

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

VI. Über die Früchte von *Gleditschia triacanthos* L.

Von

Binem Aszkenazy

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Über die chemischen Bestandteile der Früchte von *Gleditschia triacanthos* liegen bereits mehrere Angaben vor, und zwar von Moser¹ (Fett und Eiweiß), Paul und Cownley² (Abwesenheit von Alkaloiden), Plugge und Rauwerda³ (Abwesenheit von Cytisin), Leclerc du Sablon⁴ (Zucker im keimenden Samen), Goret⁵ (Reservekohlehydrate) und Kryz⁶ (Kohlehydrate und Fermente). Ein geschlossenes Bild der chemischen Zusammensetzung wird durch diese Untersuchungen nicht geöffnelt; es soll durch die folgenden Mitteilungen vervollständigt werden.

Das Material wurde in Wiener Gärten im November, zur Zeit der Reife gesammelt, Hülsen und Samen getrennt untersucht.

I. Die Samen.

Diese bestehen aus 3 Schichten: 1. Aus einer festen, hornartigen Außenschicht von brauner Farbe, 2. einer weißen Endosperm-schichte, die aus langgestreckten Zellen mit großen Hohlräumen und dicken, glasigen Wänden besteht und nach dem mikrochemischen Befund Fett und Protein, viel Schleimsubstanz, aber keine Stärke enthält, 3. den gelbgefärbten Kotyledonen mit dem Embryo; sie sind reich an Eiweiß und Fett, aber frei von Stärke, die somit

¹ Centralbl. f. Agricultur-Chemie, 1879, 388 (*Gleditschia glabra*).

² Pharm. Journ. 1887, 317.

³ Arch. d. Pharm. 1896, 234, Bd. 692.

⁴ Revue génér. de Botan. 1895, 401.

⁵ Compt. rend. 1900, II, 60.

⁶ Österr. Chem.-Zeitg. 1919, 126 u. 167.

in den Samen überhaupt nicht vorkommt. Für die folgende Untersuchung wurden meist die ganzen Samen in feingepulvertem Zustande verwendet.

1. Der Petrolätherauszug besteht aus einem gelbgrünen fetten Öl, dessen Kennzahlen folgende sind:

Säurezahl: 5·3156 g Öl verbrauchen zur Neutralisation 1·1 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·028524 g KOH), daher Säurezahl = 5·90.

Verseifungszahl: 1·124 g Öl verbrauchen zur Verseifung 7·51 cm³ derselben Lauge, daher Verseifungszahl = 190·58.

Jodzahl: 0·1700 g Öl benötigten eine Jodmenge, die 16·85 cm³ Natriumthiosulfatlösung (1 cm³ = 0·01212 g Jod) entsprach; somit Jodzahl = 120·1.

Unverseifbares: 4·630 g Öl lieferten 0·1651 g unverseifbare Stoffe, somit 3·54⁰/₁₀.

Das spezifische Gewicht bei 15° beträgt 0·943, der Berechnungsindex bei 40° 1·4721.

Das Öl ist ein halbtrocknendes; dies geht aus der Jodzahl wie auch aus dem folgenden Trockenversuch nach Weger hervor.

0·0813 g Öl auf einer Glasplatte sehr dünn aufgestrichen, zeigten bei der Oxydation an der Luft folgende Gewichtsänderung:

Nach 24 Stunden:	0·0816 g	Nach 13 Tagen:	0·0896 g
» 2 Tagen	0·0816 g	» 14 »	0·0886 g
» 5 »	0·0819 g	» 16 »	0·0876 g
» 7 »	0·0827 g	» 21 »	0·0856 g
» 10 »	0·0866 g	» 26 »	0·0855 g
» 12 »	0·0896 g	» 40 »	0·0851 g

Werden die Zeiten auf der Abszisse, die Gewichte auf der Ordinate aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve, die abweichend von dem gewöhnlichen Verlauf nach dem Maximum eine starke Senkung zeigt; diese auffällige Gewichtsabnahme nach Erreichung des Maximums, das durch 10·2⁰/₁₀ Gewichtszunahme gekennzeichnet ist, dürfte auf das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren oder gasförmiger Oxydationsprodukte zurückzuführen sein.

