

Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers.

Von
J. Reinke.

(Der Redaction zugegangen am 14. Februar 1882).

Es ist eine alltägliche Wahrnehmung, dass manche ausgepresste Pflanzensäfte beim Stehen an der Luft sich dunkel färben; in anderen Fällen können auch die Schnittflächen von Stengeln und Wurzeln, von Blättern und fleischigen Früchten an der Luft nach und nach einen bräunlichen Farbenton annehmen. Diese interessante und für das Verständniss der chemischen Eigenschaften lebender Pflanzenzellen wichtige Thatsache ist meines Wissens von der Physiologie noch nicht verwerthet worden.

Dass die in Rede stehende Erscheinung auf einer Oxydation gewisser, im Pflanzensaft enthaltener Substanzen durch den atmosphärischen Sauerstoff beruht, kann kaum irgendwelchem Zweifel unterworfen sein. Wenn man z. B. Kartoffelknollen zerreibt, so nehmen die obersten, an der Luft liegenden Schichten der zerriebenen Substanz alsbald eine röthliche Färbung an, und diese Rothfärbung kann man durch häufiges Umrühren leicht der ganzen Masse mittheilen. Presst man frisch zerriebene oder unzerkleinerte Kartoffeln aus, so zeigt der ablaufende Saft eine gelbe Farbe, und lässt man denselben in einem Becherglase der Luft ausgesetzt stehen, so färbt sich die oberste Schicht schnell röthlich, violett, endlich tief braun, und diese Verfärbung dringt von oben her allmählich zu den tieferen Schichten der Flüssigkeit hinab, der ganze

Saft nimmt zuletzt das Aussehen einer schwarz-braunen Tinte an. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den frischen Kartoffelsaft auf ein Filter giebt; die bald nur tropfenweise filtrirende Flüssigkeit ist schnell fast tintenschwarz gefärbt, weil die durch die Luft herabfallenden Tropfen sich rascher mit Sauerstoff zu sättigen vermögen. Andererseits kann man den Kartoffelsaft durch Luftabschluss, z. B. schon in einem enghalsigen, vollständig gefüllten Kolben längere Zeit unverfärbt erhalten.

Ferner verdient hervorgehoben zu werden, dass schwarz gewordener Kartoffelsaft nach längerem Stehen, wenn Fäulniss und Gährungen in demselben Platz gegriffen haben, sich wieder entfärbt, vielleicht ist hierbei der durch die oxydirende Wirkung der Luft gebildete Farbstoff wieder zum ursprünglichen Chromogen reducirt worden; lassen sich doch dunkel gewordene Pflanzensäfte durch geeignete Reductionsmittel, z. B. schweflige oder hydroschweflige Säure, wieder entfärben.

Noch empfindlicher gegen die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs verhält sich der Saft der Zuckerrübe, der völlig weissen Spielart von *Beta vulgaris*. Dieser Saft wird bei Berührung mit der Luft sogleich schmutzigeinroth, dann violettbraun, endlich fast schwarz.

Diese Thatsachen zeigen, dass in der lebenden Pflanzenzelle leicht oxydirbare Substanzen vorhanden sind, welche begierig atmosphärischen Sauerstoff anziehen und mit demselben Oxydationsprodukte bilden. Weil diese letzteren, durch ihre Dunkelfärbung leicht erkennbaren Körper innerhalb der unverletzten Zelle nicht vorkommen, so folgt daraus, dass entweder in den Zellen kein freier Sauerstoff vorhanden ist, oder dass neben diesen oxydirbaren Substanzen, andere, reducirende Körper vorkommen, welche die Oxydation der ersteren verhindern, oder aber dass im Protoplasma die Oxydation andere, ungefärbte Produkte liefert. Welcher von diesen drei denkbaren Faktoren das Farblosbleiben von Protoplasma und Zellsaft lebender Pflanzentheile bedingt, ist vor der Hand noch nicht zu entscheiden, vielleicht sind

mehrere dieser Umstände gemeinschaftlich wirksam; wir werden übrigens unten auf diese Frage zurückkommen. Beachtung verdient, dass die Schnittfläche einer mit dem Messer glatt durchschnittenen Zuckerrübe an der Luft sich lange farblos erhält, während das auf dem Reibeisen zerkleinerte Gewebe schnell röthliche, dann violette Färbung annimmt.

