

Über die chemische Zusammensetzung der *Agave americana* L. nebst Bemerkungen über die Chemie der Succulenten im allgemeinen.

Von

Dr. Julius Zellner.

(Der Redaktion zugegangen am 23. Juli 1918.)

Die Blätter der *Agave americana* L. und einiger nahverwandter Arten werden bekanntermaßen in Amerika seit längerer Zeit zur Gewinnung eines Fasermaterials benützt, das unter mannigfachen Namen (Pite, Pita-, Domingo-, Tampicohanf, auch fälschlich Aloehanf, Izzle, Matamoros, Mexicangrass, Mexicanfibre) in ähnlicher Weise wie Hanf technisch verwendet wird. Die Pflanze ist an den Küsten des Mittelmeeres verwildert, findet sich auch häufig an der adriatischen Küste und wird in Österreich ebenfalls zur Fasergewinnung herangezogen. Während der Kriegszeit ward der Wunsch rege, den bei der Isolierung der Fasern sich reichlich ergebenden Abfall praktisch (besonders als Futtermittel) zu verwerten. Obschon mehrfache Angaben über die chemischen Bestandteile der Agaveblätter vorliegen,¹⁾ sind doch keine genügenden Anhaltspunkte

¹⁾ Buchner, Repertorium d. Pharmazie 1831, S. 217 (Calciumtartrat u. -acetat).

Bustamante, Ann. de chim. phys. 1836, S. 110 (Jodgehalt).

Lenoble, Journ. de pharmacie 1849, S. 349 (äpfelsaure Salze und äther. Öl).

Fremy und Urbain, C. R. 1882, S. 926 und 1885, S. 19, ferner Annal. des sciences natur. 1882, S. 360 (Chemie der Cuticula).

Marcano, C. R. 1884, S. 811 (peptonisierendes Enzym).

Harvard, Bull. Torrey Botan. Club 1885 S. 120 und Robinson, Just's botan. Jahresbericht 1899 II, S. 117 (Saponine in den Blättern von *Agave heteracantha* und *A. Morrisii*).

zur Beantwortung dieser Frage vorhanden und es schien daher eine neuerliche chemische Untersuchung der Blätter erforderlich; die Ergebnisse derselben dürften auch physiologisches Interesse besitzen und sollen im folgenden kurz dargelegt werden.

Die Blätter sind sehr wasserreich; der Wassergehalt wurde zu 90,55% gefunden, obwohl der Transport längere Zeit in Anspruch genommen hatte.

In einer Partie frischer Blätter wurde der Fasergehalt (durch Wasserröstung) ermittelt; aus 1 kg wurden 14 g trockener Fasern erhalten, entsprechend 1,4% des frischen oder 15% des vollkommen trockenen Materials.

Für die chemische Untersuchung wurde zumeist an der Luft getrocknetes und möglichst fein zerkleinertes Blattmaterial (samt den Fasern) verwendet.

Der Petroläther- und Ätherauszug sind relativ gering; hauptsächlich finden sich wachsartige Stoffe und Chlorophyll darin vor, Fett ist nur in geringer Menge vorhanden, Phytosterin ist nicht nachweisbar.

15,2946 g Trockensubstanz ergaben 0,2712 g Ätherextrakt, davon 0,1576 g in kaltem Petroläther löslich; daher Petrolätherauszug 1,03%, Ätherauszug 0,74%.

Die wachsartigen Stoffe finden sich in der Cuticula. Wie außerordentlich undurchlässig diese für Gase und Flüssigkeiten ist, obwohl sie nur aus zwei Zellschichten besteht, geht aus dem oben Gesagten hervor. Ermöglicht wird dies durch den Bau der Oberflächenzellen mit ihren stark verdickten Außenwänden und durch den Wachsüberzug. Harz ist in merkbarer Menge nicht vorhanden.

Der heiß bereitete Wasserauszug ist blaßgelb gefärbt und gut filtrierbar; am besten konzentriert man ihn im Vakuum. Er enthält natürlich eine ganze Reihe von Stoffen, von denen drei

Re. Annal. Real. Instituto botanico Roma 1894, S. 38 (phosphorsaurer Kalk).

