

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

III. Über *Campanula rotundifolia* L.

Von

Friedrich Springer

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1921)

Über die große Familie der Campanulaceen liegen in chemischer Hinsicht nur ganz spärliche Angaben vor, die sich zumeist nur auf den Gehalt an Inulin beziehen;¹ es schien daher eine nähere chemische Untersuchung einiger dieser Familie angehöriger Pflanzen wünschenswert. Zunächst wurde die häufig vorkommende *Campanula rotundifolia* L. einer pflanzenchemischen Analyse unterworfen.

Das Material stammte aus Redl-Zipf in Oberösterreich und wurde in den Monaten Juli und August gesammelt. Es gelangten bloß Stengel und Blätter in lufttrockenem Zustande zur Verarbeitung; die Materialmenge betrug $1\frac{1}{2}$ kg; der Untersuchungsgang war ein ähnlicher wie in den früheren Fällen.

Unter dem Drucke der Kriegsverhältnisse mußte das bewährte Dragendorff'sche² Extraktionsverfahren insofern modifiziert werden, als das Rohmaterial direkt mit Alkohol und erst der Extraktionsrückstand mit den anderen Lösungsmitteln behandelt wurde, um die Menge der letzteren möglichst klein halten zu können. Doch hat das Verfahren den Nachteil, daß weniger gut verarbeitbare Petroläther- und Ätherauszüge erhalten werden.

Die in den Petroläther gehenden Anteile bildeten eine dunkelgrüne, breiige Masse; sie enthielten viel Chlorophyll, das die Verarbeitung sehr erschwerte. Von diesem Rohfett wurden einige Bestimmungen gemacht:

¹ H. Fischer, Beiträge zur Biologie der Pflanzen, 1898, VIII, 86. — Prant, Das Inulin, ein Beitrag zur Pflanzenphysiologie, München 1870. — G. Kraus, Bot. Zeitung, 1875, 171.

² Dragendorff, Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen. Göttingen 1882.

I. 4·4539 g verbrauchen 11·3 cm^3 KOH ($1\text{ }cm^3 = 0\cdot03077\text{ g KOH}$), daher Säurezahl 78·7.

II. 3·2500 g verbrauchen 8·2 cm^3 obiger Lauge, daher Säurezahl 77·6.

I. 4·4539 g verbrauchen 7·55 cm^3 obiger Lauge, daher Verseifungszahl $52\cdot2 + 78\cdot7 = 130\cdot9$.

II. 3·2500 g verbrauchen 5·6 cm^3 obiger Lauge, daher Verseifungszahl $53\cdot0 + 77\cdot6 = 130\cdot6$.

0·2358 g verbrauchen 17·0 cm^3 Jodlösung ($1\text{ }cm^3 = 0\cdot01227\text{ g Jod}$), daher Jodzahl 88.

3·1870 g Rohfett ergaben 1·5384 g, daher Unverseifbares 48·27 %.

Das Rohfett wurde verseift und die Seifenlauge zuerst mit Petroläther, dann mit Äther ausgeschüttelt. Der im Petroläther lösliche Anteil bildete eine gelbrote, fadenziehende Masse, ohne kristallisierte Gemengteile. Versuche, durch Lösungsmittel (Methylalkohol und Aceton) das Produkt in seine Komponenten zu zerlegen, führte zu keinem brauchbaren Resultat. Eine radikale Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure ergab einen gelblichen Körper, der aus heißem Alkohol sich nicht ganz strukturlos abschied, jedoch wegen der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Jedenfalls überwogen in dem unverseifbaren Anteile harzartige Stoffe, was aus der klebrigen, fadenziehenden Beschaffenheit und dem Eintreten der Harzreaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure hervorging.

Der mit Äther aus der Seife ausgeschüttelte Anteil bildete ein braungrünes, sprödes Harz mit den typischen Reaktionen. Es muß hier bemerkt werden, daß die Pflanze milchsafführend ist und dieser Milchsaft ein Gemisch harziger Stoffe als wesentliche Bestandteile enthält.

