

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

VIII. Über *Chamaenerium angustifolium* Scop.

Von

Konstantia Püringer

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1923)

Die Familie der Onagraceen ist chemisch fast gar nicht untersucht; die wenigen vorhandenen Angaben beziehen sich zumeist auf das Vorkommen von Gerbstoff.¹ Es schien daher wünschenswert, einen Vertreter dieser Familie der chemischen Analyse zu unterziehen und als solcher wurde das häufig vorkommende *Chamaenerium angustifolium* Scop. (syn. *Epilobium angustifolium* L.) gewählt. Bezüglich dieser Art liegen einige alte chemische Angaben in Rochleders Phytochemie² vor, doch haben diese heute kaum mehr irgendwelchen Wert.

Daß die Pflanze in Rußland als Teeverfälschungsmittel verwendet wird, dürfte weniger auf ihre chemischen Eigenschaften als vielmehr auf die Gestalt der Blätter zurückzuführen sein. Das verwendete Material stammte aus Nordsteiermark; die Aufarbeitung erfolgte so, wie in der vorausgehenden Abhandlung angegeben.

I. Die Blätter.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine dunkelgrüne, fettige Masse und lieferte, vom Lösungsmittel durch einen Kohlendioxidstrom unter Erhitzen im Chlorcalciumbad befreit, folgende Kennzahlen:

1·2440 g verbrauchten zur Neutralisation 3·72 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g KOH), daher Säurezahl 85·34. 2·680 g verbrauchten zur Verseifung 27·63 cm³ KOH (1 cm³ = 0·01565 g KOH), somit Verseifungszahl 161·3. 0·2727 g verbrauchten 11·11 cm³ Wijs'sche Lösung (1 cm³ = 0·02675 g J), daher Jodzahl 108·9. 2·680 g Rohfett ergaben 0·8087 g Unverseifbares = 30·17%.

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe; 1911, p. 542; Dekker, Die Gerbstoffe; 1913, p. 229.

² Phytochemie; 1854, p. 74.

Das Rohfett wurde verseift. Aus den nicht verseifbaren Stoffen, die eine rotgelbe Masse bilden und keine Karotenreaktion geben, läßt sich zunächst mit Essigester, dann durch Krystallisation aus Alkohol (mit Tierkohlezusatz) ein in Nadeln krystallisierender Stoff vom konstanten Schmelzpunkt 76° isolieren, der keine Sterinreaktionen gibt und acetylierbar ist.

Analyse: 4.146 mg Substanz, $5.280 \text{ mg H}_2\text{O}$ und 12.310 mg CO_2 , daher $\text{H} = 14.25\%$, $\text{C} = 80.98\%$.

3.908 mg Substanz, $5.020 \text{ mg H}_2\text{O}$ und 11.610 mg CO_2 , somit $\text{H} = 14.37\%$, $\text{C} = 81.03\%$.

Im Mittel $\text{H} = 14.31\%$, $\text{C} = 81.00\%$.

Die Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$ (ber. $\text{H} = 14.11\%$, $\text{C} = 80.98\%$). Es liegt ein Wachsalkohol vor.

Das Acetylprodukt, in gebräuchlicher Weise dargestellt, bildet aus Alkohol krystallisiert, unregelmäßige Blättchen, aus Äther Nadeln vom Fp. 58° .

Analyse: 4.152 mg Substanz, $5.00 \text{ mg H}_2\text{O}$ und 12.03 mg CO_2 , $\text{H} = 13.48\%$, $\text{C} = 79.02\%$.

3.958 mg Substanz, $4.74 \text{ mg H}_2\text{O}$, 11.46 mg CO_2 , somit $\text{H} = 13.40\%$, $\text{C} = 78.96\%$.

Die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ verlangt $\text{H} = 13.04\%$, $\text{C} = 78.26\%$.

