliche Teil des alkoholischen Auszuges wurde mit Bleiacetat gefällt; aus der geringen Menge des Niederschlages ließ sich außer Phosphorsäure nichts Charakterisierbares gewinnen. Sodann wurde mit Bleiessig gefällt. In dieser Fällung findet sich etwas Gerbsäure, die Hauptmenge ist jedoch ein amorpher, in Wasser sehr leicht löslicher Körper, welcher sich mit Eisenchlorid grün färbt, durch Kupferacetat, Kochsalz-Gelatinelösung und Hautpulver nicht gefällt wird und beim Kochen mit verdünnten Säuren einen braunen, in Wasser unlöslichen phlobaphenartigen Körper abscheidet. Das ursprüngliche Produkt gibt die Molisch'sche  $\alpha$ -Naphtolreaktion und reduziert Fehling'sche Lösung. Vielleicht handelt es sich um ein Glukosid.

Die quantitative Bestimmung des Gerbstoffes erfolgte nach der sogenannten offiziellen Methode<sup>1</sup> mit dem Unterschied, daß die Extraktion bis zur Erschöpfung durchgeführt und die Lösung im Kohlensäurestrom auf  $300\text{ cm}^3$  eingengt wurde.  $23\cdot580\text{ g}$  Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft, der Extrakt auf  $300\text{ cm}^3$  gebracht;  $50\text{ cm}^3$  des Filtrates direkt eingedampft, ergaben  $1\cdot662\text{ g}$  Rückstand =  $42\cdot29\%$ .  $100\text{ cm}^3$  desselben Filtrates wurden mit Hautpulver und so viel Wasser versetzt, daß  $150\text{ cm}^3$  Wasser vorhanden waren; nach der Entgerbung wurden  $75\text{ cm}^3$  (=  $50\text{ cm}^3$  ursprüngliche Lösung) eingedampft und gaben  $1\cdot651\text{ g}$  Rückstand. Der Lehrversuch mit Hautpulver (entsprechend  $6\cdot5\text{ g}$  trockener Haut) allein lieferte  $0\cdot022\text{ g}$  Rückstand. Somit gerbende Stoffe  $0\cdot022\text{ g} + 0\cdot011\text{ g} = 0\cdot033\text{ g}$ . Da es unmöglich war, die sogenannte »analytische Stärke« der Lösung (4 bis  $5\%$ ) zu erreichen, ist die Zahl ungenau.

Das Filtrat von den Bleiniederschlägen wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  entbleit und im Vakuum konzentriert. Es bildet einen gelben, dicken, süß schmeckenden Sirup, welcher die Molisch'sche Reaktion sehr stark zeigt, Fehling'sche Lösung reduziert und mit Phenylhydrazin ein Osazon gibt, das nach der Reinigung bei  $205^\circ$  schmilzt und alle Eigenschaften des Glukosazons zeigt. Traubenzucker ist also reichlich vorhanden (quantitative Bestimmung siehe beim Wasserauszug).

Ein anderer Teil des Sirups wurde in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit Kaliumquecksilberjodid gefällt. Es wurde eine gelbe, krystallinische Fällung erhalten, welche nach der

<sup>1</sup> Kollegium, Jg. 1902 und 1908.

Zersetzung mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  ein in Nadeln krystallisierendes, in Wasser sehr leicht, in starkem Alkohol schwer lösliches, gelbes Platindoppelsalz liefert. Wahrscheinlich handelt es sich um Cholin oder eine ähnliche Base.

## 6. Wasserauszug.

Das mit Petroläther, Äther und Alkohol erschöpfte Material wurde mit Wasser ausgekocht.

8·2668 g Trockensubstanz, mit Petroläther, Äther und Alkohol vorher ausgekocht, gab an Wasser 1·4765 g Extrakt = 17·86% ab.

Außerdem wurde Substanz, welche vorher nicht mit anderen Lösungsmitteln behandelt worden war, mit Wasser extrahiert.

11·8467 g Trockensubstanz wurden im 500  $\text{cm}^3$ -Kolben einige Stunden am Wasserbad erwärmt; nach dem Erkalten wurde zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100  $\text{cm}^3$  des Filtrats gaben 0·972 g Rückstand, der nach dem Verbrennen 0·1005 g Asche lieferte. Somit in kaltem Wasser löslich 41·02%, Extraktasche 4·24%.

50  $\text{cm}^3$  derselben Lösung wurden mit Bleiessig und Soda geklärt; von der auf 100  $\text{cm}^3$  gebrachten Lösung wurden 50  $\text{cm}^3$  zur Reduktion nach Allihn verwendet; erhalten 0·1117 g Cu = 0·0569 g Dextrose = 9·60%.

100  $\text{cm}^3$  derselben Lösung wurden mit Phenolphthalein als Indikator titriert und verbrauchten 1·9  $\text{cm}^3$  Lauge vom Titre: 1  $\text{cm}^3$  = 0·02777 g KOH. Die vorhandenen freien Säuren entsprechen also 2·21% KOH, auf Trockensubstanz gerechnet.

In dem Wasserauszug sind höhermolekulare Kohlehydrate vorhanden. Stärke läßt sich im Stengel der Pflanze leicht mikroskopisch erkennen,<sup>1</sup> aber ihre Menge ist gering, so daß der makrochemische Nachweis nicht möglich war. Hingegen sind reichlicher Kohlehydrate vorhanden, welche dem sogenannten Salep der Orchideenknollen gleichen. Durch Fällen der konzentrierten, wässerigen Lösung mit Alkohol, Wiederauflösen der flockigen Fällung mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, neuerliches Fällen mit Alkohol und Bleichen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhält man den Körper schließlich als eine wenig gefärbte, amorphe Masse, welche sich in Wasser opalisierend löst, keine Jodreaktion gibt, durch Bleizucker, Bleiessig und Ätzbaryt gefällt wird, Fehling'sche Lösung direkt nicht, wohl aber nach einigem Kochen mit Salzsäure reduziert.

<sup>1</sup> Vgl. auch Drude, Biologie von *Monotropa* und *Neottia*, 1873.

Außerdem enthält der Wasserauszug erhebliche Mengen von Mineralstoffen (K und  $P_2O_4$  reichlich, Ca und  $SO_4$  merklich, Mg und Cl wenig).

Eiweißstoffe sind in nicht unbedeutender Menge vorhanden.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·9432 g Trockensubstanz verbrauchten  $15\cdot22\text{ cm}^3$   $H_2SO_4$  vom Titer:  $1\text{ cm}^3 = 0\cdot003338\text{ g N}$ . Daher Gesamtstickstoff:  $2\cdot61\%$ .

Reinproteinstickstoff nach Stutzer: 1·9195 g Substanz verbrauchten  $14\cdot05\text{ cm}^3$   $H_2SO_4$  vom obigen Titer. Daher Proteinstickstoff  $2\cdot44\%$ .

Von Fermenten konnte eine Oxydase nachgewiesen werden. Der Saft der frischen Pflanze bläut Jodkaliumstärkekleisterpapier und gibt eine kräftige Reaktion mit Guajakharz-tinktur.

7. Gerüstsubstanzen. Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe beträgt  $50\cdot10\%$ . Von diesen wurde die Zellulose (Rohfaser) nach der Methode von König<sup>1</sup> und der Pentosengehalt nach Tollens<sup>2</sup> bestimmt.

$5\cdot1023\text{ g}$  Trockensubstanz ergaben  $0\cdot7505\text{ g}$  Rohfaser =  $14\cdot70\%$ .

$3\cdot7354\text{ g}$  Trockensubstanz gaben  $0\cdot2908\text{ g}$  Furoolphloroglucid. Volum des Filtrats  $640\text{ cm}^3$ , Korrektur  $0\cdot0061\text{ g}$ . Daher Pentosane  $7\cdot11\%$ .

Lignin läßt sich in den peripheren Teilen des Stengels schon makrochemisch nachweisen.

8. Von flüchtigen Stoffen ließen sich nur sehr geringe Mengen flüchtiger, nicht löslicher Fettsäuren durch die Destillation mit Wasserdampf konstatieren. Ätherisches Öl ist nicht vorhanden.

## II. *Monotropa hypopitys* L.

Lebt saprophytisch. Das Material stammte aus Mitterndorf und Aussee (Steiermark) und war im Sommer 1912 gesammelt worden. Es waren blühende Pflanzen ohne Wurzelstock. Der letztere konnte nicht mituntersucht werden, da eine Trennung von den anhaftenden Humusteilen und Nadeln sehr schwierig ist.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Jg. 1898, p. 3.

<sup>2</sup> Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie, Bd. 46, p. 480.



Über diese Pflanze liegen einige chemische Angaben vor.

Nach Winckler<sup>1</sup> und Bourquelot<sup>2</sup> enthält die Pflanze ein Glukosid, welches durch ein spezifisches Enzym in ein ätherisches Öl und einen nicht näher bestimmten Zucker gespalten wird. Glykosid und Enzym stimmen mit den entsprechenden Stoffen von *Betula lenta*<sup>3</sup> überein und sind wahrscheinlich mit ihnen identisch. Das gleiche Glykosid und seine Spaltungsprodukte finden sich auch in *Gaultheria procumbens*.<sup>4</sup> Das Glukosid wird als Gaultherin, das spezifische Enzym als Gaultherase oder Betulase bezeichnet. Das ätherische Öl besteht der Hauptsache nach aus Salicylsäuremethylester, enthält aber noch verschiedene andere Stoffe.<sup>5</sup> Weiters findet sich in *Monotropa* ein Emulsin und eine Oxydase.<sup>6</sup> Endlich hat Molisch<sup>7</sup> einen eigentümlichen Farbstoff in der Pflanze aufgefunden. Dieselbe soll in manchen Gegenden, z. B. Schweden, als Heilmittel gegen den Husten der Rinder und Schafe verwendet werden.

### 1. Wassergehalt.

100 g frische Substanz gaben 15·05 g lufttrockenes Material, 3·4951 g des letzteren verloren im Vakuumtrockenschrank 0·5295 g Wasser. Daher der Wassergehalt 87·23%.

### 2. Mineralstoffe.

1·348 g Trockensubstanz gaben 0·0993 g Asche = 7·36%.

2·7357 g Trockensubstanz lieferten 0·2121 g Asche = 7·75%; davon nach dem Abrauchen mit Ammoncarbonat in Wasser unlöslich 0·066 g = 31·11%.

### 3. Petrolätherauszug.

9·119 g Trockensubstanz gaben 0·1206 g Extrakt = 1·32%.

10·00 g einer anderen Probe gaben 0·201 g Extrakt = 2·01%.

<sup>1</sup> Neues Jahrbuch der Pharmazie, 7, p. 107 (1859).

<sup>2</sup> Compt. rend., 119, p. 802 (1894); 122, p. 1002 (1896). Journal de pharmacie, 3, p. 577 (1896).

<sup>3</sup> Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 143.

<sup>4</sup> Ebenda, p. 572.

<sup>5</sup> Ebenda, p. 143, 567 und 572.

<sup>6</sup> Bourquelot, Compt. rend. de la soc. biologique, 1893, 17 juin, und Guignard, Compt. rend., 1905, p. 637.

<sup>7</sup> Wiener Akad. Ber., CII, p. 269 (1893).

Der Extrakt ist schwarzbraun, salbenartig, von angenehmem Geruch und enthält erhebliche Mengen unverseifbarer Stoffe. Chlorophyll konnte nicht beobachtet werden.<sup>1</sup>

1·5897 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 2·1 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g), Säurezahl 37·0.