Die genauere Untersuchung des Öles erfolgte in der gebräuchlichen Weise durch Verseifung und Ausschütteln der wäßrigen Seifenlösung mit Äther zur Beseitigung der sogenannten unverseifbaren Anteile, Abscheidung der Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure und Trennung mittels der Bleisalze. Die Menge der in Äther unlöslichen Bleiseifen war sehr gering und demgemäß auch die Quantität der daraus abgeschiedenen festen Fettsäuren, die nach wiederholter Umfällung aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 58 bis 60° schmolzen, jedoch nicht weiter untersucht werden konnten. Die aus den in Äther löslichen Bleiseifen gewonnenen flüssigen Fettsäuren wurden in bekannter Weise mit Permanganat oxydiert. Dabei ergab sich eine feste Ausscheidung (*M*) und ein Fitrat (*N*). Das letztere wurde nach dem Neutralisieren stark eingeeignet und sodann wieder angesäuert, wobei keine Aus-

scheidung erfolgte. Stoffe der Hexaoxystearinsäure-(beziehungsweise der Linolensäure-)gruppe sind also nicht vorhanden. Der Niederschlag *M* wurde nach dem Trocknen zur Beseitigung nicht oxydierter Säure mit Petroläther ausgezogen und hierauf abwechselnd je fünfmal mit Äther und Wasser ausgezogen. Aus der Kopffraktion der Ätherauszüge ließ sich durch mehrfache Krystallisieren aus Ätheralkohol ein einheitliches, aus anscheinend rhombischen Täfelchen krystallisierendes Produkt mit dem scharfen Schmelzpunkt 129·5 bis 130·5° gewinnen, das mit einer der bekannten Dioxy-stearinsäuren identisch ist.

Analyse: 3·844 *mg* gaben 3·890 *mg* H₂O und 0·560 *mg* CO₂, daher H = 11·32⁰/₁₀, C = 67·83⁰/₁₀,

3·970 *mg* lieferten 4·050 *mg* H₂O und 9·870 *mg* CO₂, also H = 11·42⁰/₁₀, C = 67·80⁰/₁₀.

Gef. im Mittel: H = 11·37⁰/₁₀, C = 67·82⁰/₁₀;

ber. für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·39⁰/₁₀, C = 68·35⁰/₁₀.

Die Aufarbeitung der übrigen Auszüge gestaltete sich recht mühsam und erforderte eine umständliche Fraktionierung aus Äther, Wasser und schließlich aus Alkohol. Endlich konnten zwei Oxy-säuren isoliert werden, die den Eindruck einheitlicher chemischer Individuen machen. Die eine krystallisiert aus siedendem Wasser in Sternchen, aus Alkohol in kleinen Prismen mit dem Fp. 172 bis 174°. Sie ist wohl mit der Sativinsäure identisch.

Analyse: Die Substanz hinterließ bei der Verbrennung geringe Mengen eines äußerst schwer verbrennlichen kohligen Rückstandes; bei der dritten Verbrennung wurde deshalb die Substanz im Platinschiffchen mit feinem CuO überschichtet, der so erhaltene Wert für C ist etwas größer, aber noch immer wesentlich zu tief. Es dürfte sich um die Anwesenheit hartnäckig festgehaltener Seifenspuren handeln. Eine weitere Reinigung verhinderte der Materialmangel.

4·203 *mg* Substanz gaben 3·860 *mg* H₂O und 9·330 *mg* CO₂, H = 10·28⁰/₁₀, C = 60·54⁰/₁₀;

4·230 *mg* gaben 3·810 *mg* H₂O und 9·340 *mg* CO₂; H = 10·08⁰/₁₀, C = 60·22⁰/₁₀;

3·885 *mg* gaben 8·660 *mg* CO₂, C = 60·79⁰/₁₀.

