

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XIV. *Oenothera biennis* L.

Von

Rosalia Klapholz und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

Die Untersuchung dieser Pflanze erfolgte im Anschluß an eine frühere Arbeit von Püringer über *Chamaenerium angustifolium*,¹ das derselben Familie (Onagraceen) angehört.

Die chemische Beschaffenheit dieser Pflanze ist nicht näher bekannt. In einer alten Arbeit von Diot-Chicoisneau² ist von einem spezifischen Körper »Oenotherin« die Rede, der in Alkohol und Säuren unlöslich, in Wasser wenig löslich ist, ein graues Pulver darstellt und anscheinend Säurecharakter besitzt. Eine Identifizierung dieses Stoffes ist uns nicht gelungen. Aus späterer Zeit liegt eine Notiz von Rochleder³ über den süßen Geschmack der Wurzel, eine Arbeit von Tschirch⁴ über den gelben Farbstoff der Blüte und eine Untersuchung des fetten Samenöls von Heiduschka und Luft⁵ vor.

Das von uns verarbeitete Material (4 kg Blätter und 1 kg Blüten, beide lufttrocken) stammte aus der Lobau bei Wien.

1. Die Blätter.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine dunkelgrüne Masse mit der Säurezahl 71·8 und der Verseifungszahl 164·2, die reich an unverseifbaren Stoffen ist. Die letzteren trennte man in gebräuchlicher Weise ab, reinigte sie aus Essigester und fraktionierte sie aus demselben Lösungsmittel oder Alkohol.

Die in Essigester leichter lösliche Partie ergab nach vielfachem Umkrystallisieren aus Petroläther, Alkohol und Äther einen in Nadeln krystallisierenden Stoff, der sich als das Hesse'sche Phytosterin erwies. Der Fp. lag bei 133°, die Farbenreaktionen der Phytosterine waren deutlich.

Analyse:

3·604 mg Substanz, 3·800 mg H₂O und 10·700 mg CO₂,

daher H = 11·79%, C = 80·97%.

¹ Monatshefte 44, 255 (1923).

² Journal de connaissances usuelles et pratiques, Tome 20, p. 109 (1834).

³ Phytochemie 1854, p. 74.

⁴ Ber. d. botan. Gesellsch. 22, 424 (1904).

⁵ Archiv d. Pharm. 257, 33 (1918).

Molekulargewicht (nach Rast):

1·305 mg Substanz, 21·070 mg Kampfer, Depression 5·95°, M = 416.

Berechnet für $C_{26}H_{44}O + H_2O$: H = 11·80%, C = 80·00%, M = 390.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Fp. 117°.

Analyse:

3·091 mg Substanz, 3·125 mg H_2O , 9·170 mg CO_2 ,

somit H = 11·31%, C = 80·91%;

berechnet für $C_{26}H_{43}O \cdot C_2H_3O$: H = 11·11%, C = 81·16%.

Das Phytosterin war auch von Heiduschka und Luft (l. c.) beobachtet, aber nicht weiter untersucht worden.

Der in Essigester schwerer lösliche Anteil der unverseifbaren Stoffe krystallisierte schlecht, zeigte eine Schmelzlinie von 68 bis 72° und besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Cerylalkohol und einem Paraffin, dessen Trennung wegen zu geringer Menge nicht möglich war. Auch der von Püringer beschriebene Wachsalcohol aus *Chamaenerium* ist aller Wahrscheinlichkeit nach Cerylalkohol gewesen.

Die Fraktionierung der festen Fettsäuren mit Magnesiumazetat ergab Partien vom Fp. 51° bis zu solchen mit dem Fp. 82°. Die Isolierung der einzelnen Säuren war nicht möglich, doch scheinen die höhermolekularen zu überwiegen.

2. Der Ätherauszug lieferte nach der Verseifung neben geringen Mengen der obenerwähnten Stoffe noch einen indifferenten Harzkörper, der ein amorphes, weißes, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches, nur in heißem Alkohol lösliches Pulver vom ungefähren Zersetzungspunkt 230° darstellt und die Liebermann'sche und Hesse-Salkowski'sche Reaktion zeigt. Ähnliche Substanzen sind von Scherr¹ in *Arctium mains* und von Hartenstein¹ in *Tussilago farfara* aufgefunden worden.

3. Der Alkoholauszug ergab Phlobaphene, Gerbstoffe und Zucker. Die ersteren bilden ein braunes, amorphes Pulver, die Gerbstoffe eine amorphe, rotbraune, glasige Masse, die in der Kalischmelze Brenzkatechin abspaltet.