1·6157 g Rohfett verbrauchten zur Verseifung 10·25 cm<sup>3</sup> obiger Lauge, Verseifungszahl 176·2.

1·7485 g Rohfett verbrauchten zur Verseifung 11·2 cm<sup>3</sup> derselben Lauge, Verseifungszahl 177·9.

Die Fettsäuren sind flüssig, dunkel gefärbt, in der Unterlauge findet sich kein Phosphor (Abwesenheit von Lecithin). Das Unverseifbare besteht zum großen Teil aus einem phytosterinartigen Körper, welcher aber nicht deutlich kristallisiert. Man löst das Rohprodukt in Essigester, saugt ab und reinigt durch Wiederauflösen in Essigester, Kochen mit Tierkohle und Eindampfen, wobei sich der Körper aber erst nach starker Konzentration als weißes Pulver ausscheidet. Aus konzentrierter Alkohollösung fällt er als Gallerte aus. Nach Möglichkeit gereinigt, färbt er sich beim Erhitzen im Kapillarrohr gegen 200° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Die Liebermann'sche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure tritt in regelmäßiger Weise ein. Mit Chloroform und Schwefelsäure behandelt, färbt sich das erstere Lösungsmittel blaß rotgelb, die Schwefelsäure braunrot. Mit Salpetersäure eingedampft, ergibt sich ein Rückstand, der sich mit Ammoniak rotgelb färbt. Der Körper gehört trotz seiner mehrfach abweichenden Eigenschaften doch wohl zur Phytosterinreihe. Möglicherweise liegt ein Gemisch mit einem zweiten (vielleicht wachsartigen) Körper vor.

#### 4. Ätherauszug.

9·119 g vorher mit Petroläther extrahierter Substanz gaben an Äther 0·0798 g = 0·87% ab.

Derselbe bildet eine braune, salbenartige Masse. Neben dem oben erwähnten phytosterinartigen Stoff, der sich auch

<sup>1</sup> Nach Drude (Biologie von *Monotropa* und *Neottia*, 1873) und Josopait (Photosynthetische Assimilationstätigkeit etc., Dissertation, Basel 1900) soll Chlorophyll gänzlich fehlen.

hier vorfindet, besteht die Masse hauptsächlich aus einem gelbbraunen Harz, dessen alkoholische Lösung durch alkoholische Blei-, Barium-, Calcium- und Magnesiumacetatlösung gefällt wird. Eisenchlorid färbt blauschwarz. Das Harz hat einen eigentümlichen, nicht an das ätherische Öl erinnernden Geruch, ist in wässriger Lauge und selbst in Sodalösung fast ganz löslich, enthält also viel freie Harzsäuren. Die letzteren werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren als eine amorphe, braune, flockige, gut filtrierbare Masse gefällt, welche beim Trocknen feste Krusten bildet.

#### 5. Alkoholauszug.

7·6462 g Trockensubstanz gaben nach der Extraktion mit Petroläther und Äther an 95prozentigem Alkohol 1·855 g = 24·26% ab.

Der Extrakt wird nach Beseitigung des Alkohols mit Wasser behandelt, wobei ein reichlicher, graubrauner Rückstand sich ergibt, der im wesentlichen aus einem Phlobaphen besteht. Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Blei- und Kupferacetat sowie durch  $\text{FeCl}_3$ , durch letzteres in schwarzgrünen Flocken, gefällt. Alkoholische Lauge fällt ebenfalls, der Niederschlag löst sich auf Wasserzusatz. Diese Lösung wird durch verdünnte Säuren gefällt; das gleiche geschieht mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen.

Die wässrige Lösung wird mit Bleiessig gefällt, die Fällung zum Teil mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhält eine amorphe, gelbliche Masse, welche durch Bleizucker grünlichgelb, durch Bleiessig reingelb, durch Ätzbaryt grünlichgelb gefärbt wird. Laugen färben rotgelb, Eisenchlorid gibt eine blauschwarze Färbung,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  fällt rotbraun. Mit verdünnten Säuren gekocht, scheidet sich bald ein amorpher, brauner Niederschlag aus, der dem oben erwähnten Phlobaphen gleicht. Es liegt zweifellos ein Gerbstoff vor.

Die quantitative Bestimmung des Phlobaphens erfolgte nach der oben erwähnten Methode von Stähelin und Hofstetter. 4·3005 g Trockensubstanz lieferten 0·3745 g Phlobaphen = 8·70%.

Die quantitative Bestimmung des Gerbstoffes wurde nach der offiziellen Methode durchgeführt. 20·1536 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser

extrahiert; Extrakt auf  $1000\text{ cm}^3$  gebracht; vom Filtrat gaben  $50\text{ cm}^3$   $0\cdot5025\text{ g}$  Rückstand;  $100\text{ cm}^3$  mit Hautpulver und so viel Wasser versetzt, daß im ganzen  $150\text{ cm}^3$  Flüssigkeit vorhanden waren, nach dem Entgerben und Filtrieren  $75\text{ cm}^3$  eingedampft, Rückstand  $0\cdot470\text{ g}$ . Leerversuch  $0\cdot022\text{ g}$ . Somit Gerbstoff  $5\cdot40\%$ . Die Bestimmung ist aus dem gleichen Grunde, wie bei *Neottia* angegeben, ungenau.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  entbleit und im Vakuum eingedampft. Der wenig gefärbte, süß schmeckende Sirup enthält reichlich Traubenzucker, welcher durch Darstellung des Glukosazons nachgewiesen wurde. Dasselbe schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei  $204^\circ$  (quantitative Bestimmung siehe beim Wasserauszug). Ein anderer Teil des Sirups wurde verdünnt, mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumquecksilberjodid gefällt. Es entsteht eine gelbe krystallinische Fällung, welche ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

Es muß noch bemerkt werden, daß die von mir untersuchte *Monotropa* anthokyanfrei war. Bisweilen kommt die Pflanze in einer Abänderung vor, welche einen anthokyanartigen, blaß ziegelroten Farbstoff, und zwar besonders in den Blütenblättern und im Stengel (an der Grenze zwischen Mark und Gefäßbündeln) enthält.<sup>1</sup>

## 6. Wasserauszug.

$7\cdot6462\text{ g}$  mit Äther und Alkohol extrahierte Trockensubstanz gab an Wasser  $2\cdot3535\text{ g}$  Extrakt ab =  $30\cdot78\%$ .

Außerdem wurde ursprüngliches Material mit Wasser extrahiert, so wie bei *Neottia* angegeben.  $18\cdot238\text{ g}$  Substanz, Flüssigkeitsmenge  $1000\text{ cm}^3$ . Trockenrückstand von  $100\text{ cm}^3$   $0\cdot8119\text{ g}$  =  $44\cdot52\%$ . Asche desselben  $0\cdot128\text{ g}$  =  $7\cdot01\%$  Extraktasche.

$50\text{ cm}^3$  derselben Lösung wurden zur Dextrosebestimmung verwendet. Das Verfahren war dasselbe wie bei *Neottia*; von der geklärten und auf  $100\text{ cm}^3$  gebrachten Lösung reduzierten  $50\text{ cm}^3$  =  $25\text{ cm}^3$  ursprünglicher Lösung  $0\cdot0985\text{ g Cu}$  =  $0\cdot0501\text{ g}$  Dextrose. Daher sind  $10\cdot98\%$  Dextrose vorhanden.

<sup>1</sup> Siehe H. Andres, Verh. des botan. u. zoolog. Vereines für Rheinland-Westfalen, 1912, p. 85 u. 86. Durch Herrn Andres erhielt ich einige Exemplare der rötlichen Varietät aus der Umgebung von Nürnberg; später bekam ich von Herrn Dr. J. Zwintz einige Pflanzen derselben Abart, welche an den Abhängen der Pretulape (bei Mürzzuschlag) gefunden worden waren.

Zur Säurebestimmung wurden 20·1536 g Trockensubstanz wie oben behandelt, von der auf 1000 cm<sup>3</sup> gebrachten Flüssigkeit 100 cm<sup>3</sup> mit Phenolphthalein als Indikator titriert; verbraucht 3·0 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g KOH), entsprechend 4·13% KOH auf Trockensubstanz berechnet.

Der heiß bereitete Wasserauszug wird im Vakuum eingengt, mit Alkohol gefällt, die Fällung wieder in Wasser gelöst, mit wenig kalter Salzsäure versetzt und neuerdings mit Alkohol gefällt. Wird dieses Auflösen in Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Fällen mit Alkohol einigemal wiederholt, so erhält man eine fast farblose Gallerte, deren wässrige Lösung durch Blei- und Kupferacetat, durch Baryt- und Kalkwasser gallertig gefällt wird. In konzentrierterer Lösung fällen auch Kali- und Natronlauge, die Fällung der letzteren ist auf Wasserzusatz schwerer löslich wie die Kaliumverbindung. Aus der Laugenlösung läßt sich der Körper durch Säuren fällen, ist aber dann in Wasser unlöslich. Getrocknet bildet der Stoff weiße Krümeln. Offenbar liegt ein Pektin vor.

Stärke läßt sich im getrockneten Material mikroskopisch nur schwer nachweisen. Doch soll nach Russow<sup>1</sup> sogenannte Amylodextrinstärke vorhanden sein.

Von Mineralstoffen finden sich im Wasserauszug reichlich Kalium und Phosphorsäure, erhebliche Mengen Kalk und Schwefelsäure, wenig Magnesia und Chlor.

*Monotropa* gehört zu jenen Pflanzen, in welchen beim Trocknen erhebliche Veränderungen vor sich gehen. Diese Veränderungen beziehen sich auf folgendes:

1. Die frische Pflanze ist durchwegs blaßgelb gefärbt, beim Trocknen wird sie schwarzviolett. Molisch (l. c.) hat gezeigt, daß diese Dunkelfärbung so wie bei *Lathraea* auf der Bildung eines dunkelblaugrünen Farbstoffes beruht; bringt man den frischen, hellgefärbten Saft oder Stücke der frischen Pflanze mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (mit oder ohne Alkoholzusatz) zusammen und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit blaugrün und scheidet nach kurzem Stehen den Farbstoff<sup>2</sup> in Häutchen oder Körnchen ab. Derselbe ist amorph,

<sup>1</sup> Ber. der Dorpater naturforsch. Gesellsch., VII, Heft 1 (1884).

<sup>2</sup> Das sogenannte »Rhinanthokyan«, vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1905, II. Bd., p. 364 und 612.

nicht mit Indigo identisch, gegen Basen empfindlich. Er spaltet sich wahrscheinlich hydrolytisch aus einem farblosen Chromogen ab. Beim Trocknen der Pflanze bewirkt offenbar der das Protoplasma durchdringende saure Zellsaft die Bildung des Farbstoffes. Diesen Angaben von Molisch habe ich noch einige eigene Beobachtungen beizufügen, über die ich in dem Kapitel über *Lathraea* berichten werde.

2. Die Dunkelfärbung der Pflanze beim Trocknen scheint aber noch mit einem anderen Prozeß zusammenzuhängen; die Analyse der trockenen Pflanze ergibt, wie oben mitgeteilt, eine erhebliche Menge eines braunen Phlobaphens. Von dieser Substanz ist in der frischen Pflanze nichts zu finden und es ist zweifellos, daß auch dieser Körper durch einen hydrolytischen Vorgang gebildet wird. Es wäre naheliegend, daran zu denken, daß die vorhandene Oxydase (siehe unten) den in der frischen Pflanze nachweisbaren Gerbstoff oxydiert und dadurch die Braunfärbung veranlaßt. Dieser Annahme widerspricht aber der Umstand, daß die Braunfärbung auch eintritt, wenn man die Pflanze in starken Alkohol bringt, der die Oxydase lähmen müßte, sowie die Erscheinung, daß der frische Saft beim Durchleiten von Luft seine Farbe nicht ändert.

