

Zur Chemie der Halophyten (II. Mitteilung)

Von

Julius Zellner und Eugen Zikmunda

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Im Anschluß an eine Untersuchung von Zellner¹ über die Mineralstoffverhältnisse der Halophyten wurde zunächst die Aschenanalyse einer weiteren Salzpflanze, nämlich des *Lepidium crassifolium* L. durchgeführt. Diese Pflanze zeigt keinen ausgesprochenen sukkulenten Habitus. Das Material stammte von einem der östlich vom Neusiedlersee gelegenen Salztümpel. Der Gesamtschengehalt betrug 10·35%, die Analyse der Asche ergab folgendes Bild:

K	10·59%	Cl	8·78%
Na	21·43%	SO ₄	32·09%
Mg	3·46%	PO ₄	4·32%
Ca	3·36%	SiO ₂ und Sand	5·04%
Fe	0·72%	CO ₂	9·37%
Al	0·56%	Verluste	0·28%

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den bei den früher durchgeführten Aschenanalysen erhaltenen Resultaten.

Des weiteren haben wir eine möglichst vollständige phytochemische Untersuchung einer Salzpflanze durchgeführt, um festzustellen, ob die Halophyten in bezug auf ihre organischen Bestandteile vielleicht besondere Eigentümlichkeiten aufweisen. Wir wählten hiezu die *Salicornia herbacea* L., weil bei dieser Art der Halophytencharakter besonders deutlich ausgeprägt ist.

Die Menge des in der Umgebung des Neusiedlersees gesammelten Materials betrug lufttrocken ungefähr 800 g. Es wurde zunächst mit Äther extrahiert. Den ziemlich festen, dunkelgrünen Rückstand verseifte man mit alkoholischer Kalilauge und trennte die unverseifbaren Anteile (A) von den verseifbaren (B) in bekannter Weise durch Ätherausschüttelung. Aus der Partie A, die eine rotgelbe, zähe Substanz darstellte, ließ sich durch Umlösen aus Essigester und wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol ein Körper vom F. P. 64° gewinnen, der die Eigenschaften eines Wachsalkohols zeigte.

Analyse: 3·488 mg Substanz gaben 4·495 mg H₂O und 10·494 mg CO₂, daher H = 14·42, C = 82·04%.

Die gefundenen Werte kommen den für Cerylalkohol berechneten (H = 14·23, C = 81·58%) zwar ziemlich nahe, doch sind die Schmelzpunkte so verschieden, daß wohl nicht an Identität gedacht werden kann. Für eine nähere Untersuchung war die verfügbare Substanzmenge zu gering.

¹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 611, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 585.

Aus den Mutterlaugen des erwähnten Stoffes ließ sich noch ein höher schmelzender, gut kristallisierender Körper isolieren, der die Sterinreaktionen zeigte und augenscheinlich mit dem als Hessesches Sterin bezeichneten Steringemenge identisch war.

Der verseifte Anteil (B) wurde mit Mineralsäure zerlegt, die abgeschiedenen Säuren im Vakuum getrocknet und mit Petroläther extrahiert. Der darin unlösliche Anteil besteht aus amorphen Harzsäuren von braunschwarzer Farbe, die nicht weiter untersucht wurden, der in Petroläther lösliche Anteil enthielt flüssige und feste Fettsäuren. Die letzteren zeigten nach der Reinigung eine Schmelzlinie von 54—65°. In der bei der Abscheidung der Fett- und Harzsäuren sich ergebenden sauren wässerigen Lösung konnten Glycerin und Cholin auf bekannte Art nachgewiesen werden.

Der nach der Behandlung des Pflanzenpulvers mit Äther hergestellte Alkoholextrakt wurde zunächst mit heißem Wasser behandelt, wobei sich Phlobaphene in relativ reichlicher Menge abschieden. Sie stellten eine sehr dunkle, amorphe Masse dar, deren wässrig-alkoholische Lösung ähnliche Reaktionen gab, wie die unten zu erwähnenden Gerbstoffe. Die nach der Filtration der Phlobaphene erhaltene wässrige Lösung schied bei starkem Einengen eine reichliche Menge von anorganischen Salzen aus, entsprechend dem großen Mineralstoffgehalt der Pflanze. Man filtrierte diese Kristallisation ab, verdünnte mit Wasser und fällte die Lösung mit Bleizucker.

Der so erhaltene gelbe Niederschlag enthielt Gerbstoffe, die nach dem Entbleien und Eindampfen im Vakuum als bräunliche, amorphe Masse erhalten wurden.