Herzog, Chemiker-Zeitung 1896 S. 461 (Methylzahl d. Faser).

Carneiro, Zeitschrift für d. gesamte Schieß- und Sprengwesen 1904, S. 103 (Cellulosegehalt d. Fasern).

in relativ bedeutender Menge vorhanden sind: ein amorphes Kohlenhydrat, äpfelsaurer Kalk und Zucker.

Zur Gewinnung des ersteren wird die eingeengte Flüssigkeit in der Kälte mit etwas Salzsäure und dem 2—3fachen Volumen Alkohol versetzt; es scheidet sich ein weißer, gut filtrierbarer Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei möglichst gelinder Wärme amorphe, durchscheinende, wenig gefärbte Krümel bildet. Die wässrige Lösung dieses Körpers wird durch Ätzbaryt als glashelle Gallerte gefällt; FeCl_3 und NH_3 bewirken vollständige Fällung in groben Flocken; Fehlingsche Lösung fällt unvollständig und wird beim Kochen nicht reduziert; Jod gibt keine Farbreaktion; die Substanz ist durch verdünnte Salzsäure leicht hydrolysierbar und liefert dabei Glukose, welche durch das Osazon identifiziert wurde.

Das Filtrat vom Kohlehydratniederschlag wird mit NH_3 neutralisiert, wobei ein dicker weißer Niederschlag von äpfelsaurem Kalk ausfällt; da die Äpfelsäure zum Teil als saures Kalksalz vorliegt, kann man, um die Fällung vollständiger zu machen, etwas CaCl_2 zusetzen. Der Niederschlag wird filtriert, mit starkem Alkohol gewaschen, sodann in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Das gewaschene Bleisalz wird mit H_2S zerlegt und die so erhaltene Lösung der freien Äpfelsäure eingedampft. Das charakteristische Verhalten des Blei- und Kalksalzes sowie die Bildung von Fumarsäure beim Erhitzen auf 170° lassen keinen Zweifel darüber, daß hier Äpfelsäure vorliegt. Die Menge des Calciummalats beträgt ungefähr 10%.

Das alkoholische Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag des äpfelsauren Calciums liefert beim Eindampfen einen hellgelben, angenehm süß schmeckenden Sirup. Derselbe zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Da in dem Blütenschaft der Pflanze Saccharose nachgewiesen ist¹⁾ und die vorausgegangenen Prozeduren eine Inversion derselben hätten verursachen können, wurde eine Partie frischer Blätter unter Zu-

¹⁾ Stone und Lutz, Americ. Chem. Journal 1895, S. 368.

satz von CaCO_3 ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig geklärt, mit H_2S entbleit und nach der Neutralisation eingedampft. Auch dieses Produkt ließ sich nicht zum Krystallisieren bringen; weder Einsäen von Rohrzucker- und Traubenzuckerkrystallen, noch Reiben, abwechselndes Verweilen in feuchter Luft und im Exsikkator, Einwirkung des direkten Sonnenlichtes usw. bewirkten die Bildung von Krystallen; Rohrzucker ist in irgend erheblichem Grade sicher nicht vorhanden, der Hauptsache nach dürfte Traubenzucker vorliegen; dies ist daraus zu schließen, daß der gereinigte Sirup rechtsdrehend ist und glatt in großer Ausbeute das Glukosazon liefert; natürlich schließt dies die Anwesenheit von Fruktose in kleinerer Menge nicht aus.

Außer diesen Stoffen sind in der stark konzentrierten Lösung noch Abbauprodukte der Eiweißkörper von peptonartiger Natur sowie Aminosäuren vorhanden; Phosphormolybdänsäure, möglichst neutrales $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, wie auch konzentrierte Sublimatlösung geben starke Niederschläge, Jodquecksilberjodkalium gibt keine Fällung. Gerbstoffe sind nicht sicher nachweisbar. Von Mineralstoffen sind im Wasserauszug außer Kalk noch erhebliche Mengen Kalium, ferner SO_4 , PO_4 und Cl nur in äußerst geringen Quantitäten zu finden.