3. Die frische Pflanze hat keinen oder nur einen schwachen, etwa an rohe Kartoffeln erinnernden Geruch. Während des Trocknens tritt der angenehme Geruch des ätherischen Öles, das aus dem Glykosid Gaultherin abgespalten wird, immer deutlicher hervor (siehe die eingangs dieses Kapitels zitierte Literatur).

Der Stickstoffgehalt der Pflanze ist gering.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·8238 g Trockensubstanz verbrauchten 3·93 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·0069425 g N), daher N = 1·49 0/0.

1·6758 g Trockensubstanz verbrauchten 7·9 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·003338 g N), daher N = 1·57 0/0.

Proteinstickstoff nach Stutzer: 1·8238 g Trockensubstanz verbrauchten 3·36 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·0069425 g N), daher N = 1·28 0/0.

Von Fermenten ließ sich eine Oxydase, wenn auch viel weniger deutlich wie bei *Neottia* und *Orobanche*, nachweisen, welche hauptsächlich in den Gefäßbündeln ihren Sitz hat.

Bezüglich anderer Fermente verweise ich auf die oben zitierte Literatur.

7. Gerüstsubstanzen. Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe beträgt 42·77%.

Von diesen wurden wie bei *Neottia* die Rohfaser nach König, die Pentosane nach Tollens bestimmt.

4·5595 g Trockensubstanz gaben 0·6475 g Rohfaser = 14·20%.

2·7357 g Trockensubstanz gaben 0·341 g Furophloroglucid, Volum des Filtrates 500 cm<sup>3</sup>, Korrektur 0·0047 g, zusammen 0·3457 g, entsprechend 12·46% Pentosan.

Lignin ist in den äußeren Stengelteilen durch die Wiesner-sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion nachweisbar.

8. Flüchtige Stoffe. Von mit Wasserdampf flüchtigen Körpern fanden sich außer dem ätherischen Öl kleine Mengen von Fettsäuren vor.

### III. *Cuscuta europaea* L.

Die Pflanze lebt parasitisch auf Nesseln, Hopfen, Weiden etc. Das Material (blühende Pflanzen) stammte aus Brunn am Gebirge bei Wien (1913).

Über diese Pflanze liegen einige chemische Angaben vor.

Nach Wolff<sup>1</sup> enthält die Pflanze 6·43% Asche mit 74·65% K<sub>2</sub>O, 2·49% CaO, 3·11% MgO, 2·49% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1·09% SO<sub>3</sub>, 10·42% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 5·75% SiO<sub>2</sub>. Nach Peirce<sup>2</sup> scheiden die Haustorien Zytase und Amylase aus. Bezüglich des Chlorophyllgehaltes liegen Untersuchungen von Temme<sup>3</sup> und Mirande,<sup>4</sup> ferner Angaben von Ewart<sup>5</sup> und Josopait<sup>6</sup> vor. Nach Wehmer<sup>7</sup> enthält die fruchtende Pflanze 86·62% H<sub>2</sub>O, 6·4% Asche (auf Trockensubstanz berechnet) und in derselben 2·2

<sup>1</sup> Aschenanalysen, I. Bd., p. 140.

<sup>2</sup> Annals of Botany, 8, p. 105 (1894).

<sup>3</sup> Ber. der botan. Gesellsch., 1883, p. 485.

<sup>4</sup> Botan. Zentralblatt, 1903, p. 252.

<sup>5</sup> Journ. Linn. Society, 1896, p. 429.

<sup>6</sup> Photosynthetische Assimilationstätigkeit chlorophyllfreier Chromatophoren. Dissertation, Basel 1900.

<sup>7</sup> Landwirtschaftl. Versuchsstationen, 1892, p. 148.

bis 2·94% CaO. Soll gelind purgierend wirken und als Volksheilmittel gebraucht werden.<sup>1</sup>

### 1. Wassergehalt.

13·4412 g frische Pflanze verloren im Vakuumtrockenschrank 11·6387 g H<sub>2</sub>O = 86·58%.

### 2. Mineralstoffe.

4·1004 g Trockensubstanz gaben 0·327 g Asche = 7·97%, davon 0·041 g in Wasser unlöslich = 12·53% der Gesamtasche. Dieselbe enthält Mangan.

### 3. Petrolätherextrakt.

11·404 g Trockensubstanz lieferten 0·2675 g Extrakt = 2·34%. Der Auszug ist tief braungrün gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest.

1·5675 g Rohfett verbrauchten 5·3 cm<sup>3</sup> wässrige Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·01335 g KOH) zur Neutralisation und weiters 4·76 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02808 g KOH) zur Verseifung. Daher Säurezahl 45·13 und Verseifungszahl 130·39.

2·2765 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 7·97 cm<sup>3</sup> wässrige Lauge (wie oben) und zur Verseifung 7·0 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (wie oben). Somit Säurezahl 46·72 und Verseifungszahl 132·76. Im Mittel Säurezahl 45·72 und Verseifungszahl 131·57.

Das Rohfett wurde verseift, die wässrig alkoholische Seifenlösung scheidet beim Erkalten einen reichlichen flockigen Niederschlag eines Körpers (A) aus, von welchem abfiltriert wird. Die klare Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, welcher noch weitere unverseifbare Stoffe (B) aufnimmt, sodann am Wasserbad von Äther und Alkohol befreit und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei scheidet sich eine tiefgrün gefärbte Masse aus, welche nur zum Teil aus Fettsäuren, zum anderen Teil aus Substanzen besteht, welche harz- oder gerbstoffartiger Natur sind; ihre Menge ist sehr gering, sie konnten nicht genauer untersucht werden. In den sauren Unterlaugen ließ sich (bei einer Menge von 10 g Rohfett) kein Phosphor nachweisen.

<sup>1</sup> In der nahverwandten *Cuscuta epilimum* Murr. findet sich ein Glukosid, Cuscutin, neben Tannin, Gummi, Harz etc. Siehe Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, p. 641.



Die Ausscheidung *A* löst sich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Äther, scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln meist in gallertigen Flocken, so daß eine gründliche Reinigung des Körpers schwer möglich ist. Nur aus kalt gesättigter Essigesterlösung erhält man bisweilen Nadeln. Der Stoff ist ein ähnliches Phytosterin, wie es auch bei den anderen Gattungen gefunden wurde. Gibt die Liebermann'sche Reaktion; mit Chloroform und Schwefelsäure färben sich beide Lösungen rotgelb, nach 12 Stunden ist die Schwefelsäure unverändert, die Chloroformschicht violett. Mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, ergibt sich ein weißlicher Rückstand, der sich mit Ammoniak gelb färbt. Es ist übrigens fraglich, ob der Körper einheitlich ist.

Die Substanz *B* besteht aus geringen Mengen des phytosterinartigen Körpers *A* und einem gelbroten, weichen Stoff, der wegen seiner kleinen Menge nicht weiter untersucht wurde.

#### 4. Ätherauszug.

11·404 g Trockensubstanz, die mit Petroläther erschöpft war, lieferte 0·082 g Extrakt = 0·72%.

Der Ätherextrakt enthält dreierlei Stoffe, welche auf folgende Weise getrennt wurden. Man engt den Extrakt ein und läßt einige Zeit stehen, wobei sich eine gelbe pulverige Substanz abscheidet, von der abfiltriert wird. Die zähflüssige Mutterlauge gibt nach längerem Stehen noch eine geringe krystallinische Ausscheidung. Die Masse wird auf einen porösen Tonteller gebracht, nach etlichen Tagen die feste Substanz abgeschabt, während der Tonteller gepulvert und mit Alkohol extrahiert wurde. Dieser Extrakt lieferte ein braungelbes Harz, dessen Menge gering ist. Die krystallinische, nicht einheitliche Substanz wurde mit lauwarmer Sodalösung behandelt. Dabei bleibt eine wenig gefärbte gallertige Masse zurück, die mit dem oben erwähnten Körper *A* übereinstimmt, während ein gelber Stoff in Lösung geht. Die letztere wird sofort mit verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß zerlegt, wobei eine feinpulverige Fällung entsteht, die filtriert, mit Wasser gewaschen und wiederholt aus wässrigem Alkohol (mit Tierkohle) umkrystallisiert wird. Der möglichst gereinigte Körper bildet eine

zitronengelbe, seidenglänzende Masse, die unter dem Mikroskop sich als aus Nadeln bestehend erweist, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem wenig, gut in heißem wässerigen Alkohol löslich ist. Äther löst ziemlich schwer. Die wässrige alkoholische Lösung färbt Leinen- und Baumwollfaser hellgelb, wird durch Bleizucker ziegelrot gefällt; Eisenchlorid färbt grün, die Lösung wird beim Erwärmen braunrot. Silberlösung wird in der Kälte augenblicklich reduziert. In verdünnten Laugen, Soda und Ammoniak löst sich der Körper spielend mit intensiv gelbroter Farbe, wird aus diesen Lösungen, falls sie nicht zu verdünnt sind, durch Säuren gefällt, schmilzt gegen  $310^{\circ}$  unter vorheriger Dunkelfärbung. Ausbeute etwa  $0\cdot3\%$ .

Analyse:  $0\cdot480\text{ g}$  lufttrockener Substanz verloren bei  $125^{\circ}$   $0\cdot049\text{ g H}_2\text{O}$ , entsprechend  $10\cdot20\%$ .

$0\cdot1653\text{ g}$  getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung  $0\cdot054\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot363\text{ g CO}_2$ , entsprechend  $3\cdot63\%$  H und  $59\cdot89\%$  C.

Eigenschaften und Analyse weisen mit Bestimmtheit darauf hin, daß hier Quercetin vorliegt. Die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  verlangt: Krystallwasser  $10\cdot65\%$ , H =  $3\cdot31\%$  und C =  $59\cdot60\%$ .

### 5. Alkoholauszug.

$11\cdot404\text{ g}$  mit Petroläther und Äther extrahiertes Material gaben an Alkohol  $3\cdot769\text{ g}$  Extrakt =  $33\cdot05\%$  ab.

Der Alkoholauszug wird mit Wasser behandelt, wobei sich eine schwarze klumpige Masse abscheidet, welche sich durch ihr ganzes Verhalten (Löslichkeit in wässrigem Alkohol und Lauge, Fällbarkeit aus letzterer Lösung durch verdünnte Säuren, braungrüne Eisenreaktion etc.) als Phlobaphen erweist.

Die quantitative Bestimmung geschah wie früher.  $6\cdot501\text{ g}$  Trockensubstanz ergaben  $0\cdot1951\text{ g}$  Phlobaphen =  $3\cdot00\%$ .

Zur Kontrolle wurde von dem oben erwähnten Alkoholextrakt das in Wasser Unlösliche bestimmt;  $3\cdot769\text{ g}$  Extrakt enthielten  $0\cdot3205\text{ g}$  in Wasser Unlösliches =  $2\cdot81\%$  der ursprünglichen Substanz.

