

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXI. Zur Chemie milchsafführender Pflanzen

(IV. Mitteilung)

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

In einigen früheren Mitteilungen¹ war über die chemische Zusammensetzung der Milchsäfte einiger Cichoriaceen und Euphorbiaceen berichtet worden; daran anschließend enthält die vorliegende Arbeit die Ergebnisse von Untersuchungen eines Milchsafte aus der Familie der Campanulaceen und eines Pilzmilchsafte.

Campanula Trachelium L.

Über die chemischen Bestandteile der Campanulaceen ist bisher nicht viel bekannt geworden²; was ihre Milchsaffbestandteile betrifft, so liegt meines Wissens nur eine Arbeit von Klein und Pirschle³ vor; diese Autoren fanden in mehreren Campanula- und Phyteumaarten Euphorbon.

Die von mir untersuchte Campanula Trachelium ist eine unserer häufigsten Arten; das Material stammte aus der Umgebung von Mödling und Mürzzuschlag.

Wie bei allen unseren heimischen Campanulaarten ist der Gehalt an Milchsaff sehr gering, man erhält aus einem Individuum gewöhnlich nur einige kleine Tropfen; am besten sammelt man ihn kurz vor oder bei Beginn der Blüte, später schwindet er mehr und mehr; am reichlichsten findet er sich in den Blütenstielen. Obwohl vielen hundert Individuen der Milchsaff entnommen wurde, ergab sich doch zuletzt nur eine sehr bescheidene Menge (15 g) Trockensubstanz. Dies erschwerte die folgende Untersuchung sehr, so daß sie nur als eine vorläufige zu betrachten ist.

Der Milchsaff ist blaß gelbgrün gefärbt, wird bald dicklich, reagiert schwach sauer und trocknet mit grünbrauner Farbe ein; der Geschmack ist bitter.

1. Der Ätherauszug, dessen relative Menge gering ist, bildet eine gelbbraune, halbfeste Masse; bei der Verseifung erhält man rotbraune, amorphe Harzsäuren, die in Alkohol und Azeton löslich sind und in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Blei-, Kupfer- und Bariumazetat flockig gefällt werden. Die Liebermannsche Reaktion ist nichtssagend (Braunfärbung). In Petroläther lösliche Säuren (Fettsäuren)

¹ Monatsh. f. Ch. 46, 459 (1925); 47, 681 (1926); 48, 491 (1927).

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, S. 758.

³ Biochem. Zeitschr. 143, 457 (1923).

waren nicht bemerkbar. Der unverseifbare Anteil war gelb gefärbt und zeigte in einer salbenartigen Grundmasse eine kristallinische Ausscheidung; die letztere ließ sich durch Umfällen aus Äthyl- oder Methylalkohol reinigen; sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in äußerst kleinen, unregelmäßig begrenzten Blättchen, aus Chloroform in mikroskopischen Nadelbüscheln aus. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 87°. Konzentrierte Schwefelsäure und Liebermannsches Reagens gaben keine Farbenreaktionen. Die Substanz machte den Eindruck eines Wachsalcohols, Euphorbon oder ein ähnliches Sterin wurden auffallenderweise nicht angetroffen. Kautschuk war möglicherweise in kleiner Menge vorhanden, doch ließ sich ein sicherer Nachweis infolge Substanzmangels nicht erbringen.

2. Das Alkoholextrakt erscheint zunächst als eine grau-gelbliche körnige Masse. Wird diese in siedendem Wasser aufgenommen, worin sie fast vollständig löslich ist, so kristallisiert beim Erkalten in reichlicher Menge ein Stoff aus, der sich in feinen Nadeln ausscheidet. Dieser Körper bildet den Hauptbestandteil des Milchsaftes und soll als *Campanulin* bezeichnet werden. Durch öfteres Umfällen aus siedendem Wasser läßt er sich leicht reinigen, doch ist er etwas luftempfindlich, wobei eine grünliche Verfärbung eintritt. Schließlich erhält man ihn in Gestalt feiner, sich papierartig verfilzender Nadelchen, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen und in siedendem Alkohol leicht, in heißem Essigester schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure und Liebermannsches Reagens geben keine Farbenreaktionen, Kalilauge und Ammoniak lösen unter Gelbfärbung, Eisenchlorid gibt eine schwache olivgrüne Farbenreaktion, Fehlingsche Lösung wird nicht, ammoniakalisches Silbernitrat nur langsam (besonders beim Erwärmen) reduziert, Bleizucker fällt nicht, die α -Naphtholprobe nach Molisch ergibt eine intensive Violettfärbung.

Analyse: 4·224 mg Substanz gaben 2·214 mg H₂O und 7·326 mg CO₂, somit H = 5·86%, C = 47·30%.