Reaktionen der Gerbstoffe: Eisenchlorid, Kupferazetat: grüne Fällungen; Ätzbaryt, Kaliumbichromat: braune Niederschläge; Bromwasser: gelbe Fällung; Brucin, Kochsalzgelatine: gelbgraue Fällungen.

Der Zucker ist Invertzucker.

Identifizierung:

Darstellung des Osazons vom Fp. 205°. Eine Lösung, die pro 100 cm^3 1·8218 g Kupfer reduzierte, drehte ihm 2-dm-Rohr 1·3° Ventzke nach links; daraus ergibt sich nach bekannter Rechnung 0·50 g Geukose und 0·52 g Fruktose pro 100 cm^3 .

Basen konnten nicht nachgewiesen werden.

¹ Archiv d. Pharm. 1924, Heft 4.

4. Der Wasserauszug enthielt Polysaccharide, die bei der Hydrolyse Pentosen, aber keine identifizierbaren Hexosen lieferten.

Der kalt bereitete Wasserauszug enthält ein invertierendes Ferment, wie die folgenden Versuche zeigen.

Die feingepulverten Blätter wurden mit der zehnfachen Wassermenge im Thermostaten bei 30° unter Zusatz von etwas Toluol durch 24 Stunden digeriert, die erhaltene Lösung kolliert, filtriert und polarisiert. Die Drehung betrug im 2-dm-Rohr 0·6° Ventzke links. Nun wurde in dieser Flüssigkeit so viel reiner trockener Rohrzucker gelöst, daß auf 100 cm³ genau 2 g Rohrzucker entfielen; eine Partie wurde sofort aufgeköcht, um das Ferment zu zerstören; eine zweite Partie wurde bei 20° unter Zusatz von etwas Toluol aufbewahrt; von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und in diesen nach der Klärung mit Bleiessig das Drehungs- und Reduktionsvermögen bestimmt, und zwar verwendete man jedesmal 25 cm³ des Saftes und 5 cm³ konzentrierte Bleiessiglösung; die in der unten folgenden Tabelle angegebenen Werte sind bereits auf die ursprüngliche Konzentration umgerechnet. Berücksichtigt man, daß 1 g Rohrzucker in 100 cm³ Wasser gelöst vor der Inversion 3·839° Ventzke nach rechts, nach der Inversion 1·254° Ventzke nach links dreht und der Saft vor Zusatz des Zuckers ein Drehungsvermögen von -d aufweist, so gilt, wenn a g Rohrzucker in 100 cm³ gelöst sind und D die jeweils beobachtete Drehung im 2-dm-Rohr bedeutet, für die nach einer bestimmten Zeit umgewandelte Rohrzuckermenge nach der Mischungsregel die Gleichung:

$$(a-x) \cdot 3 \cdot 839 - x \cdot 1 \cdot 254 = \pm D + d.$$

	Drehung im 2-dm-Rohr in Ventzkegraden	Von 10 cm ³ der Lösung reduziertes Kupfer in Grammen	Quantität des invertierten Rohrzuckers, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Zuckermenge, berechnet aus	
			der Polarisation	der Reduktion
Reiner Saft	— 0·6	0·0618	—	—
100 cm ³ Saft + 2 g Rohrzucker, unmittelbar nach der Lösung	7·2	0·0605	0	0
Dieselbe Lösung nach 16 Stunden	2·5	0·2290	45	42
Dieselbe Lösung nach 24 Stunden	— 0·12	0·3147	70	65
Dieselbe Lösung nach 40 Stunden	— 2·24	0·3894	91	86
100 cm ³ Saft + 2 g Rohrzucker, sofort nach der Lösung aufgeköcht, dann 40 Stunden aufbewahrt	7·2	0·0615	0	0

Daraus folgt:

$$x = \frac{3 \cdot 839 a \mp D - d}{5 \cdot 093}$$

Das Reduktionsvermögen wurde in 10 cm^3 der Lösungen, die zur Polarisation gedient hatten, bestimmt unter Berücksichtigung des Umstandes, daß auch der ursprüngliche Saft ein Reduktionsvermögen zeigt; auch hier sind die Werte der Tabelle unter Bedachtnahme auf die durch den Bleiessigzusatz erfolgte Verdünnung auf die ursprüngliche Konzentration umgerechnet. Aus den Kupferwerten wurden die Invertzuckermengen nach der Tabelle von Meißl ermittelt und schließlich durch Multiplikation mit dem Faktor $342 : 360 = 0 \cdot 95$ auf Rohrzucker umgerechnet.

Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, daß ein kräftig wirkendes, invertierendes Enzym vorhanden ist. Hingegen konnten in dem lufttrockenen Material weder Diastasen noch proteolytische Enzyme aufgefunden werden.

2. Die Blüten.

Der Untersuchungsgang war derselbe wie bei den Blättern.