Die aus der oben erwähnten Seifenlösung abgeschiedenen Säuren von dunkelgrüner Farbe, halbfester Konsistenz und dem Neutralisationswert 181.6 wurden mit kaltem Petroläther behandelt, der die Fettsäuren aufnimmt, während die Harzsäuren ungelöst bleiben. Die ersteren sind halbfest; ihre Menge war zu gering, um eine Isolierung der chemischen Individuen zu gestatten; durch Aufstreichen auf Tonplatten und öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol (mit Tierkohle) lassen sich die festen Fettsäuren als weiße, krystallinische Masse vom Fp. 50° und dem Neutralisationswert 202.6 gewinnen; wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure vor. Die oben erwähnten, in Äther löslichen Harzsäuren sind dunkelgrün und amorph; sie wurden nicht weiter untersucht. In der sauren Unterlage konnten Glycerin und Phosphorsäure (Lezithin) in bekannter Weise nachgewiesen werden.

2. Der Ätherauszug ist eine grüne, krümelige Masse, die zuerst zur Beseitigung fettiger Stoffe mit Petroläther extrahiert, dann wiederholt aus Alkohol umgefällt wurde, bis der resultierende Körper weiß erschien und seinen Fettpunkt nicht mehr änderte. Dieser liegt bei $256\text{--}260^{\circ}$ unter Zersetzung. Der Stoff bildet mikroskopische runde Körnchen, ist nicht krystallisiert, gut löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol und Phenol, wenig (auch in der Kochhitze) löslich in Eisessig, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in wässrigen Alkalien. Er ist etwas hygroskopisch, optisch aktiv und wird beim Reiben elektrisch.

Analyse: 0.1004 g Substanz, $0.0940 \text{ g H}_2\text{O}$ und 0.2722 g CO_2 ; $\text{H} = 10.48\%$, $\text{C} = 73.94\%$.

2·922 mg Substanz, 2·636 mg H₂O und 7·862 mg CO₂; somit H = 10·10⁰/₁₀, C = 73·38⁰/₁₀.

3·558 mg Substanz, 3·187 mg H₂O und 9·590 mg CO₂, daher H = 10·03⁰/₁₀, C = 73·51⁰/₁₀.

Gefunden im Mittel: 10·20⁰/₁₀ H und 73·62⁰/₁₀ C; berechnet für C₆H₁₀O_x 10·20⁰/₁₀ H, 73·46⁰/₁₀ C.

Drehungsvermögen: 1. 0·3827 g in 100 cm³ Alkohol drehen im 1 dm Rohr 0·8° Ventzke nach rechts, daher [α] = + 72·4, 2. 0·3081 g in 100 cm³ Alkohol drehen um 0·65° Ventzke nach rechts, daher [α] = + 73·1. Mittel: + 72·75°.

Der Körper addiert in Chloroformlösung Brom und Jod; das Jodprodukt ist hellbraun, amorph und schmilzt bei 118—120°. Das auf bekannte Weise gewonnene Acetylprodukt ist amorph, schmilzt unter Zersetzung bei 178—180°, ist in Alkohol und namentlich in Äther leichter löslich wie die Stammsubstanz.

Es liegt hier also wieder einer jener Harzalkohole vor, die in freiem Zustand in grünen Pflanzen sehr verbreitet zu sein scheinen; sie sind durch körnige, nicht krystallisierte Beschaffenheit, die Löslichkeitsverhältnisse, den hohen Zersetzungspunkt, ähnliche Zusammensetzung und durch die Cholestolreaktion als eine Gruppe verwandter Stoffe charakterisiert.

3. Der in Petroläther, Äther und Wasser unlösliche Anteil des Alkoholauszuges besteht hauptsächlich aus Phlobaphenen, die, in bekannter Weise gereinigt, ein amorphes, braunrotes Pulver bilden. Ihre Reaktionen sind denen der unten erwähnten Gerbstoffe ganz ähnlich.

4. Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges gibt an Äther nichts Nennenswertes ab. Er wurde

5. mit Bleizucker und Bleiessig gefällt; die Bleifällungen liefern nach der Zersetzung mit H₂S und Eindampfen im Vakuum braunrote, zähe, hygroskopische Massen, die hauptsächlich aus Gerbstoffen bestehen. Sie liefern in der Kalischmelze Brenzkatechin, das durch seine qualitativen Reaktionen identifiziert wurde. Die wäßrige Lösung der Gerbstoffe zeigt gegen einige der gebräuchlichen Reagentien folgendes Verhalten. Eisenchlorid: olivgrüne Färbung, die beim Erwärmen bräunlich wird; Kupferacetat: braungelber Niederschlag; Bleiacetat: gelbe Fällung; Ammoniummolybdat: braungrüne Fällung; Ammonsulfid: gelbbrauner Niederschlag; Kaliumbichromat: braune, flockige Fällung; Gelatine-Kochsalzlösung: gelblicher, käsiger Niederschlag; Brucin: gelblichweiße Fällung.

Im Filtrat von der Bleifällung wurde nach Beseitigung des Bleies Cholin und Invertzucker nachgewiesen.

Identifizierung. Cholin, durch Kaliumquecksilberjodid als eigelber krystallinischer Niederschlag gefällt, das daraus hergestellte Golddoppelsalz ist krystallisiert, in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 248°.

Invertzucker: Bildung des Osazons, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 204° schmilzt. Eine mit Tierkohle entfärbte Lösung drehte im 2 dm Rohr um 7° Ventzke links und reduzierte pro 100 cm³ aus

Fehling'scher Lösung 8.56 g Kupfer. Aus den Gleichungen: $1.8564x + 1.7185y = 8.56$ und $x : 0.3268 = 0.1838 = -7$ folgt $x = 2.25$, $y = 2.55$, wobei x die Glukose, y die Fruktose in Grammen pro 100 cm^3 Lösung bedeutet. Die beiden Zucker sind also in gleichen Mengen vorhanden.

6. Das mit Alkohol extrahierte Material wurde schließlich mit Wasser ausgekocht; aus der eingeengten Flüssigkeit werden durch Alkohol amorphe Kohlehydrate als braune, gallertige Masse gefällt. Ihre Hydrolyse ergab das reichliche Vorhandensein von Pentosen, andere Monasaccharide ließen sich mit Bestimmtheit nicht nachweisen.

Stärke ist in der Pflanze nur in sehr kleiner Menge vorhanden (Nachweis mikrochemisch).

II. Die Blüten.

Untersucht wurden die Blüten samt den unterständigen Fruchtknoten, der Gang der Analyse war derselbe wie bei den Blättern.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine braungüne Masse.

Kennzahlen: 0.9566 g verbrauchen zur Neutralisation 3.1 cm^3 KOH (1 $cm^3 = 0.02854$ g), daher Säurezahl 92.48.

3.3077 g benötigten zur Verseifung 29.04 cm^3 KOH (1 $cm^3 = 0.01796$ g) und ergaben 1.0106 g Unverseifbares, somit Verseifungszahl 157.3, Unverseifbares 30.550/0.

Die unverseifbaren Anteile des Rohfettes werden erst aus Essigester, dann aus Alkohol gereinigt. Dabei ergeben sich zwei Stoffe. Der eine bleibt in siedendem Alkohol in Form geschmolzener Kügelchen ungelöst. Er wird aus Essigester umkristallisiert, bildet Krystallblättchen vom Fp. 63° und ist nicht acetylierbar.

Analyse: 3.719 mg Substanz, 4.90 mg H₂O, 11.60 mg CO₂, somit H = 14.740/0, C = 85.070/0.

3.551 mg Substanz, 4.74 mg H₂O, 11.06 mg CO₂, daher H = 14.940/0, C = 84.950/0.

Im Mittel: H = 14.840/0, C = 85.010/0.