Ob die diesen Farbtönen zu Grunde liegenden oxydirbaren Chromogene ausschliesslich im Zellsaft oder ausschliesslich im Protoplasma gelöst enthalten sind, lässt sich an den kleinzelligen Geweben höherer Pflanzen nicht zur Entscheidung bringen. Wenn man aber junge, noch aus Protoplasma bestehende Fruchtkörper von *Aethalium septicum*, welche inwendig ebenso hellgelb gefärbt sind, wie an der Oberfläche, auspresst, so färbt sich das ablaufende Enchylema an der Luft schnell dunkel-rothbraun. Hier ist das Chromogen also sicher im Protoplasma enthalten, und noch evidenter tritt dies hervor an der von mir an anderer Stelle¹⁾ beschriebenen Blaufärbung anfangs völlig farbloser Flüssigkeitstropfen, welche auf der Oberfläche junger Fruchtkörper von *Aethalium* spontan hervortreten.

Aber wenn auch das Chromogen der Kartoffel und Zuckerrübe zum grossen Theile im Zellsaft enthalten sein mag, so wird es doch vermuthlich im Protoplasma der Zellen gebildet, um von da aus in den Saft Raum hinein zu diffundiren.

Der im Innern der meisten Pflanzenzellen dem Volumen nach überwiegende Zellsaft ist ein Secret des lebensthätigen Protoplasmaleibes der Zelle. Das Lumen junger Zellen in den Vegetationspunkten ist anfänglich von homogenem Protoplasma erfüllt, welches in seinem Inneren Zellsaft in Form von Vacuolen ausscheidet, welche unter allmählicher Vergrösserung schliesslich zu dem gemeinsamen, inneren Saft-Raume der Zelle zusammenfliessen. Wie die Bestandtheile des Harns in den Geweben des Thierkörpers gebildet und von ihnen ausgeschieden werden, so entstammen die Bestand-

¹⁾ Studien über das Protoplasma, S. 44.

theile des Zellsafts dem Protoplasma, wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass auch im Safttraum Störungen des chemischen Gleichgewichts und daher Umsetzungen vorkommen können. Insofern ist aber das Verhältniss vom Protoplasma zum Safttraum ein anderes wie dasjenige des Thierkörpers zur Harnblase, weil die in einer bestimmten Entwicklungsphase der Pflanze an den Zellsaft abgegebenen Substanzen in einer anderen Phase vom Protoplasma derselben oder anderer Zellen wieder zu Zwecken des Wachstums verbraucht werden können, wofür die vorübergehende Anhäufung von Zucker oder Asparagin im Zellsaft als Beispiel angeführt werden mag.

Die Wichtigkeit des Vorkommens der erwähnten leicht oxydirbaren Substanzen in physiologischer Hinsicht bedarf kaum der besonderen Hervorhebung. Wenn man sich mit dem Studium des Wesens der Oxydationsprozesse in der lebenden Pflanzenzelle beschäftigt, so ist eine der ersten hierbei sich aufdrängenden Fragen diese, ob in der Zelle Substanzen vorkommen, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft sich verbinden, ohne dass es für das Zustandekommen der Oxydation einer Mitwirkung des lebenden Protoplasma bedarf.

Um den in den oben geschilderten Vorgängen sich abspielenden Oxydationsprozessen näher treten zu können, ist die erste Vorbedingung die Isolirung jener leicht zersetzlichen Körper und die Ermittlung ihrer chemischen Constitution. Die Chancen zur Lösung dieser Aufgabe liegen nicht gerade günstig, die leichte Veränderlichkeit dieser Substanzen an der Luft lässt es von vornherein schwierig erscheinen, dieselben unzersetzt zu fassen. Immerhin fehlt es nicht an Anhaltspunkten, um daran Muthmassungen über die ungefähre Stellung dieser Körper im Systeme der Kohlenstoffchemie zu knüpfen.

Dass sie der aromatischen Reihe angehören, dürfte kaum zweifelhaft sein. Hier sind es wiederum die mehrfach hydroxylirten Benzolderivate, welche unsere spezielle Auf-

