

## Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

### XVIII. *Carex flacca* Schreb.

Von

Hans Swiatkowski und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Während die Gräser (Gramineen) größtenteils chemisch gut bekannt sind, weil viele in diese Ordnung gehörende Arten praktische Wichtigkeit besitzen, liegen über die nahestehende Ordnung der Scheingräser (Cyperaceen), obwohl sie über 2000 Arten umfaßt, nur sehr spärliche chemische Angaben (hauptsächlich Aschenanalysen) vor.<sup>1</sup> Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kenntnis dieser chemisch so wenig beachteten Pflanzengruppe liefern; sie behandelt die chemische Untersuchung der Früchte der weitverbreiteten graugrünen Segge (*Carex flacca*).

Das Material stammte aus der Umgebung von Aussee (Steiermark). Die lufttrockenen, schwarzen, nußartig harten, kleinen Früchte wurden vor der Extraktion fein gemahlen.

1. Der Petrolätherauszug ist ziemlich reichlich und bildet ein hellgelbes Öl, das, im Kohlendioxidstrom bei 120° von den Resten des Petroläthers befreit, folgende Konstanten zeigte: Säurezahl 29·3, Verseifungszahl 182, Jodzahl (nach Hübl) 129·6, Dichte (bei 20°) 0·9190. Bei der Verseifung lieferte das Öl, wie die meisten Reservefette, nur sehr geringe Mengen unverseifbarer Anteile, so daß eine genauere Untersuchung der letzteren nicht ausführbar war; sie dürften der Hauptsache nach aus Phytosterinen bestehen. Die Fettsäuren, die ganz überwiegend flüssiger Art sind, wurden über die Bleisalze in bekannter Weise aufgearbeitet. Die flüssigen Fettsäuren oxydierte man nach Hazura mit Kaliumpermanganat. Aus dem in Äther leichter löslichen Anteil der oxydierten Fettsäuren ließ sich durch Krystallisation aus Alkohol ohne Schwierigkeit eine Dioxystearinsäure vom Fp. 135° in gut krystallisiertem Zustand erhalten.

Analyse:

3·301 mg Substanz gaben 3·355 mg H<sub>2</sub>O und 8·232 mg CO<sub>2</sub>, somit H = 11·390%,  
C = 68·010%.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>: H = 11·390%, C = 68·350%.

Der in Äther schwerer lösliche Anteil ergab nach einer ziemlich umständlichen Reinigung (öfterem Umfällen aus siedendem

<sup>1</sup> Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 67.

Wasser, Auskochen mit Äther, Umkrystallisieren aus Alkohol) eine bei 173° schmelzende, krystallinische Säure, die sich als Tetraoxystearinsäure erwies.

## Analyse:

3·095 mg Substanz gaben 3·00 mg H<sub>2</sub>O und 7·079 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10·86<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 62·38<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, 2·200 mg Substanz gaben 2·105 mg H<sub>2</sub>O und 5·023 mg CO<sub>2</sub>, daher H = 10·72<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 62·27<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>: H = 10·41<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, C = 62·02<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Linusinsäuren ließen sich aus dem Gemisch der Oxyfett-säuren nicht isolieren. Somit bestanden die nativen flüssigen Fett-säuren aus Ölsäure und Linolsäure.

Die Menge der festen Fettsäuren war zu gering, um eine Isolierung der Komponenten zu gestatten.

2. Äther nimmt nur geringe Mengen einer amorphen, braunen, harzartigen Substanz auf, die in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig löslich ist, eine violette Cholestolreaktion gibt und mit konzentrierter Salpetersäure Pikrinsäure liefert.

3. Im Alkoholauszug finden sich Phlobaphene, die sich bei der Behandlung mit Wasser als braunes, amorphes Pulver abschieden und durch die gebräuchlichen Reaktionen identifiziert wurden. Im wasserlöslichen Anteil des Alkoholextraktes fanden sich kleine Mengen eisengrünender Gerbstoffe und eine unbedeutende Quantität von Trauben- oder Invertzucker (Phenylglukosazon vom Fp. 204°). Basische Stoffe ließen sich durch die Alkaloid-reagentien nicht nachweisen.

4. Im lauwarm bereiteten Wasserauszug ließen sich Chloride, Sulfate, Nitrate, Phosphate und Salze der Apfelsäure (durch die Reaktion von Denigés) feststellen. Im kochend hergestellten Wasserauszug ließ sich auch Stärke feststellen.

5. Die schwarze Farbe der Fruchtschale gab der Vermutung Raum, daß ein Phytomelan vorliege; da aber der dunkle Farbstoff durch zehnpromzentige Lauge in Lösung gebracht und durch Schultze'sches Reagens zerstört wird, ist anzunehmen, daß es sich nicht um Phytomelane, sondern um Phlobaphene handelt.