Die Substanz ist also ein Paraffin, dem mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt die Formel C₂₆H₅₄ oder C₂₈H₅₈ zuzuteilen wäre. Eine Identifizierung mit bereits beschriebenen derartigen Stoffen, z. B. dem von Klobb, Garnier und Ehrwein² dargestellten, wäre nur auf Grund von Mischschmelzpunkten möglich, doch stand kein Vergleichsmaterial zur Verfügung.

Der zweite in heißem Alkohol lösliche Stoff bildet silberglänzende Blättchen vom Fp. 68°.

Analyse: 4.683 mg Substanz, 6.13 mg H₂O und 14.43 mg CO₂, daher H = 14.850/0, C = 84.040/0.

3.832 mg Substanz, 5.05 mg H₂O und 11.81 mg CO₂, daher H = 14.750/0, C = 84.050/0.

¹ Monatshefte 42, S. 295 (1921).

² Chem. Zentralbl. 1910, II, 1934.

Wenn auch die Analyse ein Defizit von etwas über 1% ergibt, so dürfte es sich doch auch um einen Kohlenwasserstoff handeln, da es nicht ausgeschlossen ist, daß die Substanz trotz ihres schönen Aussehens noch Fremdstoffe enthielt, die bei der Schwierigkeit der Trennung und bei dem Arbeiten mit sehr geringen Substanzmengen nicht völlig beseitigt werden konnten. Daß es sich aber um zwei verschiedene Stoffe handelt, geht aus dem Mischschmelzpunkte 56° hervor.

Die freien Säuren der zerlegten Seifenlösung enthielten Fett- und Harzsäuren. Die ersteren, durch kalten Petroläther abgetrennt, gaben folgende Kennzahlen:

1·9860 g verbrauchen zur Neutralisation 12·45 cm³ KOH (1 cm³ = 0·02854 g), Neutralisationswert 178·8. 0·4013 g benötigten 19·81 cm³ Hübl'scher Jodlösung, Jodzahl 114·5.

Die aus dem Gemisch gewonnenen festen Fettsäuren zeigten den Fp. 52° und den Neutralisationswert 206·1, dürften wohl auch ein Palmitin-Stearinsäuregemisch darstellen. In der sauren Unterlage konnten wie bei den Blättern Glycerin und Phosphorsäure nachgewiesen werden.

2. Aus dem Ätherauszug wurde ein Harzkörper isoliert, der mit dem der Blätter identisch ist, wie sich aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkte ergibt.

3. Auch die Phlobaphene sind jenen der Blätter vollkommen ähnlich.

4. Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges gibt an Äther keine erheblichen Stoffmengen ab. Er wurde

5. in gleicher Weise behandelt wie der analoge Blätterauszug. Es wurde gefunden: Anthokyan, ein eisengrünender Gerbstoff der Protokatechusäuregruppe, ganz ähnlich dem der Blätter, und Invertzucker mit überwiegender Fruktose.

Nachweis: Darstellung des Glukosazons (Fp. 204°). Eine Lösung, die im 2 dm — 12·6° Ventzke drehte, reduzierte pro 100 cm³ 7·318 g Kupfer, woraus sich nach den früher angegebenen Formeln für Glukose 1·18 g, für Fruktose 2·98 g pro 100 cm³ berechnet.

6. Die Kohlehydrate des Wasserauszuges gleichen völlig denen der Blätter.

Quantitative Bestimmungen.