Der wässrige Auszug des Alkoholextraktes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{S}$  entbleit und im Vakuum

eingengt. Die sirupöse Masse enthält außer gummiartigen Kohlehydraten, welche infolge des Wassergehaltes des Alkohols in Lösung gegangen waren, geringe Mengen Traubenzucker, welche durch Darstellung des Glukosazons nachgewiesen wurden. Nach dreimaliger Krystallisation aus wässrigem Alkohol schmolz dasselbe bei  $205^{\circ}$  (quantitative Bestimmung siehe Wasserauszug). Ein anderer Teil des Sirups wurde wie in den früheren Fällen mit Kaliumquecksilberjodid auf Basen geprüft. Es ergab sich eine kleine Menge eines krystallinischen gelben Niederschlages; in bekannter Weise behandelt, wurde aus demselben ein krystallinisches Platindoppelsalz erhalten, welches in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslich ist und einer Base der Cholingruppe angehören dürfte.

Die oben erwähnte Bleifällung wird zum Teil mit Schwefelsäure zerlegt, der Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff entfernt. Bei der Zerlegung tritt anfangs Rotfärbung auf, herührend von Anthokyan, welches in der Pflanze stellenweise ziemlich reichlich vorkommt. Die rotbraune Lösung enthält einen Gerbstoff, der mit Eisenchlorid eine dunkelolivgrüne Färbung und später Fällung ergibt, mit Bleizuckerlösung graugelb, mit Bleizucker eigelb, durch Kupferacetat (unvollständig) bräunlich gefällt wird und die typischen Gerbstoffreaktionen (Fällbarkeit durch  $K_2Cr_2O_7$ , Kochsalzgelatine und Hautpulver, Gelbfärbung mit Alkalien etc.) zeigt.

Zur quantitativen Bestimmung wurden  $19\cdot1483\text{ g}$  Trockensubstanz auf  $1\text{ l}$  extrahiert.  $50\text{ cm}^3$  dieser Lösung direkt eingedampft, ergaben  $0\cdot4555\text{ g}$  Rückstand.  $100\text{ cm}^3$  (wie bei *Neottia*) mit Hautpulver versetzt und auf  $150\text{ cm}^3$  gebracht, entgerbt und filtriert;  $75\text{ cm}^3$  des Filtrates ergaben  $0\cdot4210\text{ g}$  Rückstand. Leerversuch mit Hautpulver:  $0\cdot022\text{ g}$  Rückstand. Daher Gerbstoff  $5\cdot90\%$ .

Die Hauptmenge der obigen Lösung wurde mit Hautpulver entgerbt und eingedampft, um auf Pflanzensäuren geprüft zu werden. Jedoch konnte nach dem Fleischer'schen Verfahren nichts Definierbares nachgewiesen werden.

6. Der Wasserauszug ist braun gefärbt. Er wird im Vakuum eingengt und mit Alkohol gefällt. Die braune Fällung wird wieder in Wasser gelöst, mit kalter Salzsäure versetzt,

wobei sich noch Phlobaphen ausscheidet; man filtriert ab, versetzt mit dem dreifachen Volum Alkohol, wobei sich ein sehr voluminöser, aber gut filtrierbarer Niederschlag ausscheidet, der so, wie es in den früheren Fällen beschrieben wurde, gereinigt werden kann. Der möglichst gereinigte Körper bildet gelblichweiße Krümel, die in Wasser (schon in der Kälte) unter schwacher Opaleszenz löslich sind; die Lösung färbt sich mit Jodlösung rotbraun, wird durch Bleiessig, Ätzbaryt und Eisenchlorid (unvollständig) gefällt. Fehling'sche Lösung fällt flockig, wird beim Kochen nicht reduziert. Nach dem Kochen mit Salzsäure zeigt die Substanz starkes Reduktionsvermögen. Es liegt ein Kohlehydrat vor, das — wenigstens der Hauptsache nach — aus Amylodextrin besteht. Stärke läßt sich makrochemisch nicht nachweisen. Unter dem Mikroskop jedoch sieht man nach Zusatz von Jodlösung kleine Stärkekörner in der Nähe der Haustorien.

Im Filtrat von der ersten Alkoholfällung fanden sich neben gummiartigen Kohlehydraten dieselben unorganischen Bestandteile wie bei den vorher besprochenen Pflanzenarten. Eiweißkörper sind weit reichlicher vorhanden wie bei *Monotropia*.

11·404 g Trockensubstanz, vorher mit Alkohol erschöpft, lieferten 1·597 g Wasserauszug = 14·00%.

Wasserauszug von 19·1483 g Trockensubstanz auf 1 l aufgefüllt; 100 cm<sup>3</sup> davon ergaben 0·8793 g Rückstand = 45·92%; 100 cm<sup>3</sup>, mit Lauge neutralisiert, verbrauchten 3·0 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g), somit entspricht der Säuregehalt 4·35% KOH; 50 cm<sup>3</sup> derselben Lösung reduzierten nach der Klärung mit Bleiessig und Soda 0·0427 g Cu, daher Dextrose 2·32%.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·8588 g Trockensubstanz verbrauchten 17·9 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> = 0·003338 g N), daher N = 3·21%.

Proteinstickstoff nach Stutzer: 1·8652 g Substanz verbrauchten 13·42 cm<sup>3</sup> obiger Säure. N = 2·40%.

Bezüglich der Fermente verweise ich auf die eingangszitierte Literatur.

7. Gerüstsubstanzen. Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Substanzen betrug 49·89%. Von diesen wurden die Rohfaser nach König, die Pentosane nach Tollens bestimmt.

3·134 g Trockensubstanz ergab 0·5605 g Rohfaser = 17·88%.<sup>1</sup>

4·4755 g Trockensubstanz lieferte 0·4245 g Furophloroglucid, Korrektur 0·0053 g (für 560 cm<sup>3</sup> Filtrat), also Pentosane 8·47%.<sup>2</sup>

Das Vorhandensein von Lignin ist fraglich. Phloroglucin-salzsäure ergibt zwar eine Rotfärbung, welche aber unter dem Mikroskop diffus, nicht auf die Zellmembranen beschränkt erscheint.

8. Flüchtige Stoffe. Die Wasserdampfdestillation liefert ein ähnliches Destillat wie *Neottia*. Dasselbe wurde nicht näher untersucht.

#### IV. *Lathraea squamaria* L.

Lebt parasitisch auf Baumwurzeln. Das Material für die qualitative Untersuchung stammte aus Schönbrunn (1912), dasjenige für die quantitative Analyse aus den Praterauen (1913). Es waren blühende Pflanzen samt Wurzelstock.

Die Pflanze ist von den fünf untersuchten Arten die chemisch interessanteste. Sie ist auch schon einigemal Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Nach Heinricher<sup>2</sup> enthält die Pflanze Stärke und Amylodextrinstärke (siehe auch Euler<sup>3</sup>). Von Enzymen sind ein Emulsin<sup>4</sup> und eine Oxydase<sup>5</sup> gefunden worden. Hartsen<sup>6</sup> entdeckte in den Blütenknospen der nahe verwandten *Lathraea clandestina* L. einen flüchtigen, krystallisierenden Stoff, den er Clandestinin nannte und der sich auch in *Lathraea squamaria* vorfindet (siehe unten), daneben fettes Öl und Zucker (nicht näher bestimmt). Wehmer<sup>7</sup> bestimmte den Wassergehalt der frischen Pflanze zu 87%, den Aschengehalt der Trockensubstanz zu 4%; ein anderes Mal wurde 89·64% Wasser und 9·76% Asche in der Trocken-

<sup>1</sup> In der nahe verwandten *Cuscuta epithymum* wurden gefunden: Rohfaser 17·54%, hingegen nur 1·83% Gesamtstickstoff. Siehe Czapek, Biochemie der Pflanzen, I, p. 534, und II, p. 202.

<sup>2</sup> Beiträge zur Biol. d. Pfl., 7, p. 342 (1896).

<sup>3</sup> Pflanzenchemie, I, p. 60 (1908).

<sup>4</sup> Guignard, Compt. rend., 141, p. 637 (1905).

<sup>5</sup> Bach u. Chodat, Berl. Ber., 35, p. 2466 (1902).

<sup>6</sup> Chem. Zentralbl., 1872, p. 524.

<sup>7</sup> Landwirtschaftl. Versuchsstat., 1892, p. 158.

substanz gefunden. Die Asche enthält  $6\cdot85\%$  CaO.<sup>1</sup> Molisch<sup>2</sup> untersuchte den blaugrünen Farbstoff, der sich unter gewissen Umständen bildet. Radlkofer fand in den Zellkernen krystallisierte Eiweißkörper.<sup>3</sup> Der beschuppte Wurzelstock soll hier und da als Volksheilmittel gegen Koliken der Kinder in Gebrauch sein.

### 1. Wassergehalt.

36·3845 g frische Pflanze verloren im Vakuumtrockenschrank 32·199 g Wasser, entsprechend einem Feuchtigkeitsgehalte von  $88\cdot50\%$ .

### 2. Mineralstoffe.

7·7857 g Trockensubstanz lieferten 0·545 g Asche =  $7\cdot00\%$ , davon 0·1815 g in Wasser unlöslich, d. i.  $33\cdot30\%$  der Gesamtasche.

### 3. Petrolätherauszug.

20·2985 g Trockensubstanz ergaben 0·3227 g Rohfett =  $1\cdot59\%$ . Das Rohfett ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, tief braungelb und enthält viel unverseifbare Stoffe.

1·8613 g Fett verbrauchen zur Neutralisation  $6\cdot25\text{ cm}^3$  Lauge ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot02767\text{ g KOH}$ ) und weitere  $5\cdot34\text{ cm}^3$  derselben Lauge zur Verseifung. Säurezahl 92·9, Verseifungszahl 172·3. 3·0595 g Fett verbrauchen zur Neutralisation  $10\cdot1\text{ cm}^3$  obiger Lauge und zur Verseifung weitere  $8\cdot55\text{ cm}^3$  derselben Lauge. Säurezahl 91·3, Verseifungszahl 168·7. Im Mittel Säurezahl 92·1, Verseifungszahl 170·5.

Die Titrationsen sind wegen der sehr dunklen Farbe des Fettes unscharf. 4·9208 g Fett enthalten  $1\cdot4535\text{ g} = 29\cdot53\%$  unverseifbare Stoffe.

Die aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren sind blaugrün gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest. In der Unterlauge läßt sich Phosphor nachweisen (Lecithin). Das Unverseifbare ist intensiv gelb gefärbt und enthält einen farblosen, in Alkohol und Essigester löslichen Körper, welcher nicht deutlich krystallisiert erhalten werden konnte. Vielleicht ist der Stoff wachsartiger Natur. Phytosterin ist nur in Spuren nachweisbar.

### 4. Ätherextrakt.

20·2985 g mit Petroläther extrahiertes Material gaben 0·077 g Ätherauszug =  $0\cdot38\%$ .

<sup>1</sup> Landwirtschaftl. Versuchsstat., 1892, p. 142.

<sup>2</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad., CII, p. 269 (1893).

<sup>3</sup> Über Krystalle proteinartiger Körper, 1859.

Derselbe ist braun gefärbt, enthält keine in Wasser lösliche Stoffe. Wird der Rückstand in Chloroform gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen, so scheidet sich ein Stoff in Nadeln aus, welcher dem von Hartsen in *Lathraea clandestina* aufgefundenen Clandestinin entspricht. Derselbe ist sehr flüchtig und kann durch Sublimation bei Wasserbadtemperatur gereinigt werden. Auch kann er aus Alkohol, Äther oder Chloroform umkrystallisiert und leicht in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Seine Dämpfe riechen eigentümlich. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. Schmelzpunkt in der geschlossenen Kapillare  $121^{\circ}$ . Die Substanz liefert ein hellblaues, in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Herr Dr. Josef Bregant (an der Wiener Universität) hatte die Freundlichkeit, den Stoff, von welchem nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung stand, nach dem Pregl'schen Verfahren zu analysieren.