3·028 mg Substanz gaben 1·614 mg H₂O und 5·222 mg CO₂, somit H = 5·96%, C = 47·03%.

Diese Zahlen entsprechen der Formel (C₆H₆O₃)_n; das Molekulargewicht ließ sich nicht feststellen, da die Substanz in Kampher zu wenig löslich ist.

Der Stoff ist ein Glukosid; bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Wasserbad wird er hydrolysiert und es spaltet sich Glukose ab, die durch Darstellung des Phenylosazons identifiziert wurde; das Aglukon ist phenolartiger Natur, konnte aber vorläufig nicht näher charakterisiert werden.

Die Substanz ist auch azetylierbar. Die Reaktion verläuft glatt, das Azetylprodukt kristallisiert in kurzen, rechtwinkelig

begrenzten Prismen, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Essigester und Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind.

Analysis: 3·873 mg Substanz gaben 1·954 mg H₂O und 7·574 mg CO₂, somit H = 5·65 %, C = 53·33 %.

3·959 mg Substanz gaben 1·898 mg H₂O und 7·729 mg CO₂, daher H = 5·36 %, C = 53·24 %.

Molekulargewicht nach Rast: 1·533 mg Substanz in 10·376 mg Kampfer. $\Delta = 10\cdot4^\circ$, M = 564.

Diese Werte würden sich der Formel C₂₄H₂₈O₁₄ gut anschließen; doch läßt sich diese mit jener der Muttersubstanz nicht auf einfache Weise in Einklang bringen; man muß annehmen, daß neben der Acetylierung auch eine Wasserabspaltung eingetreten ist etwa so, daß dem Campanulin die Formel (C₄H₆O₃)₃ = C₁₂H₁₈O₉, dem Hexaacetylprodukt die Formel C₁₂H₁₂O₉ (C₂H₃O)₆ - H₂O = C₂₄H₂₈O₁₄ zukäme.

In den Mutterlauge des Campanulius fanden sich noch tannoiden Körper, die durch Bleiazetat fällbar sind, mit Eisenchlorid eine Grünfärbung geben, aber mit Kochsalz-Gelatine keinen Niederschlag liefern; ferner wurde noch ein auffallend blaugrün fluoreszierender Stoff (wohl ein Zersetzungsprodukt des Campanulius) beobachtet, der aber wegen seiner zu geringen Menge nicht isoliert werden konnte; das von der obigen Bleifällung ablaufende Filtrat lieferte nach dem Entbleien und Eindampfen eine braune, amorphe Masse, die wohl Fehling'sche Lösung reduzierte, aber keine kristallisierende Verbindung mit Phenylhydrazin lieferte. Alkaloidreagentien, wie Kaliumquecksilberjodid, Kieselwolfram- und Phosphormolybdänsäure, geben keine Fällungen. Zucker und Alkaloide scheinen somit nicht vorhanden zu sein.

3. Der Wasserauszug ergab nicht viel Bemerkenswertes; Polysaccharide sind, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge anwesend, reichlicher finden sich anorganische und organische Salze; in der Asche des Wasserauszuges finden sich alle im Pflanzenreich weit verbreiteten Ionen vor, u. zw. Kalzium und Kalium reichlich, Magnesium und Natrium spurenmäßig, Chlor und Sulfation reichlich, Phosphation in geringer Menge.

4. In 2%iger Lauge lösen sich nicht unerhebliche Substanzmengen, die aus dieser Lösung durch verdünnte Mineralsäuren in blaß graubraunen Flocken gefällt werden; dieses Produkt riecht angezündet nach verbrennendem Horn, spaltet, mit festem Ätzkali erhitzt, Ammoniak ab, gibt die Xanthoproteinreaktion sowie die Reaktionen nach Raspail und Millon, besteht also augenscheinlich aus Eiweißstoffen.

Lactarius rufus Scop.

Über die Milchsäfte der Gattung Lactarius ist bereits mehrfach gearbeitet worden. Ich selbst habe vor Jahren den

Milchsaft des *Lactarius vellereus* genauer untersucht⁴, zugleich wurde die Art *Lactarius rufus* studiert⁵, aber ohne Rücksicht auf den Milchsaft als solchen. Dies soll in der vorliegenden Arbeit nachgetragen werden.

Das Material stammte aus der Umgebung von Müritzschlag. Der Milchsaft war dünnflüssig, an der Luft unveränderlich, zeigte schwach saure Reaktion und einen brennend-scharfen Geschmack.