Die wässrige, respektive schwach alkoholische Seifenlösung wurde durch Schwefelsäure zerlegt; nach Abscheidung der freien Fettsäuren blieb eine blaugrüne, nach rotviolett fluoreszierende Mutterlauge, aus der sich ein Stoff niederschlug, identisch mit der später zu beschreibenden, aus dem Ätherauszug erhaltenen Substanz. In der Flüssigkeit selbst wurde Phosphorsäure nachgewiesen (Lecithin).

Die freien Säuren enthielten neben Fett- auch Harzsäuren. Die letzteren konnten größtenteils dadurch abgetrennt werden, daß das Säuregemisch in heißer alkoholischer Lauge gelöst und im Heißwassertrichter filtriert wurde, wobei ein schwarzer, krümeliger Körper zurückblieb. Aus der Lösung schieden sich kristallinische Seifen ab; nach Zerlegung derselben mit Salzsäure ergab sich ein bei Zimmertemperatur fester Fettsäurekuchen, der mehrmals aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert wurde. Das Produkt zeigte jedoch eine längere Schmelzlinie (zwischen 60 und 70°), was auf das Vorhandensein eines Säuregemisches hindeuten würde. Für die Zerlegung in seine Komponenten reichte die vorhandene Materialmenge nicht aus.

Der in Äther lösliche Anteil des Alkoholauszuges erwies sich als eine grüne, bröcklige Masse, deren Hauptbestandteil ein einheitlicher Körper zu sein schien, dessen Reinigung jedoch auf große Schwierigkeiten stieß, da die Beseitigung der Chlorophyllabkömmlinge nicht gelingen wollte. Nachdem sämtliche Versuche, mit indifferenten Lösungsmitteln oder deren Gemischen eine Reinigung zu erzielen, erfolglos blieben, mußte zu einem Reinigungsverfahren gegriffen werden, das allerdings eine chemische Veränderung des nativen Körpers nicht ausschloß. Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und unter Rückflußkühlung mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt; nach zirka 5 Stunden wurde die Lösung stark alkalisch gemacht und nach Verlauf einer weiteren Stunde Kochens durch einen Heißwassertrichter filtriert; der Körper fiel nun schwach lichtbraun aus und konnte durch einmaliges Kochen mit Tierkohle und darauffolgendem Umkrystallisieren aus Alkohol leicht vollkommen rein dargestellt werden. Er bildete ein weißes Pulver, das unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner, runder Körnchen erschien. Eine regelrechte Krystallisation konnte jedoch trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel nicht erzielt werden, doch scheint der Stoff an der Grenze zwischen kolloiden und krystallinischen Körpern zu stehen. Die Substanz zeigte die Liebermann'sche Cholestolreaktion in ausgezeichneter Weise, während die Hesse-Salkowski'sche Reaktion nur eine braunrote Färbung ergab. Beim Reiben wurde die Substanz stark elektrisch. Der Schmelzpunkt lag bei 214 bis 215°. Der Körper war unlöslich in Wasser, wässrigen Laugen und Säuren, äußerst schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Trichloräthylen, Xylol, Amylalkohol in der Hitze, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Phenol, Äthyläther, Chloroform auch in der Kälte. Ein selbst geringer Gehalt an Alkalihydroxyd vermehrte die Löslichkeit in fast allen obgenannten Lösungsmitteln, während speziell Mineralsäuren dieselbe herabsetzten; trotzdem war der Körper nicht ausgesprochen saurer Natur, da er weder in wässriger Lauge löslich war, noch auch sonstige Salze lieferte. In Chloroform gelöst, trocknete er zu einer gelblichen, glasigen, durchsichtigen Masse ein; ein ähnliches Resultat erhielt man, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid oder Amylacetat behandelte. Der Versuch, einen Ester herzustellen, führte zu keinem Resultat; auch die Bromierung lieferte kein zur näheren Untersuchung einladendes Produkt.

Der Körper ist optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend:

0·1735 g in 13·06 g Äther gelöst, drehen die Polarisationssebene um 2° Ventzke nach rechts; daher $[\alpha] = +36\cdot33$;

0·1246 g in 14·13 g Alkohol gelöst, um 1·6° rechts; daher $[\alpha] = +39\cdot12$.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1088 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3135 g CO₂ und 0·1154 g H₂O; daher C = 78·61 $\frac{0}{10}$, H = 11·87 $\frac{0}{10}$;

II. 0·2022 g gaben 0·5823 g CO₂ und 0·2141 g H₂O; daher C = 78·57 0/10, H = 11·85 0/10.

Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Phenol ergaben die Werte:

0·1294 g Substanz in 12·4373 g Phenol gelöst, erniedrigen um 0·22°; daher $M = 341$.