6·38 mg Substanz gaben 16·37 mg  $\text{CO}_2$  und 3·285 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 69·98% C und 5·76% H.

6·20 mg lieferten 15·92 mg  $\text{CO}_2$  und 3·19 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 70·03% C und 5·75% H.

Diese Zahlen stehen den bezüglichen Werten der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_x$  nahe. Jedenfalls ist das sogenannte Clandestinin kein Terpen; es ähnelt sehr der Benzoesäure und ist (trotz der etwas abweichenden Analysendaten) vielleicht mit ihr identisch.

Außerdem ist eine kleine Menge eines gelbbraunen Harzes vorhanden.

##### 5. Alkoholauszug.

Das mit Petroläther und Äther extrahierte Material, entsprechend 7·7308 g ursprünglicher Substanz, gab an 95prozentigen Alkohol 2·300 g = 29·75% ab.

Der Auszug ergibt nach dem Abdestillieren des Alkohols eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche abgesaugt und mehrfach aus heißem 80prozentigen Alkohol umkrystallisiert werden (Zusatz von Tierkohle). Eigenschaften und Analyse des gereinigten Körpers weisen mit Bestimmtheit auf Mannit hin, jedoch liegt der Schmelzpunkt erheblich höher (über  $170^{\circ}$  statt  $166^{\circ}$ ). Die Ursache hiervon konnte nicht festgestellt werden.

Analyse:

0·1686 g bei  $110^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0·1208 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·243 g  $\text{CO}_2$ . H = 7·97%, C = 39·30%.

0·3225 g Substanz lieferten 0·2172 g H<sub>2</sub>O und 0·464 g CO<sub>2</sub>. H = 7·470%,  
C = 39·22%.

Gefunden im Mittel: H = 7·72%, C = 39·26%.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: H = 7·69%, C = 39·56%.

Quantitative Bestimmung: 22·7538 g Trockensubstanz wurden im Land-siedl-Extraktor mit 80prozentigem Alkohol erschöpft, der Extrakt nach Beseiti-gung des Alkohols mit Wasser aufgenommen, mit Bleiessig gereinigt, das Filtrat samt Waschwasser mit H<sub>2</sub>S entbleit, das PbS abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft und mit Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, einmal aus möglichst wenig siedendem Weingeist umkrystallisiert und gewogen. Es wurden 0·328 g Mannit erhalten, entsprechend 1·44%.

Der Gehalt an Mannit scheint sehr schwankend zu sein. Während das aus dem Prater stammende Material bloß 1·5% enthielt, zeigte das Schönbrunner Material gegen 9% (auf Trockensubstanz berechnet).

Das Filtrat vom Mannit wird mit Wasser verdünnt, wobei sich eine dunkle, teigige Masse ausscheidet, die alle Eigen-schaften eines Phlobaphens zeigt.

Die quantitative Bestimmung wurde wie in den früheren Fällen durch-geführt. 17·759 g Trockensubstanz gaben 0·3505 g Phlobaphen = 1·97%.

Die vom Phlobaphen abfiltrierte wässrige Lösung wird fraktioniert mit Bleiessig gefällt. Die erste Fraktion ist grün gefärbt, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure tritt Rotfärbung auf (Anthokyan). Die zweite Fraktion enthält hauptsächlich die Bleiverbindung eines Gerbstoffes. Nach Zerlegung mit H<sub>2</sub>S muß die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft werden, da sonst Zersetzung unter Abscheidung schwarzer Flocken eintritt. Eisenchlorid färbt grün, Bleizucker und Kupfer-acetat geben keinen Niederschlag, Basen färben gelb, Brom-wasser fällt flockig, Kochsalzgelatinelösung und Hautpulver fällen ebenfalls. Beim Kochen mit Säuren scheiden sich dunkel-gefärbte Substanzen ab.

Die quantitative Bestimmung des Gerbstoffes geschah wie in den früheren Fällen. Angewandte Substanz 19·448 g, Extrakt 1000 cm<sup>3</sup>. 100 cm<sup>3</sup> eingedampft, gaben 0·967 g Rückstand = 49·72%. 100 cm<sup>3</sup>, entgerbt und auf 150 cm<sup>3</sup> gebracht; davon 75 cm<sup>3</sup> eingedampft, Rückstand 0·487 g. Leerversuch 0·022 g. Somit Gerbstoff: 1·90%. Die Zahl ist natürlich ungenau.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird mit H<sub>2</sub>S entbleit und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup gibt



sehr starke  $\alpha$ -Naphtholreaktion, reduziert kräftig Fehling'sche Lösung und liefert reichliche Mengen Glukosazon, das nach einigen Krystallisationen rein ist. Traubenzucker ist somit in erheblicher Menge vorhanden (quantitative Bestimmung siehe Wasserauszug).

Ein anderer Teil des Sirups wird mit Kaliumquecksilberjodid in schwefelsaurer Lösung gefällt. Es entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, aber nur in geringer Menge. Wahrscheinlich handelt es sich um Cholin oder ähnliche Körper.

#### 6. Wasserauszug.

7·7308 g Trockensubstanz, mit Petroläther, Äther und Alkohol erschöpft, gaben an Wasser noch 1·583 g = 20·47% ab.

11·3837 g Trockensubstanz mit heißem Wasser digeriert, abgekühlt und auf 500 cm<sup>3</sup> gebracht. Davon 200 cm<sup>3</sup> direkt eingedampft, Extrakt 2·206 g = 48·5%, Asche desselben 0·296 g = 6·50%.

Zuckerbestimmung: 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, mit Bleiessig und Soda geklärt, auf 200 cm<sup>3</sup> gebracht; davon 100 cm<sup>3</sup> (= 50 cm<sup>3</sup> ursprüngliche Lösung) nach Allihn reduziert; gewogen 0·2930 g Kupfer = 0·1527 g Dextrose = 13·41%.

Freie Säure: 19·448 g extrahiert, Volum 1000 cm<sup>3</sup>. 100 cm<sup>3</sup> der Lösung verbrauchen 1·6 cm<sup>3</sup> KOH (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g). Also 2·28% KOH auf Trockensubstanz.

Der heiß bereitete Auszug ist sehr dunkel gefärbt. Derselbe wird mit Alkohol gefällt, die Fällung in heißem Wasser gelöst, erkalten gelassen und nach Zusatz von etwas Salzsäure neuerdings gefällt; durch wiederholtes Auflösen in Wasser (unter Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd) und Fällen mit Alkohol erhält man schließlich den Körper fast weiß. Derselbe bildet nach dem Trocknen gelblichweiße Krümel, welche sich opalisierend in heißem Wasser lösen, die blaue Jodreaktion und die sonstigen Eigenschaften der Stärke zeigen. Die Menge derselben ist beträchtlich.

Das alkoholische Filtrat von der ersten Stärkefällung wird zuerst mit Bleizuckerlösung gefällt, um Gerbstoff, Säuren u. dgl. zu beseitigen, sodann mit Bleiessig behandelt; der gelbliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt, nach Beseitigung des Bleisulfats die überschüssige Schwefelsäure sofort mit BaCO<sub>3</sub> weggenommen, das Filtrat stark eingeeengt und mit Alkohol gefällt. Man erhält so ein zweites, amorphes Kohlehydrat, welches auch in kaltem Wasser leicht und klar löslich

ist und mit Jod eine rotbraune Reaktion gibt. Es ist dies wohl die sogenannte Amylodextrinstärke.<sup>1</sup>

Die quantitative Bestimmung der Stärke wurde nach der Methode von Baumert und Bode<sup>2</sup> durchgeführt. Angewandt 6·125 g Trockensubstanz; Flüssigkeit (nach dem Aufschließen unter Druck) auf 300 cm<sup>3</sup> gebracht, davon 200 cm<sup>3</sup> auf 25 cm<sup>3</sup> eingedampft und dann nach der Vorschrift weiter verfahren. Gewogen 0·644 g Stärke = 15·76<sub>0</sub>%. Die Zahl ist wahrscheinlich etwas zu hoch, da der Niederschlag nicht weiß, sondern graugelblich war.

Der hohe Stärkegehalt verliert an Unwahrscheinlichkeit durch den mikroskopischen Befund, welcher zeigt, daß besonders in den Schuppen des Rhizoms große Mengen Stärke (etwa von der Größe der Kartoffelstärkekörner) und kleinere Körner auch im Stengel vorhanden sind.

Von in Wasser löslichen Mineralstoffen gilt das bei *Monotropa* Gesagte auch hier.

Auch *Lathraea* gehört zu jenen Pflanzen, welche beim Trocknen tiefgreifende Veränderungen erleiden. Es ist bekannt, daß die Pflanze beim Trocknen schwarz wird. Molisch (l. c.) hat gefunden, daß durch Einwirkung verdünnter Säuren sowie bei *Monotropa* ein eigentümlicher blaugrüner Farbstoff abgespalten wird. Ich habe darüber oben bei *Monotropa* berichtet und möchte hier den Angaben Molisch's nur einige eigene Beobachtungen hinzufügen: die Abscheidung des Farbstoffes ist sicher nicht fermentativer Natur, da sie auch bei Zusatz von Sublimat erfolgt. Wird die Pflanze in der Kälte mit verdünnter Salzsäure behandelt, so tritt schwache Rosafärbung ein, welche nach 24 Stunden weder beim Kochen noch auf Zusatz von Alkohol den blaugrünen Farbstoff liefert. Es verläuft also die Säurewirkung in der Kälte anders wie in der Wärme. In Alkohol wird die Pflanze sehr rasch schwarzbraun, setzt man nach 24 Stunden Salzsäure zu und erwärmt, so tritt noch die Bildung des blaugrünen Farbstoffes auf, nach längerer Alkoholwirkung aber nicht mehr. Ammoniak enthaltendes Wasser oder Alkohol ziehen etwas von dem Chromogen aus, welches auf Zusatz von Salzsäure und Alkohol, beziehungsweise Salzsäure allein allmählich etwas Farbstoff ausscheidet. Wird die frische Pflanze

<sup>1</sup> Heinricher, Beiträge zur Biologie der Pflanzen, VII, p. 342 (1896).

<sup>2</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie, 13, p. 1074.

in 10prozentige NaCl-Lösung gebracht, so tritt Schrumpfung und schwache Braunfärbung ein, die Farbstoffbildung wird verhindert. Ganz übereinstimmend ist das Verhalten von *Monotropa* und *Lathraea* nicht, wie folgende Vergleichung zeigt; die Versuche wurden mit kleinen Stücken der frischen Pflanzen im Proberöhrchen ausgeführt:

	<i>Monotropa</i>	<i>Lathraea</i>
Warmes Wasser	Blauviolett, die Pflanze dunkel	Unverändert, farblos
Verdünnte HCl, kalt	Trübgrün, die Pflanze schmutzigviolett	Schwache Rosafärbung
Verdünnte HCl, warm	Blaugrüne Abscheidung	Schwarzgrüne Abscheidung
Alkohol, kalt	Blauviolette Lösung, später mißfarbig dunkel	Schwarzbraun
Alkohol, warm	Blaugrüne Lösung, später dunkel	Schwarzbraun
HCl und Alkohol, kalt	Rötlich, besonders im zentralen Teil des Stengels	Allmählich grün
HCl und Alkohol, warm	Stark blaugrüne Färbung, später Ausscheidung	Stark blaugrüne Färbung, später Ausscheidung

Ob die Verschiedenheiten des Verhaltens auf die Farbstoffe oder auf Begleitkörper zurückzuführen sind, kann ich nicht angeben. Frisch abgeschieden ist der blaugrüne Farbstoff sowohl in Wasser wie auch in Alkohol etwas löslich (in letzterem stärker). Ist er einmal getrocknet (wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur), so ist er in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Er scheint sehr veränderlicher Natur zu sein.