Reaktionen der Gerbstoffe: Ferrichlorid gibt eine olivgrüne Färbung, Bromwasser, Kochsalzgelatine, Ätzbaryt liefern braune Fällungen, Uranyl und Kupferazetat fallen nicht.

Das Filtrat des Bleiniederschlages wurde entbleit und im Vakuum eingeengt. Die so erhaltene Lösung gab mit kieselwolframsaurem Natron eine reichliche Fällung, die man abfiltrierte, mit kaltem Wasser wusch, dann mit Ätzbaryt versetzte und samt diesem zur Trockene brachte. Den Rückstand zog man mit starkem Alkohol aus, der eine sirupöse Substanz in Lösung brachte. Beim Versetzen dieses Sirups mit Salzsäure und Goldchlorwasserstoffsäure fiel ein gut kristallisierendes Golddoppelsalz aus. Zur Reinigung mußte wegen der hartnäckig anhaftenden anorganischen Salze wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden. Schließlich erhielt man gelbe, tafelförmige Kristalle vom F. P. 196—198°.

Analyse: 0.1926 g Goldsalz ergaben 0.0828 g Gold, somit Au = 42.99%.

Aus dem Goldsalz erhielt man durch Fällung des Goldes mit Schwefelwasserstoff und Einengen der Lösung das Chlorhydrat, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 228° schmolz.

Analyse: 6·288 mg Substanz gaben 4·334 mg H₂O und 9·062 mg CO₂, daher H = 7·71, C = 39·30%. 10·127 mg Substanz lieferten 0·801 cm³ Stickstoff (bei 738·5 mm und 22°), somit N = 8·89%.

Aus diesen Analysendaten und aus den Eigenschaften des Körpers folgt, daß es sich hier um *Betaïn* handelt (berechnet Au = 42·98%; Chlorhydrat: H = 7·87%, C = 39·08%, N = 9·12%). Die Menge des Betains war nicht unbedeutend. Sein Vorhandensein dürfte als ein charakteristisches chemisches Merkmal der Familie der Chenopodiaceen und nicht als eine durch den Halophytencharakter bedingte Erscheinung zu deuten sein.

Im Filtrat der Betainfällung konnte nach Entfernung des überschüssigen Kieselwolframats noch *Invertzucker* durch Darstellung des Phenylosazons nachgewiesen werden, das nach einigen Kristallisationen den F.P. 203° zeigte. Die Lösung des Zuckers zeigte Linksdrehung.

Im Wasserauszug der Pflanze fanden sich beträchtliche Mengen von kolloidalen *Polysacchariden*, die aber nicht weiter untersucht wurden, sowie reichliche Mengen von Alkalisalzen. Von Säuren konnte *Oxalsäure* nach dem *Fleischer'schen* Verfahren isoliert werden. Ihr Vorkommen in *Salicornia* ist bereits bekannt, doch konnten wir entgegen früheren Angaben nur relativ kleine Mengen der Säure gewinnen.

Die Säure wurde nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser in glasglänzenden, bei 100° im Kristallwasser schmelzenden Prismen erhalten.

Analyse: 5·502 mg der lufttrockenen Substanz gaben 2·303 mg H₂O und 3·957 mg CO₂, entsprechend H = 4·68, C = 19·61%. Berechnet für C₂H₂O₄ + 2 H₂O: H = 4·79, C = 19·04%.

Schließlich wurden, um ein ungefähres Bild der quantitativen Zusammensetzung der Pflanze zu gewinnen, noch folgende Bestimmungen ausgeführt:

Ätherextrakt	1·29%	Wasserlösliche Polysaccharide	12·89%
Wasserextrakt	39·28%	Gesamtstickstoff (nach Kjeldahl)	1·41%
Extraktasche	20·75%	Proteinstickstoff (nach Stutzer)	0·89%
Reduzierender Zucker (nach Allihn)	0·76%	Rohfaser (Wenderverfahren)	20·74%
Gerbstoffe (nach der offiziellen Methode)	3·51%	Pentosane (nach Tollens)	19·32%
Freie Säure (als KOH berechnet)	0·73%	Methylpentosane (nach Ishida, Migaku und Tollens)	1·29%
		Gesamtasche	23·14%

Die Zahlen bedeuten Prozente der Trockensubstanz.

Es zeigt sich, daß die quantitativen Verhältnisse bei *Salicornia*, mit Ausnahme des hohen Mineralstoffgehaltes, von denen anderer krautiger Gewächse nicht auffallend verschieden sind.