1. Aus dem Petrolätherauszug schied sich noch vor Beseitigung des Lösungsmittels eine fast weiße, kristallinische Substanz ab, die am besten aus einem Gemisch von viel Petroläther mit wenig Alkohol umkristallisiert und leicht rein erhalten wird. Sie bildet glänzende Blättchen vom F. P. 86—87° und ist, wie die Analyse zeigte, identisch mit Lactarinsäure.

Analyse: 4·538 mg Substanz gaben 4·707 mg H₂O und 12·015 mg CO₂, daher H = 11·58%, C = 72·21%; berechnet für C₁₈H₃₁O₃: H = 11·74%, C = 72·48%.

Das Bariumsalz, dargestellt durch Fällung der in heißem Alkohol gelösten und annähernd mit Lauge neutralisierten Säure mit alkoholischem Bariumazetat, bildet ein weißes kristallinisches Pulver.

Analyse: 0·2373 g Bariumsalz lieferten 0·0761 g Bariumsulfat, entsprechend 18·87% Ba; berechnet für (C₁₈H₃₃O₃)₂ Ba: 18·73%.

Die Lactarinsäure ist der feste Hauptbestandteil des Milchsaftes.

Die Mutterlaugen wurden stark eingeeengt, um die Lactarinsäure soviel wie möglich zur Ausscheidung zu bringen, und nach deren Beseitigung verseift. Der unverseifbare Anteil ist gelblich gefärbt, in Äther und Chloroform vollständig, in Azeton und Alkohol größtenteils löslich; die Liebermannsche Reaktion ist tief braunviolett. Abweichend von dem analogen Bestandteil des *Lactarius vellereus* zeigt dieses Harzprodukt in Azetonlösung keine merkliche Dunkelfärbung mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Wasserstoffperoxyd, Chlor), nur Eisenchlorid vertieft die Farbe ein wenig. Der verseifbare Anteil enthält noch erhebliche Mengen von Lactarinsäure, die durch Auskochen mit Petroläther entfernt werden kann, während die Harzsäuren ungelöst bleiben. Diese bilden eine dunkelbraune, glasige, amorphe Masse, die in Azeton, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Chloroform und wässriger Lauge löslich ist. Die alkoholische Lösung wird durch Blei-, Kupfer- und Bariumazetat nur unvollständig gefällt. Oxydationsmittel bewirken keine Dunkelfärbung.

2. Der Alkoholauszug enthält nur eine geringe Substanzmenge; beim Einengen fällt Mannit aus, der leicht rein

⁴ Zeitsch. f. physiol. Chemie 111, 293 (1920); dort auch die frühere Literatur

⁵ Monatsh. f. Ch. 41, 443 (1920).

erhalten werden kann und durch den Schmelzpunkt sowie durch den Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Herkunft identifiziert wurde. In der Mutterlauge fand sich Glukose vor, deren Nachweis durch die Reduktion der Fehlingschen Lösung, durch die Reaktion nach Molisch und durch die Darstellung des Phenylsazons erfolgte.

3. Auch der Wasserauszug ergibt nur unbedeutende Stoffmengen; er enthält einen kohlehydratartigen Stoff, der in heißem Wasser mit schwacher Opaleszenz löslich und durch verdünnte Säuren nur schwer hydrolysierbar ist. Die wässrige Lösung ist durch Ätzbaryt, aber auch durch starke Salzsäure fällbar. Die Säurefällung läßt sich durch Alkali wieder in Lösung bringen. Es dürfte also ein schwach saures Kohlehydrat in Form einer Kaliumverbindung vorliegen. An Mineralstoffen enthält der Wasserauszug vorwiegend Kalium und Phosphorsäure, daneben aber auch sicher nachweisbar Magnesium, Chlor und Schwefelsäure, während Kalzium nicht mit Bestimmtheit konstatiert werden konnte.

4. Der in Äther, Alkohol und Wasser unlösliche Anteil des Milchsaftees kann durch verdünnte Laugen in Lösung gebracht werden. Mineralsäuren fällen daraus blaßbräunliche Flocken, welche die Eiweißreaktionen geben (Xanthoproteinreaktion, Reaktionen nach Raspail und Millon, Ammoniakabspaltung beim Erhitzen mit Ätzkali usw.).

Im ganzen zeigt der Milchsaft des *Lactarius rufus* eine weitgehende Übereinstimmung mit demjenigen des früher untersuchten *Lactarius vellereus*, was ja vorausszusehen war; als Unterschiede sind zu nennen, daß der eine Milchsaft Stearin-, der andere Lactarinsäure enthält und daß die Harzkörper der beiden Pilzarten deutlich verschiedene Eigenschaften zeigen.

Herrn Dr. N. Fröschl bin ich für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn Dr. I. Richling für die Beschaffung eines Quantums Milchsaft zu Dank verpflichtet.