Ber. für C₁₈H₃₆O₆: H = 10·34⁰/₁₀, C = 62·07⁰/₁₀.

Die andere Säure ist in Alkohol leichter löslich und krystallisiert aus diesem in feinen Nadelchen vom Fp. 158°. Sie ist nicht analysiert worden, dürfte aber wohl eine isomere Tetraoxystearinsäure sein.

Das Öl besteht somit ganz überwiegend aus Säuren der Öl- und Linolensäurereihe; feste Fettsäuren sind nur in sehr geringer Menge, Linolensäuren gar nicht vorhanden.

Der oben erwähnte, die unverseifbaren Stoffe enthaltende Ätherauszug, der eine gelbrote, salbenartige Masse darstellt, wurde zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester von den färbenden Bestandteilen befreit und der so erhaltene Körper mehrfach aus Äther umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich

in Nadeln, aus heißem Alkohol in Blättchen aus. Es liegt ein Phytosterin vor. Der Fp. liegt im geschlossenen, mit CO_2 gefüllten Röhrrchen bestimmt, bei 152 bis 153° , im offenen Röhrrchen etwa 10° tiefer, wobei Zersetzung eintritt. Die Farbenreaktionen der Sterine sind sehr ausgeprägt. Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Analyse: 3.859 mg , im Vakuum getrocknet, gaben 4.030 mg H_2O und 11.660 mg CO_2 , daher $\text{H} = 11.60\%$, $\text{C} = 82.41\%$;

4.054 mg gaben 4.310 mg H_2O und 12.250 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.90\%$, $\text{C} = 82.41\%$;

0.0750 g im Wasserstoffstrom bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigten einen Gewichtsverlust von 0.0015 g , somit $\text{H}_2\text{O} = 2.00\%$;

0.1327 g verloren, in gleicher Weise behandelt, 0.0028 g , daher $\text{H}_2\text{O} = 2.11\%$.

Gef. im Mittel: $\text{H} = 11.75\%$, $\text{C} = 82.41\%$, $\text{H}_2\text{O} = 2.05\%$;

ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: $\text{H} = 11.72\%$, $\text{C} = 82.75\%$, $\text{H}_2\text{O} = 2.07\%$.

Auffallend und ohne Analogie ist der Umstand, daß die Substanz bloß ein halbes Molekül Krystallwasser enthält; weiters, daß sie optisch inaktiv ist, wenigstens zeigte eine 2.14% prozentige Lösung in Chloroform keine meßbare Drehung der Polarisationsebene; an der Luft ist sie im Gegensatz zu den Pilzsterinen, die sich bald gelb färben, recht beständig, obwohl sie gleich diesen zwei Doppelbindungen enthält.

Jodzahl: 0.1291 g addieren einer Menge Hübl'scher Lösung, die 11.4 cm^3 einer Natriumthiosulfatlösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.01282 \text{ g}$ J) entsprach, daher Jodzahl = 115 , auf das Molgewicht bezogen 500 ; berechnet für J_4 505.3 .

Das Acetylderivat des Körpers, in gebräuchlicher Weise bereitet und wiederholt aus Äther und Alkohol umkrystallisiert, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die (im geschlossenen, mit CO_2 gefülltem Röhrrchen) bei 164° schmelzen.

4.151 mg Substanz lieferten 4.380 mg H_2O und 12.450 mg CO_2 , somit $\text{H} = 11.72\%$, $\text{C} = 82.81\%$;

3.680 mg gaben 3.910 mg H_2O und 11.040 mg CO_2 somit $\text{H} = 11.89\%$, $\text{C} = 81.82\%$.