Ich habe es versucht, die Menge des abscheidbaren Farbstoffes quantitativ zu bestimmen. Einwurfsfrei ist die Methode natürlich nicht, weil sich nicht ermitteln läßt, ob und wieviel andere Substanzen durch die Salzsäurewirkung ausgefällt werden. Es kommen dabei besonders die Gerbstoffe in Betracht, deren Menge übrigens gering ist.

100·5 g frische Pflanze wurden in einer geräumigen Reibschale mit Sand, etwas Wasser,  $\text{CaCO}_3$  (um die freie Säure zu binden) und etwas Sublimat (um die Fermente zu lähmen und Eiweiß zu fällen) verrieben und filtriert; der Rückstand wird neuerdings mit Wasser verrieben und dies fortgesetzt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate (zirka 750  $\text{cm}^3$ ), welche bräunlich gefärbt sind, werden mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, daß die Flüssigkeit hell gelbrot erscheint, und in einer Porzellanschale am Wasserbad einige Zeit erhitzt. Der ausgeschiedene schwarzgrüne Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, das Filtrat noch einige Zeit erwärmt, um zu sehen, ob keine Abscheidung mehr erfolgt; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Gewogen 0·2905 g Farbstoff = 0·28% auf Lebendgewicht oder 2·41% auf Trockensubstanz gerechnet. Die Zahl stellt nach dem oben Gesagten einen oberen Grenzwert dar.

Das Dunkelwerden der Pflanze hängt (so wie bei *Mono-tropa*) noch mit anderen Prozessen zusammen; so mit der Abscheidung eines Phlobaphens, welches in der frischen Pflanze nicht oder nur in Spuren vorhanden ist; legt man dieselbe in Alkohol, so kann man nach kurzer Zeit in der dunklen alkoholischen Flüssigkeit das Phlobaphen nachweisen. Auch mag die Oxydase bei dem Schwarzwerden der Pflanze mitwirken, wofür folgende Beobachtung spricht: Zerreibt man die Pflanze in der Reibschale, so wird der Saft rasch braun, während er wesentlich lichter bleibt, wenn man vor dem Zerquetschen etwas Sublimat in die Schale bringt. Die Menge der Eiweißkörper ist von der gleichen Größenordnung wie bei den früher besprochenen Arten:

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·780 g Trockensubstanz verbrauchten 33·18  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure, N = 2·60%.

Proteinstickstoff nach Stutzer: 1·780 g Trockensubstanz verbrauchten 20·7  $\text{cm}^3$  obiger Säure, N = 1·63%.

Von Fermenten läßt sich leicht eine Oxydase in bekannter Weise erkennen. Siehe übrigens eingangs dieses Kapitels.

## 7. Gerüstsubstanzen.

Die Menge der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe beträgt 47·80%.

Von diesen wurde die Rohfaser und die Pentosane, wie früher mehrfach angegeben, bestimmt:

Rohfaser: 3·560 g Trockensubstanz gaben 0·4468 g Rohfaser = 12·55%<sub>0</sub>.  
 3·258 g Trockensubstanz gaben 0·3802 g Rohfaser = 11·66%<sub>0</sub>. Im Mittel  
 12·11%<sub>0</sub>.

Pentosane: 2·670 g Substanz lieferten 0·2160 g Furofphloroglucid, Filtrat  
 1000 cm<sup>3</sup>, daher Korrektur 0·013 g, Pentosan 7·67%<sub>0</sub>.

Lignin ist nicht nachweisbar.

8. Mit Wasserdampf destilliert, gibt die Pflanze ein Destillat von schwach saurer Reaktion und petersilienartigem Geruch. Weiße Flocken sind in der nicht ganz klaren Flüssigkeit suspendiert. Dieselben sind in Äther löslich, mit Alkali verseifbar, aus der alkalischen Lösung durch Säure fällbar. Es sind wohl flüchtige Fettsäuren. Das leicht flüchtige Clandestinin war (offenbar wegen seiner geringen Menge) im Destillat nicht zu finden.

### V. *Orobanche gracilis* Sm.

Das Material (blühende Pflanzen samt Haustorien) stammte aus Mitterndorf im steirischen Salzkammergut. Die Pflanze ist dort auf den Wiesen sehr häufig und schmarotzt auf Papilionaceen, besonders Klee. Herr Dr. Karl Reching er hat das Material botanisch bestimmt.

Die Art ist bisher chemisch völlig unbekannt.

#### 1. Wassergehalt.

100 g frische Substanz ergaben 27·425 g lufttrockenes Material. 4·6015 g des letzteren verloren beim völligen Trocknen 0·580 g H<sub>2</sub>O. Daher der Wassergehalt 76·04%<sub>0</sub>.

#### 2. Mineralstoffe.

2·7372 g Trockensubstanz lieferten 0·0780 g Asche = 2·85%<sub>0</sub>.

2·9411 g Trockensubstanz gaben 0·0883 g Asche = 3·00%<sub>0</sub>, davon in Wasser unlöslich: 0·0157 g = 17·78%<sub>0</sub> der Gesamtasche.

#### 3. Petrolätherauszug.

Derselbe ist dunkel gefärbt, zähflüssig, mit einer krystallinischen Ausscheidung.

5·0973 g Trockensubstanz gaben 0·0949 g Extrakt = 1·86%<sub>0</sub>.

2·7372 g gaben 0·0524 g Extrakt = 1·91%<sub>0</sub>.

Im Mittel 1·88%<sub>0</sub>.

1·4375 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 2·0 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02777 g KOH), Säurezahl 38·2, und zur Verseifung 7·3 cm<sup>3</sup> derselben Lauge. Verseifungszahl 141·0.

2·3610 g verbrauchten 3·1 cm<sup>3</sup> derselben Lauge zur Neutralisation, Säurezahl 36·4, und zur Verseifung 11·7 cm<sup>3</sup> derselben Lauge, Verseifungszahl 137·6, im Mittel: Säurezahl 37·3, Verseifungszahl 139·3.

7·2195 g Rohfett ergaben 1·689 g unverseifbare Stoffe = 23·39<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Das Rohfett enthält beträchtliche Mengen von Stoffen harz- und gerbstoffartiger Natur. Das Unverseifbare ist rotgelb gefärbt und enthält eine krystallinische Ausscheidung. Durch Auflösen in heißem Essigester oder Alkohol läßt sich die letztere isolieren und aus einem der genannten Lösungsmittel umkrystallisieren. Das Krystallisationsvermögen ist nicht groß. Schließlich bildet der Körper mikroskopische Nadeln, welche schon bei 120° zu sintern scheinen, aber erst über 240° schmelzen (klare Schmelze bei 270°). Ist vielleicht ein Gemisch, sieht aber unter dem Mikroskop einheitlich aus. Die Phytosterinreaktionen sind schwach. Die Liebermann'sche Reaktion zeigt den gewöhnlichen Verlauf; Chloroform und Schwefelsäure werden beim Schütteln mit der Substanz beide rotgelb gefärbt, nach einigem Stehen wird die Chloroformschicht violett, während die Schwefelsäureschicht unverändert bleibt.

#### 4. Ätherauszug.

Die Menge desselben ist sehr gering.

5·0973 g Trockensubstanz gaben 0·0153 g Extrakt = 0·30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

2·7372 g Trockensubstanz gaben 0·0057 g Extrakt = 0·21<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Im Mittel 0·26<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Der Extrakt enthält neben dem oben erwähnten phytosterinartigen Stoff ein rotgelbes Harz, dessen alkoholische Lösung durch Bleiacetat und Bleiessig gefällt wird und sich mit Eisenchlorid tiefgrün färbt.

#### 5. Alkoholextrakt.

8·9725 g Trockensubstanz, mit Petroläther und Äther vorher erschöpft, gaben an 95prozentigen Alkohol 2·6970 g = 30·05<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ab.

Der Extrakt wird nach Beseitigung des Alkohols mit Wasser behandelt. Es hinterbleibt eine schwarze teigige Masse, welche, mit Wasser gut durchgeknetet und gewaschen, am

Wasserbad getrocknet wird, worauf sie eine schwarze, spröde, in Pulverform graubraune Substanz darstellt. Dieselbe löst sich schwer in siedendem Wasser, leichter in wässrigem Alkohol und Aceton, während diese Lösungsmittel in wasserfreiem Zustand fast nichts aufnehmen. Die heiß bereitete wässrige Lösung wird durch Bleizucker nur unvollständig, durch Bleiessig vollkommen (mit gelblicher Farbe) gefällt, durch Eisenchlorid grün gefärbt. In Lauge und Ammoniak ist die Substanz leicht löslich, wird aus diesen Lösungen durch Säuren in graugelben Flocken gefällt. Es liegt also ein Phlobaphen vor. Dasselbe ist in reichlicher Menge vorhanden und dürfte die Ursache davon sein, daß die Pflanze nach dem Verblühen ohne wesentliche Gestaltveränderung eintrocknet.

Zur quantitativen Bestimmung des Phlobaphens wurden 19·5266 g wasserfreie Substanz mit Äther ausgezogen und sodann mit 70 prozentigem Alkohol im Landsiedl-Extraktor erschöpft, der Extrakt von Alkohol befreit und mit heißem Wasser behandelt; der ausgeschiedene schwarze Phlobaphenklumpen wird mit kaltem Wasser gut gewaschen und sodann in ein gewogenes Kölbchen gebracht; die trüben, fast nicht filtrierbaren Waschflüssigkeiten werden mit verdünntem Ammoniak tropfenweise versetzt und aus der nunmehr klaren Lösung das Phlobaphen durch vorsichtigen Salzsäurezusatz gefällt; der Niederschlag wird filtriert, kalt gewaschen, auf dem Filter in heißem verdünnten Alkohol gelöst und die Lösung in das Kölbchen mit der Hauptportion des Phlobaphens einfließen gelassen. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Kolben im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden erhalten 2·363 g Phlobaphen =  $12 \cdot 10^0/0$ .

Das wässrige Filtrat vom Phlobaphen wird fraktioniert mit Bleiessig gefällt. Die erste Fraktion enthält Anthokyanblei. Sie ist grünlich gefärbt und wird auf Schwefelsäurezusatz rosa. Die Hauptportion wird zum größten Teil mit Schwefelsäure entbleit, die Reste gelösten Bleies mit  $H_2S$  entfernt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt eine gelbliche, amorphe, spröde Masse. Das Pulver des Körpers ist sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt;  $K_2Cr_2O_7$  gibt eine braune klumpige Fällung, Eisenchlorid färbt tief schwarzgrün, Alkalien färben rotgelb, Kochsalzgelatine und Hautpulver fällen. Es liegt somit ein Gerbstoff, und zwar in erheblicher Menge vor.