0·1983 g Substanz in obiger Menge Phenol um 0·35°; daher $M = 328$.

0·2857 g Substanz in obiger Menge Phenol um 0·46°; daher $M = 359$.

Die resultierende Formel wäre daher C₂₂H₄₀O₂.

Es wurde ferner auf Vorhandensein doppelter Bindungen geprüft, und zwar sowohl durch Entfärben von Bromwasser¹ als auch durch Entfärben einer mit Natriumcarbonat versetzten Kaliumpermanganatlösung;² indessen möchte ich diesen qualitativen Reaktionen mit Rücksicht auf den hohen Wasserstoffgehalt keine zu große Bedeutung beimessen. Da das Oxydationsprodukt von wesentlichem Interesse war, so wurde eine größere Menge desselben hergestellt, indem der Körper in einer Mischung von Alkohol und Äther durch eine konzentrierte, wässrige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte oxydiert wurde. Das Oxydationsprodukt ist dem Äußeren nach nicht wesentlich von der ursprünglichen Substanz verschieden, die Liebermann'sche Phytosterinreaktion trat noch auffallender hervor; der Schmelzpunkt lag über 232° unter Zersetzung.

Eine Elementaranalyse gab folgende Werte:

0·2101 g Substanz gaben 0·5794 g CO₂ und 0·1945 g H₂O; daher C = 75·24 0/10, H = 10·36 0/10.

Diese Zahlen sind jedoch in Ermanglung einer Kontrollanalyse mit Vorbehalt aufzunehmen.

Aus den angeführten Beobachtungen ist zu schließen, daß der Körper nicht fettartiger, sondern zyklischer Natur ist, und zwar den harzartigen Stoffen nahestehen muß; jedoch ist der hohe Wasserstoffgehalt auffallend. Eine Hydrierung gelegentlich des oben erwähnten Reinigungsprozesses ist bei der sonst recht resistenten Natur des Körpers nicht sehr wahrscheinlich und jedenfalls mit einer tiefergreifenden Veränderung des Kohlenstoffgerüsts nicht verbunden. Der zur Untersuchung gelangte Körper, gleichgültig ob er mit dem nativen Stoff identisch ist oder nicht, könnte nach der Zahl der Kohlenstoffatome höchstens drei kondensierte Ringsysteme und auch diese nur in vollständig hydriertem Zustande enthalten, während die übrigen acht Kohlenstoffatome in offener Verkettung sich befinden müßten.

¹ Hollemann, Organische Chemie, Leipzig 1918, 123.

² Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, Berlin 1916, 416.

Hierbei möge noch auf eine interessante Übereinstimmung mit dem von Zellner isolierten Polyporol¹ hingewiesen werden. Die Art der Gewinnung und Reinigung dieses aus dem Pilze gewonnenen Harzalkohols, seine Farbenreaktionen, sein hoher Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen Salpetersäure, Eisenchlorid, Jod-, respektive Bromwasserstoff, speziell aber gegen Essigsäureanhydrid sowie seine elementare Zusammensetzung deuten darauf hin, daß es sich um einen ganz ähnlichen Körper handeln müsse.

In den Mutterlaugen des oben beschriebenen Körpers fand sich ein chemisch ähnlicher, aber gut krystallisierender Stoff, allerdings in nur sehr geringer Menge vor.

Im Alkoholauszuge fanden sich reichliche Mengen von Gerbstoffen, die mit basischem Bleiacetat ausgefällt wurden; der Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendiert, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung im Vakuum eingeeengt.

Diese Lösung gab folgende Reaktionen:

Bleiacetat: reichliche gelbe Fällung, Kupferacetat: reichliche grüngelbe Fällung, Kaliumbichromat: braune Fällung, Flüssigkeit rotbraun;

Ammoniummolybdat: keine Fällung, Flüssigkeit rotbraun; Brucin: keine Fällung, Gelatine und Natriumchlorid: nach Kochen und Erkalten schwache Trübung.