6. Zur Prüfung auf Fermente ließ man die Früchte zunächst keimen. Dies stieß auf Schwierigkeiten; erst als man die Früchte den ganzen Winter hindurch allen Witterungseinflüssen ausgesetzt hatte, gelang es, einen Teil zum Keimen zu bringen.

Lipasen sind nachweisbar, doch ist ihre Wirksamkeit nur gering; saure Reaktion des Mediums begünstigt den Vorgang nicht.

10 g Keimlinge wurden mit 80 g frischem Olivenöl zu einer Emulsion verrieben, 1 g zehnpromzentiger Chloralhydratlösung zugesetzt und die Mischung im mit Watte verschlossenen Kolben digeriert; von Zeit zu Zeit entnahm man eine Probe, extrahierte diese mit Petroläther und bestimmte die Säurezahl des extrahierten

Öles; die Säurezahl stieg von 1·3 nach zwölf Stunden auf 19·4, nahm aber dann nur mehr wenig zu, so daß sie nach acht Tagen 25·1 betrug. Eine mit zwei Tropfen zehnpromzentiger Essigsäure versetzte Parallelprobe ergab nahezu gleiche Werte. Der Zusatz einiger Tropfen einer einprozentigen Sublimatlösung verhinderte die Spaltung.

Eine Diastase ist ebenfalls nachweisbar, doch geht der Stärkeabbau nur langsam vonstatten; das Optimum der Wirkung ergibt sich bei 50 bis 60°, bei 70 bis 80° wird das Enzym unwirksam.

10 g Keimlinge wurden mit der dem zehnfachen Trockengewicht entsprechenden Menge Wasser verrieben und zwölf Stunden im verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur digeriert; dann kollierte man und filtrierte die trübe Flüssigkeit; je 20 cm<sup>3</sup> des Filtrats mischte man mit 20 cm<sup>3</sup> einer einprozentigen Lösung von Lintner'scher Stärke, setzte nach gutem Mischen einige Tropfen Toluol zu und digerierte im verschlossenen Kolben bei 50°; der Stärkeabbau begann nach etwa 30 Minuten (violette Jodreaktion), doch verschwand die Jodreaktion erst nach 24 bis 25 Stunden. Eine vorher zum Kochen erhitzte Parallelprobe zeigte in der gleichen Zeit keine Änderung der blauen Jodreaktion.

Wahrscheinlich sind auch Oxydasen vorhanden; wenigstens zeigte ein wie oben bereiteter Wasserauszug der Keimlinge eine kräftige Wirkung auf Guajak tinktur.

Die quantitative Analyse der Früchte ergab folgende Resultate:

1. 8·660 g Trockensubstanz gaben 0·890 g Petrolätherextrakt und 0·2243 g Ätherextrakt.

2. 18·083 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Extrakte auf einen Liter gebracht; 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung ergaben 0·1318 g Trockenrückstand und 0·0622 g Extraktasche; 300 cm<sup>3</sup> derselben Lösung ergaben 0·0673 g Polysaccharide; 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 4·57 cm<sup>3</sup> n/10-Lauge (Faktor 0·891); 100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung lieferten mit Fehling'scher Lösung nur Spuren von Cu<sub>2</sub>O; auch Gerbstoffe waren nicht quantitativ bestimmbar.

3. 2·7125 g Trockensubstanz lieferten nach Vornahme der Korrekturen 0·3345 g Furolophlorogluzid und 0·0098 g Methylfurolophlorogluzid.

4. 2·7125 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·42 cm<sup>3</sup> n-Schwefelsäure.

5. 0·9166 g Trockensubstanz ergaben 0·0493 g Gesamtasche.

6. 2·7378 g Trockensubstanz lieferten nach der Wender-Methode 0·6943 g Rohfaser.

7. 2·7125 g Trockensubstanz gaben nach dem Verfahren von Baumert und Bode 0·6399 g Stärke.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe . . . . .	10·28	Rohfaser . . . . .	25·35
» Äther » » . . . . .	2·59	Pentosane . . . . .	11·19
» Wasser » » . . . . .	7·29	Methylpentosane . . . . .	0·36
Extraktasche . . . . .	3·44	Stärke . . . . .	23·56
Lösliche Polysaccharide . . . . .	1·24	Stickstoff . . . . .	2·28
Freie Säure (als KOH) . . . . .	1·26	Rohprotein . . . . .	14·25
Reduzierender Zucker . . . . .	Spur	Gesamtasche . . . . .	5·37
Gerbstoffe . . . . .	Spur		

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den analogen Werten typischer Gramineenfrüchte ergibt, daß die Früchte von *Carex flacca* auffallend reich sind an Fett, Proteinen, Rohfaser und anderen Membranstoffen, während der Stärkegehalt entsprechend niedriger erscheint.

Die Enzyme der keimenden Früchte sind bei *Carex flacca* sehr viel schwächer wie bei keimenden Getreidefrüchten.

Ob sich diese Unterschiede bei allen Cyperaceen zeigen, muß erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

---