Für die Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O} \cdot \text{COCH}_3$ berechnet sich $\text{H} = 11.11\%$, $\text{C} = 82.07\%$; die Analysendaten würden hier besser auf eine um 2 H reichere Formel stimmen, die für $\text{H} = 11.49\%$ und für $\text{C} = 81.70\%$ verlangt, doch spricht gegen die letztere Formel die Analyse der Muttersubstanz und das Vorhandensein zweier Doppelbindungen. Eine Entscheidung ist vorläufig nicht möglich.

2. Der alkoholische Extrakt ist seiner Menge nach gering. Durch Ausschütteln mit Äther von Fettresten befreit, stellt er eine braune, dickflüssige, sauer reagierende Masse dar, die süß schmeckt, Fehling'sche Lösung reduziert und optisch aktiv (rechtsdrehend) ist, sich aber nicht leicht in Wasser löst und kein Osazon liefert. Bezüglich dieser Substanz konnte keine Klarheit gewonnen werden.¹

¹ Vielleicht steht sie dem Glycyrrhizin nahe.

Außerdem ergab der Samenauszug eine geringe Fällung mit Kaliumquecksilberjodid, wahrscheinlich von Cholin herrührend, doch war eine Identifizierung wegen der zu geringen Substanzmenge nicht durchführbar.

3. Der Wasserauszug bildet, heiß bereitet, eine sehr viskose, schleimige Flüssigkeit. Die Schleimsubstanzen rühren größtenteils vom Endosperm her. Dieses wurde einer gesonderten Untersuchung unterzogen. Es quillt in kaltem Wasser unter bedeutender Volumsvermehrung auf und bildet eine Gallerte, die sich beim anhaltenden Kochen mit viel Wasser zu einer sehr viskosen Flüssigkeit löst. Diese Lösung wird gefällt durch Bleiessig, weniger vollständig durch Bleizucker, ferner durch Ätzbaryt sowie durch Aceton und Alkohol, nicht durch Eisenchlorid und Ammoniak, nicht durch Laugen (wie die Pektine) und nicht durch Säuren (wie manche Schleime). Von einem Abbau wurde abgesehen, da dieser bereits von Goret (l. c.) durchgeführt worden ist, wobei Mannose und Galaktose als Komponenten nachgewiesen wurden.

4. Die Proteide des Samens wurden nicht näher untersucht, doch wurde festgestellt, daß nicht, wie Kryz annahm, das Endosperm, sondern die Kotyledonen der eigentliche Sitz der Eiweißstoffe sind. Wohl enthält das Endosperm Protein, aber nur in geringer Menge, wie folgende Zahlen zeigen.

100 g lufttrockene Samen ergaben bei sorgfältiger mechanischer Trennung 62.40% Schalen und Endosperm, 37.60% Kotyledonen und Embryos; die ersteren zeigten einen N-Gehalt von 1.120%, entsprechend 70% Rohprotein; die letzteren einen N-Gehalt von 7.570%, entsprechend 47.30% Rohprotein; daraus berechnet sich, daß in 100 g Samen 22.150% Rohprotein enthalten sind, wovon 4.370% auf die weiße und braune Schichte (Endosperm und Schale) und 17.780% auf die gelbe Schichte (Kotyledonen und Embryo) entfallen. Die letztere ist auch die fettreichere, denn sie enthält etwa 80% Öl, während die beiden anderen zusammen ungefähr 10% fettes Öl enthalten.

5. Einige quantitative Bestimmungen sollen das Bild der chemischen Zusammensetzung des Samens abrunden.

1. 4.4785 g Trockensubstanz gaben 0.1827 g Ätherauszug, also 4.080%.

2. 5.000 g Trockensubstanz, mit siedendem Wasser erschöpft, auf 1 l gebracht, davon 100 cm³ eingedampft, Rückstand 0.150 g, Asche desselben 0.0165 g, daher Extrakt 300%, Extraktasche 3.30%; diese Bestimmung ist ungenau wegen der Schwerlöslichkeit der schleimigen Kohlehydrate.