1. Blätter: a) 6·8139 g Trockensubstanz lieferten 0·3289 g Petroläther-, 0·2859 g Ätherextrakt und 0·1140 g Phlobaphene; b) 5·7309 g gaben 0·8948 g in 95%igem Alkohol lösliche Stoffe; c) 18·0534 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht, hiervon ergaben 100 cm³ 0·6762 g Trockenrückstand und 0·0948 g Extraktasche; 100 cm³ wurden mit 10 cm³ Bleiessig geklärt und in 50 cm³ des, entbleiten Filtrates der Zucker nach Allihn bestimmt, wobei 0·0821 g Cu erhalten wurden; 250 cm³ wurden auf 25 cm³ eingengt und nach Salzsäurezusatz mit dem doppelten Volum Alkohol gefällt, erhalten amorphe Kohlehydrate 0·0461 g (nach Abzug der Asche); d) 17·4106 g Trockensubstanz wurden ebenfalls mit heißem Wasser extrahiert und die Auszüge auf

1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung verbrauchen zur Neutralisation 3·46 cm^3 (1 cm^3 = 0·012392 g KOH); bei der Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode wurden aus 100 cm^3 erhalten 0·6442 g Gesamtextrakt und im weiteren 100 cm^3 0·5384 g Nichtgerbstoffe, somit 0·1058 g Gerbstoffe; e) Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·3469 g Trockensubstanz verbrauchten 10·75 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·003098 g N); f) Reinprotein nach Stutzer: 1·3182 g Trockensubstanz verbrauchten 8·62 cm^3 derselben H_2SO_4 ; g) 3·3869 g Trockensubstanz gaben 0·3570 g Rohfaser; h) 2·7409 g Substanz lieferten 0·2113 g Asche.

2. Blüten. a) 4·6452 g Trockensubstanz gaben 0·1284 g Petroläther-, 0·2525 g Äther- und 0·9185 g Alkoholextrakt; b) 13·9417 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft, die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; in 100 cm^3 0·5723 g Gesamtextrakt und 0·0844 g Extraktasche; in 100 cm^3 wie oben der Zucker bestimmt, gewogen 0·1115 g Kupfer; in 250 cm^3 wie oben die Kohlehydrate durch Alkoholfällung bestimmt, erhalten 0·0524 g; in 100 cm^3 die freie Säure titriert, verbraucht 1·3 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·02854 g KOH); c) 17·7250 g Trockensubstanz mit Wasser extrahiert, Lösung auf 1000 cm^3 gebracht; Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode: 100 cm^3 , Gesamtextrakt 0·6798 g; in anderen 100 cm^3 0·4552 g Nichtgerbstoffe, somit 0·2246 g Gerbstoffe; d) Gesamtstickstoff nach Kjeldahl: 1·0230 g Trockensubstanz verbrauchten 7·49 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·003098 g N); e) Rohfaser 0·2499 g in 1·846 g Substanz; f) 1·4687 g Substanz ergaben 0·0989 g Asche.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Blätter	Blüten
Petrolätherauszug	4·82	2·76
Ätherauszug	4·20	5·39
Alkoholauszug	15·61	19·77
Wasserlösliche Stoffe	37·45	41·04
» Mineralstoffe	5·23	6·05
Freie Säure (als KOH berechnet)	2·46	5·32
Reduzierender Zucker	5·27	8·47
Gerbstoff	12·15	12·67
Phlobaphene	1·07	—
Gesamtstickstoff	2·47	2·26
Proteinstickstoff	2·02	—
Rohfaser	10·54	13·53
Asche	7·70	6·73

Die Berechnung ergibt in beiden Fällen einen Fehlbetrag von über 20%, der auf Pentosane und andere Membranstoffe entfällt.

Im frischen Zustand enthalten die Blätter 80%, die Blüten 87·50% Wasser.

Das Bild, das die beiden Analysen darbieten, gleicht in hohem Grade dem bei *Knautia*¹ gewonnenen. Einzelne kleinere Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß bei *Knautia* bloß die Korollen, hier aber auch die Fruchtknoten mituntersucht wurden. Im Ganzen gelten aber die dort angestellten Betrachtungen auch hier, insbesondere ist der Gerbstoffgehalt der Blüten hier besonders hoch.

Die Mikroanalysen hat größtenteils Herr Dr. O. Wintersteiner in Graz ausgeführt, wofür ich ihm herzlichen Dank sage.

¹ Siehe Abhandlung VII.