Der frische Saft enthält einen geruchlosen oder kaum riechenden, brennend schmeckenden und die Haut reizenden Stoff, den schon Lenoble (l. c.) bemerkt und als ätherisches Öl angesprochen hat. Die Blätter zeigen wohl beim Zerschneiden einen eigenartigen, aber nur sehr schwachen Geruch, welcher auch der durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Flüssigkeit eigen ist. Die letztere enthält in sehr geringen Mengen flüchtige Fettsäuren und Spuren eines indifferenten mit Äther ausschüttelbaren, festen Stoffes. Sehr bemerkenswert ist es, daß das Destillat ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduziert. Das deutet auf das Vorhandensein eines Aldehyds hin. Ich komme auf diesen Gegenstand noch unten zurück.

Von quantitativen Bestimmungen wurden folgende ausgeführt:

15,2946 g Trockensubstanz wurden mit siedendem Wasser erschöpft und der Auszug auf 500 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1,2 ccm Lauge (1 ccm = 0,02813 g KOH); Indikator: Phenolphthalein; Säuregehalt in Wasserstoffionen 0,019%. In 100 ccm wurde der Extrakt und die Extraktasche bestimmt; Menge des ersteren 1,5525 g, der letzteren 0,2309 g, somit Extrakt 50,75%, Extraktasche 7,54%. Weitere 100 ccm wurden mit Bleiessig auf 110 ccm gebracht, filtriert, der Bleiüberschuß mit trockener Soda beseitigt und nach nochmaligem Filtrieren in 25 ccm das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung nach Allihn bestimmt; gewogen 0,2160 g CuO entsprechend 0,0882 g Glukose (12,68%). Endlich wurden 100 ccm unter Zusatz von etwas HCl am Wasserbad zwei Stunden lang erhitzt, dann wurde so wie bei der vorausgehenden Bestimmung verfahren; gewogen 0,4430 g CuO; nach Abzug der der Glukose entsprechenden Menge CuO verbleiben für die Polysaccharide 0,2270 g CuO; daraus ergibt sich für die Polysaccharide als Glukosané berechnet 11,99%.

Von Stoffen, die im Wasser sehr wenig löslich sind, lassen sich zunächst phosphorsaurer und oxalsaurer Kalk nachweisen und zwar der erstere vorzugsweise im Wassergewebe, der letztere in den peripheren, chlorophyllhaltigen Gewebsteilen. Das Oxalat ist mikroskopisch im Assimilationsgewebe bald in vereinzelteten, bald in reichlich gehäuften Krystallen zu finden; es bildet langgestreckte Prismen oder große wetzsteinartige Formen. So kommt es auch in den Bastfasern vor, wo es schon Höhnel¹⁾ fand. Beide Salze lassen sich auch leicht makrochemisch in einem schwach salpetersauren Auszug des vorher mit Wasser extrahierten Materials nachweisen.

Stickstoffhaltige Stoffe sind in auffallend geringer Menge vorhanden.

2,4298 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4,0 ccm H₂SO₄ (1 ccm = 0,003153 g N), daher N = 0,52%.

Die Hauptmenge der in Wasser unlöslichen Stoffe sind Polysaccharide: Cellulose, Hemicellulosen, Pentosane u. dergl. Mit verdünnter heißer Salzsäure geht ein zur Gallertbildung neigendes, pektinartiges Kohlehydrat in ansehnlicher Menge in Lösung, das wahrscheinlich in der Pflanze als Kalkverbindung vorhanden ist. Einen ähnlichen Körper hat vor langer Zeit

¹⁾ Mikroskopie d. techn. verwendeten Faserstoffe 1887, S. 51.

Payen¹⁾ aus Kakteen (ebenfalls Succulenten) gewonnen und als pektinsäuren Kalk bezeichnet. Vermutlich bildet diese Substanz die Hauptmenge der in beträchtlicher Menge nachweisbaren Pentosane. Stärke ist weder makrochemisch noch mikroskopisch nachweisbar.