Die quantitative Bestimmung erfolgte nach der offiziellen Methode, die völlige Extraktion mit heißem Wasser nimmt aber wegen des hohen Phlobaphengehaltes sehr lange Zeit in Anspruch und beeinflusst das Resultat der Analyse insofern, als durch das lange Kochen ein Teil des Phlobaphens in wasserlöslichen Zustand übergeht; das zeigt sich darin, daß der Gesamtextrakt, welcher nach dem Abkühlen und Filtrieren der Phlobaphene erhalten wurde, bedeutend höher ist als der durch einfache Digestion erhaltene; natürlich spielt auch die minder vollkommene Erschöpfung des Materials durch einfache Digestion eine Rolle, kann aber die großen Differenzen nicht erklären. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei den anderen untersuchten Pflanzenarten, wie aus den oben angegebenen Analysendaten zu ersehen ist, jedoch sind die Differenzen ganz bedeutend kleiner. In dem analytischen Wert für den Gerbstoff steckt also auch bestimmt ein Teil des Phlobaphens.  $18 \cdot 2708 \text{ g}$  Substanz wurden mit siedendem Wasser erschöpfend (im kupfernen Soxhletapparat) extrahiert, die Extrakte im Vakuum auf  $500 \text{ cm}^3$  eingedampft und filtriert.  $50 \text{ cm}^3$  gaben  $0 \cdot 8763 \text{ g}$  Extrakt =  $47 \cdot 96 \%$ .  $100 \text{ cm}^3$  wurden mit Hautpulver versetzt, auf  $150 \text{ cm}^3$  gebracht; nach der Entgerbung filtriert, davon  $75 \text{ cm}^3$  (=  $50 \text{ cm}^3$  ursprüngliche Lösung) eingedampft, Rückstand  $0 \cdot 5925 \text{ g}$ . Korrektur  $0 \cdot 022 \text{ g}$ . Daher Gerbstoff  $16 \cdot 73 \%$ .

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum eingedampft. Man erhält aus dem Rückstand leicht das Glukosazon, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren rein ist. Doch ist Traubenzucker nur in relativ geringer Menge vorhanden. Basen, welche durch Kaliumquecksilberjodid fällbar sind, wurden trotz großer Mengen verwendeten Materials nur in minimalen Quantitäten erhalten.

#### 6. Wasserauszug.

Aus dem heiß bereiteten Auszug lassen sich Kohlehydrate fällen, welche wie bei den anderen Arten gereinigt wurden. Stärke ist vorhanden. Dies bestätigt auch die mikrochemische Untersuchung: in dem knollenförmigen Ende des Stengels finden sich ziemlich reichlich Stärkekörner vor. Außerdem müssen noch andere Kohlehydrate vorhanden sein, da die Jodreaktion der oben erwähnten Substanz ziemlich schwach ist. Es sind krümlige Massen, welche in Wasser opalisierend löslich und aus dieser Lösung durch Bleizucker, Bleiessig und Ätzbaryt fällbar sind. Sie wurden nicht weiter untersucht.

$8 \cdot 9725 \text{ g}$  Substanz gaben nach der Extraktion mit Alkohol noch  $1 \cdot 5964 \text{ g} = 17 \cdot 79 \%$  ab.



12·0097 g Trockensubstanz wie in früheren Fällen im 500  $cm^3$ -Kolben heiß digeriert, dann erkalten gelassen und zur Marke aufgefüllt. 100  $cm^3$  dieser Lösung gaben 0·7815 g Rückstand und 0·068 g Asche. Somit Extrakt 32·53% und Asche 2·82% (vergl. vorige Seite).

21·951 g wie oben extrahiert, auf 500  $cm^3$  aufgefüllt. 25  $cm^3$  nach dem Klären (nach Allihn) zur Reduktion; gewogen 0·0869 g Cu = 0·04433 g Dextrose. Daher Dextrose = 4·04%.

6·8325 g wie oben extrahiert, auf 500  $cm^3$  aufgefüllt; davon 50  $cm^3$  zur Reduktion verwendet; gewogen 0·0436 g Cu = 0·0229 g Dextrose. Somit Dextrose 3·35%. Im Mittel 3·69%.

Säurebestimmung, 15·8748 g Trockensubstanz auf 500  $cm^3$  Lösung. Davon 100  $cm^3$  mit Lauge (1  $cm^3$  = 0·02777 g KOH) titriert, verbraucht 2·2  $cm^3$ . Säuregehalt 1·92% KOH, auf Trockensubstanz gerechnet.

Zur Ermittlung des Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

0·9124 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 15·5  $cm^3$   $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure. N = 2·37%.

0·9124 g Substanz verbrauchten 15·25  $cm^3$   $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure. N = 2·34%. Gesamtstickstoff im Mittel: 2·35%.

0·9124 g Substanz verbrauchten nach Stutzer 11·0  $cm^3$  derselben Säure, Proteinstickstoff = 1·68%.

0·9124 g Substanz verbrauchten nach Stutzer 10·5  $cm^3$  derselben Säure, Proteinstickstoff = 1·61%. Im Mittel 1·64%.

Von Fermenten ist besonders eine Oxydase auffallend; welche in allen Teilen der Pflanze, besonders auch im unteren knolligen Teil des Stengels vorkommt. Die Reaktion auf Jodkaliumstärkekleisterpapier und Guajactinktur ist stärker als bei den vier anderen Arten.

7. In indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe.

Die Menge derselben beträgt 50·04%.

Es wurden wieder Rohfaser (nach König) und Pentosane (nach Tollens) bestimmt.

2·3915 g Trockensubstanz gaben 0·3750 g Rohfaser = 15·68%.

3·9803 g Trockensubstanz gaben 0·5825 g Furophloroglucid, Filtrat 650  $cm^3$ , Korrektur 0·0062 g, entsprechend 0·5192 g Pentosan = 13·04%.

3·3548 g Substanz gaben 0·4813 g Phloroglucid, Korrektur 0·0052, daher Pentosan 12·79%. Im Mittel 12·91%.

Lignin ist in den peripheren Teilen des Stengels makrochemisch nachweisbar.

### 8. Flüchtige Stoffe.

Bei der Wasserdampfdestillation erhält man ein trübes, etwa nach Petersilie riechendes Destillat, in welchem weiße Flocken suspendiert sind. Die letzteren werden filtriert, in heißem Alkohol oder Äther gelöst; nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur hinterbleibt eine fettige Masse; wird dieselbe mit ein paar Tropfen alkoholischer Lauge eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine seifenartige Lösung, welche bei Säurezusatz eine Trübung ausscheidet. Es liegen wahrscheinlich flüchtige, in Wasser wenig lösliche Fettsäuren vor.

Im frischen Zustand riecht die Pflanze schwach nelkenartig; der Träger dieses Geruches scheint sehr flüchtiger Natur zu sein, da schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur das Aroma vollständig verschwindet.

Die gesamten analytischen Daten habe ich zum Zwecke besserer Übersicht in der folgenden Tabelle zusammengestellt; ich bemerke ausdrücklich, daß ich die Zahlen aus den Analysenresultaten zwar auf zwei Dezimalen berechnet habe, ihnen aber nicht dadurch eine Genauigkeit vindizieren möchte, die sie nicht besitzen und auch nicht besitzen können.

Ich wende mich nun zur Diskussion des gewonnenen Tatsachenmaterials. Die ursprüngliche Fragestellung war die gewesen: Finden sich in der chemischen Zusammensetzung der heterotrophen Phanerogamen einerseits und derjenigen der Pilze andererseits Analogien, welche auf die besondere Ernährungsweise dieser Pflanzen ein Licht werfen können? Wenn man die Daten in der Tabelle mit den Angaben über die chemische Zusammensetzung der Pilze, welche ich an einem anderen Ort<sup>1</sup> zusammengestellt habe, vergleicht, so wird man zu dem Schlusse kommen, daß die obige Frage mit Nein zu beantworten ist. Von den in Pilzen allgemein vorkommenden und sie charakterisierenden Stoffen ist nur einer (Mannit) und

<sup>1</sup> Chemie der höheren Pilze, 1907.

auch dieser nur in einem Falle (bei *Lathraea*) aufgefunden worden. Sehen wir von einigen Stoffen sehr allgemeinen Vorkommens, wie Traubenzucker, manchen Fettsäuren, saurem Kaliumphosphat, wahrscheinlich auch Cholin, ab, welche wegen ihrer weiten Verbreitung für keine der beiden Gruppen von Heterotrophen charakteristisch sind, so ergibt sich im übrigen eine fundamentale Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung.

Nachdem diese Tatsache erkannt war, drängte sich die zweite Frage auf, ob die fünf untersuchten Heterotrophen vielleicht untereinander in chemischer Beziehung ähnlich sind und einem gemeinsamen Typus entsprechen. Zur Beantwortung dieser Frage sind die zahlreichen quantitativen Bestimmungen ausgeführt worden, welche ich oben mitgeteilt habe. Sie hatten den Zweck, einen allgemeinen Überblick über die relativen Mengen der wichtigsten Stoffe und Stoffgruppen zu gewinnen. In der Tat ergibt sich nun, wenn man die Rubriken 1, 4, 7, 9, 18, 19, 20, 21, 24, 28, 29 und 30 vergleicht, daß die untersuchten Pflanzen, obwohl sie zum Teil einander systematisch sehr ferne stehen, in vielen Punkten insoweit Übereinstimmung zeigen, als die korrespondierenden Werte von derselben Größenordnung sind, ja häufig nur um wenige Prozente differieren. Es ist nichts weiter als der allgemeine chemische Typus krautiger Gewächse, der uns da entgegentritt und den also die chlorophyllarmen Phanerogamen in ganz ähnlicher Weise zeigen wie die grünen Kräuter. Dem abweichenden äußeren Habitus der untersuchten Pflanzen entspricht also keineswegs ein ebenso bedeutender Unterschied in der chemischen Zusammensetzung.

Die untersuchten Pflanzen enthalten, wie längst bekannt, etwas Chlorophyll. Ordnen wir sie nach sinkendem Chlorophyllgehalt, so erhalten wir folgende Reihe: *Cuscuta*, *Neottia*, *Lathraea*, *Orobancha*, *Monotropa*. Die erste ist deutlich grün, die zweite enthält noch merkliche Mengen Chlorophyll, die beiden folgenden höchstens Spuren, während die letzte völlig chlorophyllfrei sein soll. Das weist doch darauf hin, daß diese Pflanzen von normal assimilierenden Formen abstammen und erst durch die Akkomodation an die heterotrophe Lebensweise den Chlorophyllgehalt mehr oder weniger eingebüßt haben.