Reaktionen nach Prokter:² Eisenchlorid: schwarzolivgrüne Fällung, beim Kochen braun werdend; Bromwasser: lichtbraungelbe Fällung, Flüssigkeit hellgelb, beim Kochen sich käseartig zusammenballend; salpetrige Säure und Salzsäure: keine Fällung, Flüssigkeit gelbbraun; Zinnchlorür: keine Fällung; Kalkwasser: orangefarbige Fällung, Flüssigkeit zitronengelb.

Reaktionen nach Cavazza:³ Strontiumhydroxyd: lichtgelbbraune Fällung, Flüssigkeit gelbbraun; 10% Uranyl nitrat: keine Fällung, Flüssigkeit rötlich.

Reaktion nach Stiasny:⁴ Formaldehyd und Salzsäure: gekocht, nach dem Erkalten gelbweiße Fällung, in der Hitze löslich.

Reaktion nach Kohnstein:⁵ Pepton: nach Kochen und Erkalten ganz schwache Trübung.

Reaktion nach Eitner und Meerkatz:⁶ Ammoniumsulfid: kein Niederschlag, keine Farbenreaktion.

Im Filtrat von der Blei-Gerbstofffällung wurde nach dem Entbleien auf Zucker geprüft; die Flüssigkeit ist optisch linksdrehend

¹ Zellner, Chemie der höheren Pilze. IV. *Polyporus betulinus* Fr. Monatshefte, 34, 1912, 322.

² Prokter, J. Americ. Soc., 16, 247; Chem. Zentralbl., 1904, I, 1013.

³ Cavazza, Chem. Zentralbl., 1908, I, 1648.

⁴ Stiasny, Der Gerber, 1905, 187.

⁵ Kohnstein, Collegium, 1912, 153.

⁶ Eitner und Meerkatz, Der Gerber, 1885, 157.

und enthält Invertzucker. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin nach E. Fischer's Vorschrift ergab sich ein in büschelig gehäuften Nadeln krystallisierendes Osazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol den Schmelzpunkt 199° zeigte (Glukosazon 205°). Um die Art des Zuckers festzustellen, wurde die Lösung, welche einer Konzentration, d. i. einem Kupferwert von 1.644 g Kupfer in 100 cm^3 entsprach, polarisiert und ergab die Drehung von 1.7° Ventzke links. Bezeichnet man die Dextrose mit x , die Lävulose mit y , so findet man nach der Formel

$$1.8564x + 1.7185y = 1.644 \text{ Kupferwert für } 100\text{ cm}^3$$

$$\frac{x}{0.3268} - \frac{y}{0.1838} = -1.7 \text{ Drehung}$$

für $x = 0.3910$, für $y = 0.5343$. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß in dem Zuckergemisch die Lävulose überwiegt, was mit dem Vorhandensein von Inulin zusammenhängen dürfte.

Die Prüfung des mit Bleiacetat gereinigten Auszuges mit Alkaloidreagentien (Jodquecksilber-Jodkalium, Phosphor-Wolframsäure usw.) blieb ergebnislos.

Freie Säuren waren nur in sehr geringen Mengen vorhanden und ihre Identifizierung wurde daher nicht versucht.

Der Wasserauszug enthielt wie gewöhnlich reichliche Mengen kolloider Kohlehydrate, deren größter Teil durch basisches Bleiacetat fällbar war; diese Stoffe wurden nicht näher untersucht; hingegen ist im Filtrat der Bleifällung das durch dieses Reagens nicht fällbare Inulin¹ in geringer Menge nachgewiesen worden, indem sich dieses nach der Entbleiung durch Schwefelwasserstoff und Natriumcarbonat auf Alkoholzusatz abschied. Das so erhaltene Produkt bildete ein weißes Pulver (unter dem Mikroskop Sphärokrystalle), war in heißem Wasser leicht löslich (die Lösung ist linksdrehend) und lieferte bei der Hydrolyse durch Salzsäure *d*-Fructose.

Von den in indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Stoffen fanden sich eiweißartige Körper nur in relativ sehr geringen Mengen vor; Stärke nur in Spuren; der trockenen Beschaffenheit der lebenden Pflanze entsprechend, war die Menge der Membranstoffe recht beträchtlich, insbesondere erscheint die innere Gefäßbündelregion stark verholzt (Wiesner'sche Reaktionen).