9,6117 g Trockensubstanz lieferten nach der Wender-Methode 1,7155 g Rohcellulose (einschließlich der Bastfasern); daher Rohcellulose 17,85%. 5,4915 g Trockensubstanz lieferten nach Tollens 0,4913 g Phloroglucid; Löslichkeitskorrektur für 500 ccm Filtrat 0,0052 g, somit im ganzen 0,4965 g; hievon in Alkohol lösliches Methylfurfurophloroglucid 0,0331 g; daraus Pentosan nach der Rechnungsweise von Tollens 7,44% und Methylpentosan nach Tollens und Mayer 1,01%.

Die Mineralstoffe (Asche) der Blätter bestehen zum allergrößten Teil aus Calcium und zwar entsprechend den reichlich vorhandenen organischen Säuren vorwiegend in Form des Carbonates; Kalium ist zwar in ansehnlicher Menge anwesend, tritt aber gegen das Calcium sehr zurück; Magnesium ist in erheblicher Quantität, Aluminium in kleiner Menge, Eisen auffallenderweise nur in Spuren nachweisbar; von Anionen ist Kieselsäure in geringer, PO_4 in beträchtlicher, SO_4 in sehr kleiner Menge, Cl nur in Spuren vorhanden; Jod, das sich nach Bustamante (l. c.) in der Pflanze vorfinden soll, konnte in 10 g Asche nicht nachgewiesen werden.

6,4895 g Trockensubstanz lieferten 0,8015 g Asche, entsprechend 12,35%.

Die folgende Tabelle soll ein beiläufiges Bild der chemischen Zusammensetzung der Agaveblätter geben:

Petrolätherauszug (Fett, Chlorophyll, Wachs)	1,03%
Ätherauszug (wachsartige Stoffe)	0,74%
Wasserauszug 50,75%	{ amorphes Kohlehydrat (als $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ berechn.) 12,00% Zucker (als Glukose berechnet) 12,68% Äpfelsäure (schätzungsweise) 8,00% freie Säure (in H-Ionen) 0,02% Extraktasche 7,54% sonstige, nicht näher qualifizierbare Stoffe, kleine Mengen Peptone, Aminosäuren usw.; aus der Differenz ungefähr . . . 10,00%

¹⁾ C. R. 1856, S. 769.

In indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe 47,48 %	}	Rohcellulose (inkl. Bastfasern)	17,85 %
		Pentosane	7,44 %
		Methylpentosane	1,01 %
		Pektin, Hemicellulosen, Oxalat etc. (aus der Differenz) ungefähr	13,00 %
		Mineralstoffe	-4,82 %
		Rohprotein (einschließlich der oben genann- ten löslichen N-haltigen Stoffe)	3,25 %

Wenn auch diese Werte zum großen Teil nur eine erste, grobe Annäherung an die Wahrheit darstellen, so kann man doch schon daraus erkennen, daß die Blätter der Agave zwar in mehreren Punkten mit gewöhnlichen grünen Laubblättern ungefähr übereinstimmen (im Gehalt an Rohcellulose, Pentosanen, an in Äther löslichen Stoffen und Asche, sowie in der chemischen Beschaffenheit der letzteren), daß aber in einigen anderen Punkten auffallende Abweichungen auftreten. Abgesehen von dem hohen Wassergehalt sind es, soviel ich sehen kann, folgende:

1. Hoher Gehalt an wasserlöslichen Stoffen,
2. hoher Gehalt an äpfelsaurem Kalk,
3. hoher Gehalt an Zucker,
4. beträchtlicher Prozentsatz pektinartiger Stoffe,
5. Armut an stickstoffhaltigen Körpern,
6. Mangel an Eisen.

Sind diese Eigentümlichkeiten für alle Succulenten charakteristisch? Diese Frage läßt sich vorläufig nur unvollständig beantworten.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist es wohl eine allgemeine Erscheinung, daß wasserreiche Gewebe an löslichen Stoffen relativ reich sind; man braucht nur an fleischige Wurzeln und Früchte, an heterotrophe Pflanzen und Gallen zu denken; es hängt dies wohl mit besonderen osmotischen Verhältnissen zusammen.