3. 2.6997 g Trockensubstanz lieferten 0.2185 g Pentosane (nach Tollens), also 8.090%; 2.9753 g gaben 0.2327 g = 7.80% Pentosane (nach Tollens).

4. 2.5191 g Trockensubstanz gaben 0.2789 g Rohfaser (nach Weender), somit 11.070%.

5. 1.0215 g Trockensubstanz lieferten 0.03480 g Rohasche = 3.80%;
 9.0135 g » » » 0.3480 g » = 3.750%.

6. 1.047 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 12.5 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0.003098 g N), somit N = 3.720%; 0.896 g Substanz verbrauchten 4.6 cm³ derselben Säure, N = 3.590%.

Somit enthält der Same in der Trockensubstanz:

Ätherextrakt	4·080/0	Pentosane	7·950/0
wasserlösl. Stoffe zirka	30·0	Gesamtasche	3·78
wasserlösl. Mineralstoffe	3·3	Rohprotein	22·81
Rohfaser	11·07	Stärke	0·00

Der Fehlbetrag von etwa 23⁰/₁₀ geht hauptsächlich auf Rechnung von Polysacchariden, die in Wasser nicht löslich sind.

II. Die Hülsen.

Da das Material sehr voluminös und arm an löslichen Bestandteilen ist, wurde es aus Ersparungsrücksichten direkt mit Alkohol ausgezogen, der Extrakt möglichst vom Alkohol befreit und mit Wasser angerührt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde getrocknet und der Reihe nach mit Petroläther (*A*), Äther (*B*) und Alkohol (*C*) behandelt, der wasserlösliche Teil des ursprünglichen Extraktes (*D*) hingegen direkt weiter verarbeitet.

1. Der Auszug *A* bildet ein dunkles, rasch verharzendes Öl, das reich an unverseifbaren Bestandteilen ist.

3·5572 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 5·52 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0·02795 g KOH) und weiters zur Verseifung 8·05 cm³ derselben Lauge, daher Säurezahl = 43·3, Verseifungszahl = 106·5.

0·2003 g Öl verbrauchten eine Menge Hübl'scher Lösung, die 7·5 cm³ Thioisulfatlösung (1 cm³ = 0·01282 g J) entsprach, somit Jodzahl = 48.

2. Der Extrakt *B* ist eine schwarze, harzige Masse, aus der sich durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol unter Tierkohlezusatz eine gelbliche Substanz von wachsartiger Beschaffenheit gewinnen ließ, deren geringe Menge aber eine nähere Untersuchung nicht gestattete.

3. Die Lösung *C* enthielt hauptsächlich ein Phlobaphen, das durch Eingießen der konzentrierten, alkoholischen Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser in Flocken gefällt wird und im trockenen Zustande ein rötlichbraunes Pulver bildet. Einige Reaktionen dieses Stoffes sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt. Wird der Körper mit Ätzkali verschmolzen, die Schmelze nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherextrakt neuerdings mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche die Reaktionen des Brenzkatechins zeigt (sofortige Reduktion ammoniakalischer Silberlösung; auf Zusatz von Eisenchlorid Grünfärbung, die auf Sodazusatz in Violett umschlägt; Fällung durch Bleizucker), doch gelang es nicht, das Brenzkatechin als solches darzustellen.