		<i>Neottia nidus avis</i>	
In Prozenten der Trockensubstanz	1	Wassergehalt der frischen Pflanze (in Prozenten) .....	83·88
	2	Asche .....	5·38
	3	In Wasser unlöslicher Teil der Asche in Prozenten derselben.....	43·54
	4	Petrolätherauszug .....	2·08
	5	Phytosterin .....	Vorhanden
	6	Chlorophyll .....	Vorhanden
	7	Ätherauszug .....	0·18
	8	Quercetin .....	Nicht vorhanden
	9	In 95prozentigem Alkohol lösliche Stoffe.	29·86
	10	Phlobaphen .....	6·50
	11	Gerbstoff .....	0·84
	12	Anthokyan .....	Nicht vorhanden
	13	Mannit .....	Nicht vorhanden
	14	Dextrose .....	9·60
	15	Dunkler Farbstoff (Rhinanthokyan), aus einem Glykosid entstehend .....	Nicht vorhanden
	16	Bloß in 95prozentigem Alkohol, nicht in Wasser lösliche Stoffe .....	6·70
	17	Bloß in Wasser lösliche Stoffe .....	17·86
	18	Sämtliche in Wasser löslichen Stoffe ....	42·29
	19	Extraktasche .....	4·24
	20	Gesamtstickstoff .....	2·61
	21	Proteinstickstoff .....	2·44
	22	Basen (wahrscheinlich Cholin) .....	Vorhanden

<i>Monotropa hypopitys</i>	<i>Cuscuta europaea</i>	<i>Lathraea squamaria</i>	<i>Orobanche gracilis</i>
87·23	86·58	88·50	76·04
7·75	7·97	7·00	2·92
31·11	12·53	33·30	17·78
1·32	2·34	1·59	1·88
Vorhanden	Vorhanden	Spur	Vorhanden
Fraglich	Vorhanden	In Spuren vorhanden	Spurenweise vorhanden
0·87	0·72	0·38	0·26
Nicht vorhanden	Etwa 0·3	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden
24·26	33·05	29·75	30·05
8·70	3·00	1·97	12·10
5·40	5·90	1·90	16·73
Bisweilen vorhanden	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden
Nicht vorhanden	Nicht vorhanden	1·44	Nicht vorhanden
10·98	2·32	13·41	3·69
Vorhanden, nicht quantitativ bestimmt	Nicht vorhanden	2·41	Nicht vorhanden
9·12	2·81	1·71	15·29
30·78	14·00	20·48	17·77
49·86	47·57	49·72	47·96
7·01	7·67	6·50	2·82
1·53	3·21	2·60	2·35
1·28	2·40	1·63	1·64
Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden

			<i>Neottia nidus avis</i>
In Prozenten der Trockensubstanz	23	Fermente .....	Oxydase
	24	Freie Säure, ausgedrückt in Prozenten KOH .....	2·21
	25	Stärke .....	Vorhanden
	26	Amylodextrinstärke .....	—
	27	Andere höhermolekulare Kohlehydrate ...	Salepartiger Pflanzenschleim
	28	In indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe .....	50·10
	29	Pentosane .....	7·11
	30	Zellstoff (Rohfaser) .....	14·70
	31	Lignin .....	Vorhanden
	32	Ätherische Öle und verwandte Stoffe ...	Nicht vorhanden
33	Flüchtige Fettsäuren .....	Vorhanden	

Damit ist die assimilatorische Tätigkeit gesunken oder fast verschwunden und es ergab sich die Notwendigkeit, jene Stoffe, welche sonst die Assimilation liefert, von außen zu beschaffen. Von diesen Stoffen ist der Traubenzucker wohl der wichtigste. In der Tat ist es Molliard<sup>1</sup> gelungen, *Cuscuta monogyna* mit einer Nährlösung, welche außer Mineralstoffen nur Traubenzucker enthielt, saprophytisch zu züchten. Natürlich nimmt der Parasit außer Traubenzucker auch andere Stoffe. Mineralsalze, Abbauprodukte der Eiweißkörper etc. auf und es ist von Molliard nachgewiesen worden, daß *Cuscuta monogyna* auch Pepton und Asparagin zu assimilieren vermag.

<sup>1</sup> Comptes rendus, 147, p. 685 (1908).

<i>Monotropa hypopitys</i>	<i>Cuscuta europaea</i>	<i>Lathraea squamaria</i>	<i>Orobanchë gracilis</i>
Oxydase, Emulsin, Gaultherin	Amylase, Zytase	Oxydase, Emulsin	Oxydase
4·13	4·35	2·28	1·92
—	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden
Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden	—
Pektin	—	—	—
42·77	49·89	47·80	50·04
12·46	8·47	7·67	12·91
14·20	17·88	12·11	15·68
Vorhanden	Nicht sicher nachweisbar	Nicht vorhanden	Vorhanden
Ätherisches Öl, hauptsächlich Methylsalicylat enthaltend	Nicht nachweisbar	Clandestinin	Spuren ätherischen Öles
Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden	Vorhanden

Schwieriger ist es, die Ernährung der Saprophyten (*Neottia*, *Monotropa*) zu verstehen. Man nimmt an, daß die Zufuhr der notwendigen organischen Stoffe durch Vermittlung der *Mykorrhiza*-Pilze erfolgt, welche durch Abscheidung von Fermenten die direkt nicht assimilierbaren Humussubstanzen zu solchen Stoffen abbauen, die ihnen und den mit ihnen vergesellschafteten Phanerogamen zur Ernährung dienen können.

In beiden Fällen treten in den Stoffwechsel der heterotrophen Phanerogamen also schließlich dieselben Stoffe ein wie bei den grünen Pflanzen und es ist zu erwarten, daß bezüglich der allgemeinen Stoffwechselphysiologie kein fundamentaler Gegensatz zwischen heterotrophen und autotrophen

Pflanzen besteht.<sup>1</sup> Diese von botanischer Seite festgestellte Tatsache wird durch meine chemischen Untersuchungen vollinhaltlich bestätigt. Das Gesamtbild der Zusammensetzung ist ganz ähnlich wie bei den grünen Pflanzen und alle wesentlichen Stoffgruppen sind qualitativ und quantitativ in ähnlicher Weise darin vertreten. Insbesondere weist auch das Vorhandensein der Stärke, welche gerade in der äußerst chlorophyllarmen *Lathraea* so reichlich vorkommt, darauf hin, daß die Kondensationsprozesse, die vom Traubenzucker zur Stärke führen, hier geradeso stattfinden wie bei den chlorophyllreichen Gewächsen.

Durch diese Erkenntnis, daß der Chemismus der parasitischen und saprophytischen Phanerogamen im wesentlichen derselbe ist wie derjenige der Autotrophen, ist aber das Problem der heterotrophen Ernährung nicht gelöst, sondern nur verschoben. Wir werden die chemischen Besonderheiten künftig nicht so sehr in den Pflanzen selbst als vielmehr in ihrem Substrat, sei es lebendig oder nicht, zu suchen haben. Vermutlich wird es sich bei den Parasiten vorwiegend um physikalische (osmotische), bei den Saprophyten auch um chemische Prozesse handeln. Ganz unbeantwortet bleibt nach wie vor die Frage, wie es zu erklären ist, daß die Parasiten gewisse Wirtspflanzen vorziehen, manche auf ganz bestimmte Pflanzenarten angewiesen sind. Ja, das Problem wird noch dunkler durch die Erkenntnis, daß der Parasit zu seiner Ernährung nur weniger und einfach konstituierter Stoffe bedarf, die ihm jede Pflanzenart bieten kann. Einige Aufklärung können vielleicht folgende Erwägungen bieten: 1. die meisten parasitischen Phanerogamen sind vagant, d. h. sie gedeihen auf verschiedenen, manche auf vielerlei Wirten verschiedener systematischer Stellung, woraus schon folgt, daß es sich nicht um Erwerbung spezifischer Stoffe handeln kann; 2. wie ich seinerzeit<sup>2</sup> die Meinung ausgesprochen habe, daß manche Parasiten (Pilze) ihren Wirt vergiften können, so ist auch der umgekehrte Fall möglich, daß der Wirt den Gast vergiftet, und zwar insofern, als mit den notwendigen Stoffen

<sup>1</sup> Nathansohn, Der Stoffwechsel der Pflanzen, 1910, Kapitel 22.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1910, p. 463.



auch artfremde und schädliche Bestandteile in den Parasiten übergehen. Zwar ist bei den Pflanzen — wenigstens was die Aufnahme der Nährsalze aus dem Substrat anbelangt — ein sehr auffallendes Selektionsvermögen nachgewiesen, aber es ist sehr die Frage, ob der Parasit seinem Wirt gegenüber imstande ist, eine solche Auslese der Stoffe zu treffen. Es würde also die Wahl des Wirtes weniger durch solche Stoffe bedingt, welche dem Gedeihen des Parasiten besonders förderlich sind, als vielmehr durch solche, durch deren Eintritt der Parasit geschädigt oder getötet wird. Auf solchen Pflanzen kann er eben nicht gedeihen und wird nur auf solchen fortkommen, die solche Stoffe nicht enthalten. Natürlich könnte diese Annahme nur einen Teil der hierher gehörenden Phänomene erklären und außerdem erhebt sich die neue Frage, welcher Art die feindlichen Stoffe seien. Diese letztere Frage kann aber späterhin, sobald einmal genügende pflanzenchemische Untersuchungen vorliegen werden, durch Züchtungsversuche auf entsprechenden Nährflüssigkeiten gelöst werden.

Noch auf ein Ergebnis möchte ich hinweisen, welches zwar mit den oben erörterten Fragen nur in loserem Zusammenhang steht, jedoch eine weitere Bestätigung einer von mir früher geäußerten Idee<sup>1</sup> zu bilden scheint: nachdem festgestellt ist, daß die chemische Beschaffenheit der Heterotrophen nicht wesentlich von derjenigen grüner krautiger Gewächse abweicht, so müssen sich in den Heterotrophen auch solche chemische Eigentümlichkeiten vorfinden, welche für ihre eigene oder systematisch nahestehende Pflanzenfamilien bezeichnend sind. Obwohl infolge der Dürftigkeit der pflanzenchemischen Literatur für solche Vergleiche noch sehr wenig Material vorliegt, lassen sich doch jetzt schon einige Punkte mit Sicherheit hervorheben. *Neottia* enthält ein Kohlehydrat, welches dem in anderen Orchideen vorhandenen Salepschleim sehr ähnlich oder mit ihm identisch ist. *Monotropa* zeigt durch den beträchtlichen Gerbstoff- und Phlobaphengehalt, durch das Vorhandensein von Gaultherin und Gaultherase deutliche Beziehungen zu den nahverwandten Ericaceen (besonders *Gaultheria procumbens*).

---

<sup>1</sup> Österr. Chemiker-Zeitg., XIV, Nr. 11 (1911).

*Lathraea* endlich enthält Mannit, der bei den nahverwandten Familien der Globulariaceen (*Gl. vulgaris*) und Scrophulariaceen (*Linaria vulgaris*, *Veronica officinalis*) nachgewiesen wurde, und ein Farbstoffglykosid, welches dem Rhinanthin sehr ähnlich ist und einen ähnlichen oder identischen blaugrünen Farbstoff (das sogenannte Rhinanthokyan) abspaltet. Körper dieser Art sind von Molisch noch in folgenden Scrophulariaceen nachgewiesen worden: *Melampyrum nemorosum* und *silvaticum*, *Bartsia alpina* und *Euphrasia officinalis*. Nach einer mündlichen Mitteilung meines Freundes Dr. K. Reehinger färben sich noch folgende Scrophulariaceen beim Trocknen schwarz und dürften also auch ähnliche Körper enthalten: *Rhynchospora* Griseb., *Pedicularis* L., *Wulfenia carinthiaca* Jacq., *Paederota Bonarota* L., *Melasma* Berg., *Alectra* Thunbg., *Harveya* Hook., *Hyobanche* L., *Buchnera* L., *Striga* Lour., *Ramphicarpea* Benth., *Cycnium* Mey., *Sopubia* Ham., *Gerardia* L. und *Tozzia* L. Auch bei den nahe verwandten Lentibulariaceen (*Pinguicula vulgaris*) ist ein ähnlicher Körper gefunden worden, ebenso bei den systematisch fernerstehenden Pirolaceen (*Monotropa*) und Rubiaceen (*Galium palustre*).

Ob die beiden oben besprochenen Stoffe Quercetin und Clandestin in ihrem Vorkommen auf die untersuchten Arten beschränkt sind oder vielleicht chemische Gattungscharaktere darstellen, kann ich nicht mit Bestimmtheit sagen; für den zweitgenannten Körper ist das letztere wahrscheinlicher, während Quercetin zu den weitverbreiteten, aber im botanischen System sprunghaft und unregelmäßig verteilten Stoffen gehört.

---