1. Die unverseifbaren Stoffe des Petrolätherauszuges stellten ein Gemisch von Phytosterin und einem Kohlenwasserstoff dar. Die Trennung erfolgte mittels Essigesters oder Alkohols, worin der Kohlenwasserstoff wesentlich schwerer löslich ist. Er fällt aus den meisten Lösungsmitteln gallertig, nur aus Essigester kristallisiert er in glänzenden Blättchen vom Fp. 63° . Die Substanz läßt sich weder acetylieren noch bromieren.

Analyse:

4·575 mg Substanz, 6·10 mg H_2O und 14·20 mg CO_2 ,
somit H = $14 \cdot 920\%$, C = $84 \cdot 650\%$;

3·705 mg Substanz, 4·90 mg H_2O , 11·45 mg CO_2 ,
daher H = $14 \cdot 800\%$, C = $84 \cdot 290\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·4815 mg Substanz, 2·335 mg Kampfer, Depression 19° , M = 434.

0·432 mg Substanz, 2·978 mg Kampfer, Depression 13° , M = 446.

Diesen Werten entsprechen die Formeln $C_{31}H_{64}$ oder $C_{32}H_{66}$.

Der Körper ist identisch mit dem von Püringer (l. c.) gefundenen Kohlenwasserstoff von *Chamaenerium* und sehr ähnlich dem von Hartenstein¹ in *Tussilago* und von Porodko² in *Hypericum* angetroffenen Paraffinen.

Das Phytosterin der Blüten ist, wie der Mischschmelzpunkt bewies, mit dem der Blätter identisch.

2. Der Äther-, Alkohol- und Wasserauszug der Blüten lieferten dieselben Stoffe wie die entsprechenden Extrakte der Blätter.

¹ Arch. d. Pharm. 1924, Heft 4.

² Arch. d. Pharm. 1925, Heft 3.

Quantitative Bestimmungen.

I. Blätter.

1. 11·7571 g Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·288 g, an Äther 0·209 g, an Alkohol 2·026 g lösliche Stoffe ab.
2. 16·3788 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 Liter gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0·6965 g Trockenrückstand und 0·1341 g Extraktasche; 300 cm³ derselben Lösung lieferten 0·1819 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 100 cm³ derselben Lösung wurden mit 20 cm³ Bleiessig geklärt und 50 cm³ des entbleiten Filtrates auf Fehling'sche Lösung einwirken gelassen, wobei 0·0423 g Kupfer entsprechend 0·022 g Glukose erhalten wurden; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 13·6 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·005454 g KOH).
3. 1·1234 g Trockensubstanz lieferten 0·1695 g Rohfaser.
4. 1·147 g Trockensubstanz hinterließen 0·1209 g Asche.
5. 1·2401 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 6·1 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·00398 g N).

II. Blüten.

1. 14·4138 g Trockensubstanz lieferten 0·5875 g in Petroläther, 0·441 g in Äther und 3·8201 g in Alkohol lösliche Stoffe.
2. 16·8382 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 Liter gebracht; 100 cm³ dieser Lösung hinterließen 0·6935 g Trockenrückstand und 0·0599 g Extraktasche; 300 cm³ derselben Lösung ergaben 0·1544 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 100 cm³ derselben Lösung wurden mit 20 cm³ Bleiessig geklärt und 50 cm³ des entbleiten Filtrates auf Fehling'sche Lösung einwirken gelassen, wobei 0·0814 g Kupfer entsprechend 0·0415 g Glukose erhalten wurden; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 16·4 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·005454 g KOH).
3. 2·5707 g Rohfaser ergaben 0·4635 g Rohfaser.
4. 1·232 g Trockensubstanz lieferten 0·0850 g Gesamtasche.
5. 1·0327 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 5·25 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·00398 g N).

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

	Blätter	Blüten
In Petroläther lösliche Stoffe	2·45	4·07
» Äther » »	1·77	3·05
» Alkohol » »	17·23	26·50
Sämtliche in Wasser lösliche Stoffe	42·52	41·18
In Wasser lösliche Mineralstoffe	8·18	3·55
» » » Polysaccharide	3·70	3·05
Freie Säure (als KOH berechnet)	4·52	5·31
Reduzierender Zucker	3·22	5·91
Rohfaser	15·08	18·03
Stickstoff	1·96	2·02
Aus dem Stickstoff berechnetes Rohprotein	12·25	12·63
Gesamtasche	10·54	6·89

Die beiden Zahlenreihen bieten ein ganz ähnliches Bild, wie es früher bei *Knautia*¹ und *Chamaenerium*² erhalten worden war.

¹ Monatshefte 44, 247 (1923).

² Ebenba 44, 255 (1923).