

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXIV. Über *Heracleum spondylium* L.

Von

EDMUND FRAENKEL und JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

Von der naheliegenden Annahme ausgehend, daß außer den in der Literatur bereits angegebenen Umbelliferen auch noch andere Gattungen und Arten dieser Familie Stoffe vom Typ des Ostruthins, Pencedanins usw. enthalten dürften, haben wir uns seit längerer Zeit mit dem vergleichenden Studium der Umbelliferenstoffe beschäftigt. Da nun inzwischen zwei eingehende Arbeiten von SPÄTH¹ und BUTENANDT² veröffentlicht wurden, aus denen hervorgeht, daß das Studium der Umbelliferenstoffe von mehreren Seiten betrieben wird, möchten wir im folgenden ganz kurz über die vorläufigen Ergebnisse einer Untersuchung der Wurzel von *Heracleum spondylium* L. berichten und dabei ersuchen, uns dieses beschränkte Arbeitsgebiet bis auf weiteres zu überlassen.

Die bisherigen Arbeiten über *Heracleum spondylium* L. bezogen sich meist auf die Früchte der Pflanze, besonders auf deren ätherisches Öl³. Nur eine Arbeit von STIEGER⁴ beschäftigt sich mit der chemischen Beschaffenheit der Wurzel, in welcher Glutamin, Asparagin und Pentosane gefunden wurden.

Unser selbstgesammeltes Material stammte aus Obersteiermark, die Menge betrug lufttrocken 3·5 kg. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem bewährten Verfahren von HERZOG und KROHN⁵.

Das gut zerkleinerte Material wurde mit siedendem Benzol erschöpft, die Lösung stark eingengt und mit dem vierfachen Volumen Petroläther versetzt, wobei sich ein harziger Niederschlag (A) bildete. Die davon abgossene Flüssigkeit engte man ein, wobei ein kristallinischer Niederschlag ausfiel; dieser wurde abgesaugt, das Filtrat weiter eingengt und wieder mit Petroläther versetzt, wobei sich nochmals eine kristallinische Fällung bildete; man wiederholte das Verfahren, solange noch Niederschläge ent-

¹ SPÄTH, KLÄGER und SCHLÖSSER, Berl. Ber. 64, 1931, 2203.

² BUTENANDT und MARTEN, Liebigs Ann. 495, 1932, 187.

³ WEHMER, die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1, 1931, 899.

⁴ Z. physiol. Chem. 86, 1913, 245.

⁵ Arch. Pharmaz., 247, 1909, 557.

standen. Die Fällung *A* kochte man einige Male mit Petroläther aus, wobei noch kristallisierende Anteile erhalten werden konnten. Zuletzt wurden die in dem Harzrückstand eingebetteten Kristalle noch durch Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnen, der die amorphen Anteile leichter löste.

Alle kristallinischen Anteile vereinigte man und reinigte sie durch Umlösen aus Azeton. Ausbeute 21 g, d. i. 0·6% des luft-trockenen Materials.

Diese Substanz, ein gelbliches, kristallinisches Pulver darstellend, ist ein schwierig trennbares Gemisch von wenigstens drei Stoffen, u. zw.:

1. einem unter 100° schmelzenden Körper, der noch nicht rein erhalten werden konnte;

2. einem Stoff vom Fp. 112°; aus Azeton feine, gebüschelte Nadeln, aus Alkohol Blättchen; geruchlos; farblos, aber (so wie Ostruthin) schwer von einer gelblichen Verunreinigung zu befreien; in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln meist löslich, nicht ganz leicht in Äther, am schwersten in Petroläther; in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, mit Wasser daraus fällbar; in Lauge nicht merklich löslich (Unterschied von dem sonst ähnlichen Pimpinellin); dürfte Methoxyl enthalten; keine Reaktion mit Eisenchlorid, Cholestolprobe negativ; die Chloroformlösung fluoresziert unter der Quarzlampe blau;

Analyse:

4·784 mg Substanz gaben 2·010 mg H₂O und 11·215 mg CO₂, somit H 4·79, C 63·93%.

3. einem Stoff vom Fp. 217°; in Alkohol etwas schwerer löslich wie die beiden vorigen; aus Alkohol-Petroläther feine Nadeln; in seinen Eigenschaften dem Körper 2 sehr ähnlich.

Analyse:

2·312 mg Substanz gaben 0·800 mg H₂O und 5·545 mg CO₂, somit H 3·87, C 65·41%.

Das von GUTZERT⁶ in den unreifen Früchten von *Heracleum spondylium* L. gefundene *Heraklin* vom Fp. 185° mag vielleicht ein Gemisch der beiden obigen Körper gewesen sein. Die Trennung erfolgte zuerst durch Fraktionieren mit Essigester und Azeton, wobei der Körper 2 herausgearbeitet werden konnte, die höher schmelzenden Anteile wurden mit Alkohol und Alkohol-Benzol-Mischung fraktioniert. Eine bequeme Trennungsmethode wurde bisher nicht gefunden.

⁶ Jenaische Ztschr. f. Naturwissensch. 13, 1. Suppl.-Heft 1, 1879.

Wie in den anderen Umbelliferenwurzeln, ist auch hier viel amorphes Harz vorhanden. Der in Petroläther lösliche Teil desselben wurde andauernd verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt; aus der Ätherlösung erhielt man einen Stoff, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen ausfiel und den Fp. 132° zeigte. Die Cholestolprobe (rot-violett-blaugrün) und die Analyse wiesen auf ein *Sterin* hin.

Analyse:

3·031 mg Substanz gaben 3·295 mg H₂O und 9·370 mg CO₂, somit H 12·16, C 84·31 %.

Das Azetylprodukt dieses Körpers bildete glänzende Blättchen vom Fp. 118°.

Außerdem war ein niedrig schmelzender Stoff von wachsartiger Beschaffenheit nachweisbar. Aus den verseiften Anteilen wurden durch Mineralsäuren braune amorphe *Harzsäuren* ausgeschieden.

Der alkoholische Auszug der Wurzel ergab nichts Besonderes: der in Wasser unlösliche Anteil bestand aus harzartigen Körpern; der in Wasser lösliche Anteil enthielt beträchtliche Mengen *Traubenzucker* (Rechtsdrehung, Phenylglukosazon vom Fp. 203°) und kleine Mengen von *Basen* der Cholingruppe (Fällungen mit Kaliumquecksilberjodid und Natriumsilikowolframat). Eigentliche Gerbstoffe konnten nicht nachgewiesen werden.

Endlich wäre noch das reichliche Vorkommen von *Stärke* in Form sehr kleiner Körnchen zu erwähnen.