4. Die Lösung *D* ist reich an Gerbstoffen. Diese werden durch basisches Bleiazetat gefällt; der entbleite Niederschlag liefert beim Eindampfen im Vakuum eine braune, amorphe Masse, deren Reaktionen in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Reagens	Phlobaphen in alkoholischer Lösung	Gerbstoff in wäßriger Lösung
Bleizucker	gelbbraune Fällung	gelbe Fällung
Kupferacetat	braune Fällung	Braunfärbung, beim Kochen schmutziggrüne Fällung
Kaliumbichromat	rote Färbung	gelbbraune Fällung
Ammonmolybdat	keine Reaktion	Braunfärbung, beim Erhitzen schmutziggelbe Fällung
Uranynitrat	Trübung	keine Reaktion
Zinnchlorid	—	gelbe Fällung
Eisenchlorid	brauner, flockiger Niederschlag	olivgrüne Färbung, beim Erwärmen brauner Niederschlag
Ammonsulfid	flockige, braune Fällung	dunkelrote Färbung, dann Niederschlag
Strontiumhydroxyd	braune Fällung	braune Fällung
Kalziumhydroxyd	—	keine Fällung
Bromwasser	gelber, sich ballender Niederschlag	braungelber, sich ballender Niederschlag
Natriumnitrit und Salzsäure	—	gelbbraune, flockige Fällung
Formaldehyd und Salzsäure	keine Fällung	keine deutliche Fällung
Kochsalzgelatine	—	gelbe Fällung
Brucin	—	keine Fällung

Gerbstoff und Phlobaphen gehören wohl den Protocatechutannoiden an.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingengt; es ist reich an Zucker; mit Phenylhydrazin erhält man das Glukosazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 205° aufweist. Ein quantitativer Versuch zeigte, daß bloß Glukose vorhanden ist.

Eine Lösung, die pro 100 cm^3 7.654 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung abschied, drehte im 2-dm -Rohr 12.0° Ventzke nach rechts. Bezeichnet x die Menge Glukose, y die Menge Laevulose in 100 cm^3 obiger Lösung, so erhält man:

$$1.8564 x + 1.7185 y = 7.654$$

$$x : 0.3268 - y : 0.1838 = 12 \text{ und daraus } x = 4.31\text{ g, } y = 0.07\text{ g.}$$

5. Der Wasserauszug enthält braune, amorphe Substanzen, darunter kolloidale Kohlehydrate, die nicht weiter untersucht wurden, sowie Mineralstoffe. Die Wasserauszüge aus frischen Schalen enthalten auch flüchtige Fettsäuren, von denen Essigsäure durch die Essigester- und Kakodylreaktion nachgewiesen wurde. Frische, noch grüne Schalen zeigen deutlichen Essiggeruch.

6. Zum Schlusse seien noch einige quantitative Bestimmungen angeführt.

1. 7·1296 g Trockensubstanz lieferten 0·1193 g = 1·67⁰/₁₀ Ätherextrakt, 1·8538 g = 26·00⁰/₁₀ in Alkohol und 0·2442 g = 3·43 ⁰/₁₀ in Wasser lösliche Stoffe; die letzteren enthielten noch 0·0593 g = 0·8⁰/₁₀ Mineralstoffe. Die obigen 1·8538 g Alkoholextrakt ergaben 0·134 g = 1·87⁰/₁₀ Phlobaphene und 0·0176 g = 0·25⁰/₁₀ Asche.

2. 2·1993 g Trockensubstanz lieferten nach Weender 0·831 g = 37·78⁰/₁₀ Rohfaser.

3. 2·5265 g Trockensubstanz gaben 0·2893 g = 12·41⁰/₁₀ Pentosane.

4. 1·0834 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·36 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·003098 g N), daher N = 1·25⁰/₁₀; 0·954 g verbrauchten 3·83 cm³ derselben Säure, daher N = 1·24⁰/₁₀.

5. 9·5804 g Trockensubstanz hinterließen 0·3942 g = 4·11⁰/₁₀ Asche.

Die quantitative Zusammensetzung der Samen ist also etwa die folgende:

In Äther lösliche Stoffe	1·67 ⁰ / ₁₀	Rohfaser	37·78 ⁰ / ₁₀
In Alkohol lösliche Stoffe	26·00	Pentosane	12·41
Bloß in Wasser lösliche Stoffe	3·43	Rohprotein	7·81
Lösliche Mineralstoffe	1·05	Gesamtasche	4·11

Es ergibt sich ein Fehlbetrag von etwa 8⁰/₁₀, der auf die Anwesenheit von Hemizellulosen nichtpentosanartiger Natur zurückzuführen ist.