Den zweiten Punkt anlangend ist es eine langbekannte und oft bestätigte Tatsache, daß der Reichtum an Äpfelsäure bzw. deren Kalksalzen für alle Succulenten charakteristisch ist und mit deren speziellen Atmungsverhältnissen im Zusam-

menhang steht.¹⁾ Diese Verhältnisse sind auch physiologisch ziemlich aufgeklärt.

Nicht so sicher läßt sich der dritte Punkt in allgemeinerer Fassung aussprechen, da das einschlägige Tatsachenmaterial noch sehr dürftig ist. Immerhin finde ich bei Durchsicht der Literatur, daß in zwei systematisch einander und noch mehr der *Agave* fernstehenden Arten von Succulenten ein hoher Zuckergehalt gefunden wurde, nämlich von Buchner²⁾ in *Cereus flagelliformis* Mill. und von Mylius³⁾ in *Sedum acre* L. Das deutet wohl auf eine allgemeinere Erscheinung hin, umso mehr, als auch sonst bei sehr wasserreichen Pflanzen und Pflanzenteilen Reichtum an Zucker ein weitverbreitetes Phänomen ist.

Ganz ähnliches gilt auch für die pektinartigen Stoffe. Wie oben erwähnt hat sie Payen in einigen Kakteen gefunden; in saftigen Früchten und Rüben ist ihr Vorkommen sehr bekannt und zweifellos steht ihre Anwesenheit mit dem hohen Wassergehalt in Zusammenhang, wobei ihr Quellungsvermögen besonders in Betracht kommt.

Bezüglich des niedrigen Stickstoffgehaltes konnte ich in der Literatur keine Vergleichsdaten auffinden. Aber augenscheinlich hängt dieser mit der Ausbildung des Wassergewebes zusammen; das letztere ist sehr stickstoffarm, während das Assimilationsgewebe wahrscheinlich normalen Eiweißgehalt besitzt; der Mittelwert für das ganze Blatt fällt daher niedrig aus.

Was endlich den Mangel an Eisen betrifft, so ist der Eisengehalt in grünen Blättern sehr schwankend und es läßt sich über diese Erscheinung keine einigermaßen begründete Ansicht aussprechen, namentlich so lange nicht andere Succulenten in dieser Beziehung untersucht sind.

Noch eine Besonderheit der Succulenten, über die ich aber nur vermutungsweise sprechen kann, ist vielleicht in der

¹⁾ de Vries, botan. Zeitg. 1884, S. 337; Warburg, Untersuch. aus d. botan. Institut zu Tübingen 1886, S. 75; Aubert, C. R. 1891, S. 674 und *Recherches physiologiques sur les plantes grasses*. Thèse, Paris 1892.

²⁾ Repertorium d. Pharmazie 1836 S. 149.

³⁾ Archiv d. Pharmazie 1891 S. 97.

Anwesenheit von scharfen, flüchtigen Stoffen zu suchen. Es fällt mir nämlich auf, daß das mit Agave systematisch gar nicht verwandte *Sedum acre* auch einen solchen geruchlosen (oder wenig riechenden) scharfen Stoff enthält, und es ist nicht unmöglich, daß es sich hier um aldehydische Neben- oder Zwischenprodukte bei der respiratorischen Oxydation der Äpfelsäure handelt.

Zum Schlusse möchte ich — in Anbetracht der Kriegsverhältnisse — mit ein paar Worten auf die eingangs erwähnte praktische Verwertung des bei der Fasergewinnung abfallenden Teiles der Agaveblätter zurückkommen. Als Futtermittel ist dieses Produkt im frischen Zustande wegen seines brennenden Geschmackes nicht zu verwenden, wohl aber in getrocknetem. Sein Nährwert besteht in dem reichlichen Vorhandensein von Zucker und leichter abbaufähigen Polysacchariden, während Protein- und Fettgehalt sehr niedrig sind. Ein anderer Vorschlag wäre der, die Blätter vor der Verarbeitung zwischen Quetschwalzen auszupressen und den so erhaltenen Saft im Vakuum einzudicken, wobei, wie der Versuch zeigte, eine honigartig aussehende, angenehm säuerlich-süße, marmeladenartige Masse erhalten wird, die zum menschlichen Genuß verwendbar wäre.