Die Asche enthielt neben geringen Mengen von Cl , SO_3 , PO_4 , SiO_3 besonders Ca , Mn , Mg , Fe , K .

Um ein Bild von der quantitativen Zusammensetzung der Pflanze zu gewinnen, wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

¹ Außer den eingangs angeführten Quellen: Dragendorff, Monographie des Inulins, St. Petersburg, 1870; Kiliani, Über Inulin, Lieb. Annalen, 1880, 145; Sachs, Sphärokrystalle des Inulins, Bot. Ztg., 1864, 77.

10·2026 g Trockensubstanz lieferten 0·6215 g Petrolätherauszug, 0·2055 g Ätherextrakt und 1·7740 g in 95 $\frac{0}{10}$ Alkohol lösliche Stoffe. 23·9321 g Trockensubstanz wurden mit Wasser extrahiert und die Flüssigkeit auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 eingedampft, ergaben 0·5951 g Trockenrückstand und 0·0827 g Asche; 200 cm^3 wurden auf zirka 20 cm^3 eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und die durch Alkohol fällbaren Kohlehydrate abgeschieden, sie ergaben getrocknet 0·1254 g; 100 cm^3 wurden mit 1·50 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·027199 g KOH) neutralisiert; 100 cm^3 wurden mit Bleiacetat gereinigt, entbleit und je 25 cm^3 mit Fehling'scher Lösung reduziert, erhalten 0·0125 g, 0·126 g Kupfer; 100 cm^3 mit Hautpulver entgerbt, der vorher bestimmte Wasserextrakt vermindert sich um 0·1521 g; 200 cm^3 eingedampft und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt, verbraucht 2·33 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·047596 g H_2SO_4); Gesamtstickstoff: 2·5198 g Substanz verbrauchen 5·18 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·047596 g H_2SO_4); 8·3037 g Substanz lieferten 1·0704 g Pentosane (nach Tollens¹); 4·8401 g Substanz gaben 1·7800 g Rohfaser (Weender Methode); Gesamtasche: 4·5668 g Substanz gaben 0·2068 g Asche.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung der Pflanze:

In Petroläther lösliche Stoffe (Fette, Chlorophyll, Phytosterin, Lecithine, Harzsäuren)	6·09 $\frac{0}{10}$
In Äther lösliche Stoffe (Harze)	2·01
In Alkohol lösliche Stoffe (Zucker, Gerbstoffe etc.)	17·39
Gerbstoffe	6·35
Zucker	2·10
In Wasser lösliche Stoffe (Mineralstoffe, Kohlehydrate, ferner die in Alkohol löslichen Stoffe)	24·87
Durch Alkohol fällbare Kohlehydrate ...	2·62
Freie Säuren	1·19
Löslicher Stickstoff	0·66
Extraktasche	3·46
Unlösliche Stoffe:	
Pentosane	12·89
Rohfaser	35·50
Gesamtstickstoff	2·80
Gesamtasche	4·428

Die Analysenberechnung ergab 91·04 $\frac{0}{10}$ als Gesamtsumme; die Differenz auf 100 rührte von den leichter hydrolysierbaren Membranstoffen, nicht pentosanartiger Natur her (Hemizellulosen).

Das Gesamtbild der Zusammensetzung stimmt ziemlich genau mit dem vieler anderer krautiger Pflanzen überein. Jedoch zeigen infolge des in der Pflanze enthaltenen Milchsafte die Zahlen für die Harze und harzähnlichen Stoffe bedeutend höhere als die Durchschnittswerte. Welche Stoffe außer den Harzen an der Zusammensetzung des Milchsafte einen wesentlichen Anteil haben,

¹ Tollens, Landw. Versuchsstationen, 1893, 381.

konnte allerdings durch die Gesamtanalyse der Pflanze nicht ermittelt werden und bleibt einer Untersuchung des Milchsaftes selbst vorbehalten. Das Vorhandensein des Inulins in nur sehr geringer Menge steht in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen, nach denen das Inulin zumeist in den unterirdischen Organen angereichert erscheint.