merksamkeit verdienen und von denen bereits manche der einfacher gebauten sich als ungemein leicht oxydirbar erweisen. Das Pyrogallol (Trioxybenzol) absorbirt in alkalischer Lösung begierig den Sauerstoff der Luft und zersetzt sich dabei in Kohlendioxyd, Essigsäure und einen braunen Körper von unbekannter Natur. Auch die Dioxybenzole (Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon) sind leicht oxydirbare Körper, ihr Methylderivat, das Orcin, färbt sich schon roth an der Luft. An Abkömmlinge der Anthrachinonreihe zu denken, liegt ebenfalls nahe, auch die Umwandlung von Indigweiss in Indigblau ist hierher zu ziehen, an sie wird speciell durch das Verhalten von *Boletus luridus* erinnert, dessen farbloses Gewebe auf einer Schnitt- oder Bruchfläche an der Luft sogleich eine blaue Farbe annimmt.¹⁾ Endlich giebt es eine Reihe von complicirter gebauten Pflanzenstoffen, die auch unzweifelhaft Benzolderivate sind, wenn gleich ihre Constitution noch nicht ermittelt wurde, und welche manche Analogien zur Verfärbung der Pflanzensäfte darbieten; ich nenne hier nur das Brasilin, dessen farblose wässerige Lösung an der Luft sich erst gelb, dann rothgelb färbt. Viele dieser aromatischen Verbindungen von höherem Moleculargewicht spalten bei ihren Zersetzungen Kohlendioxyd ab, auch Essigsäure und Ameisensäure werden öfters dabei gebildet. Für das Studium der regressiven Stoffmetamorphose in der Pflanze dürften solche Verbindungen, deren Verbreitung eine allgemeine zu sein scheint, ganz besonders in Betracht kommen.

Im Folgenden will ich über den Versuch berichten, welchen ich zur Isolirung der leicht oxydirbaren, die Verfärbung des Saftes von Zuckerrüben und Kartoffeln bedingenden Substanzen unternommen habe.

Wenn man in einem Probirröhrchen eine Probe des frischen, eben rothgefärbten Saftes der farblosen Zuckerrübe mit Aether durschüttelt, so trennt sich die Flüssigkeit

¹⁾ Schönbein (Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. I, S. 339 ff.) hält das Chromogen des *Boletus luridus* für identisch mit demjenigen des Guajakharzes.

in eine untere, farblose, wässrige Schicht und eine obere ätherische, welche den Farbstoff enthält, durch Eiweissgerinnsel aber und andere Beimengungen zu einer Gallerte erstarrt, welche zu viele Verunreinigungen enthält, als dass man daraus leicht eine reine Lösung des Farbstoffs erhalten könnte.

Versetzt man den Rübensaft mit Barytwasser, so entsteht ein sehr langsam sich absetzender, indigoblauer Niederschlag.

Durch Bleiessig wird aller Farbstoff und alles Chromogen ausgefällt; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verfärbt sich nicht mehr an der Luft. Der Niederschlag selbst ist anfangs von röthlich-weisser Farbe, beim Stehen an der Luft wird seine obere Schicht bald ziemlich dunkelblau. In Wasser aufgeschlemmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert derselbe ein fast farbloses Filtrat vom Schwefelblei. Dies Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether bis auf ein geringes Volumen abdestillirt, die restirende vollkommen farblose ätherische Lösung an der Luft in einem dunklen Schranke eingedunstet. Es bleibt hierbei eine anfangs farblose Flüssigkeit zurück, welche theilweise in ölartigen Tropfen an den Wänden der Glasschale emporsteigt. Indem diese Flüssigkeit zu wachsartiger Consistenz eintrocknet, färbt sie sich zunächst gelb, dann tief kirschroth mit einem mehr oder weniger deutlichen Stich in's Bräune. Ausserdem beobachtet man an den Wänden des Glases in einer bestimmten Zone die Ausscheidung von feinen, farblosen Krystallnadeln, welche an der Luft keine Farbe annehmen.

Wenn man den Rübensaft unmittelbar nach dem Auspressen im Wasserbade bis zum Coaguliren der Eiweissstoffe erwärmt, wobei seine rothe Farbe in eine bläulich-grüne übergeht, und denselben dann in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt, so erhält man beim Eindunsten des auch jetzt durchaus farblosen Aethers denselben kirschrothen Farbstoff, wie vorhin, als Rückstand; es fehlen nur die farblosen Krystallnadeln, in diesem Falle ist ausschliesslich die amorphe ölartige auch hier anfangs farblose und erst an der

Luft sich röthende Substanz vorhanden. Die Ausbeute dieser Substanz aus erwärmtem Rübensaft ist beträchtlicher, als aus nicht erwärmtem.

Ein ähnliches Ergebniss lieferte auch die Untersuchung der anderen Spielart von Beta, der rothen Runkelrübe, deren rother Farbstoff leicht löslich in Wasser, in Aether aber unlöslich ist. Der von der frisch zerriebenen Wurzel abgepresste rothe Saft wurde zunächst erwärmt, dann mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der vollkommen farblose Aether verdunstet: auch hierbei ward der dunkelrothe Farbstoff als Rückstand erhalten, zugleich waren aber einige wenige der oben erwähnten farblosen Krystallnadeln an der Wand des Glases ausgeschieden. Ein wesentlich anderes Bild bot jedoch der Rückstand dar, wenn der Saft der Runkelrübe vor der Fällung mit Bleiessig nicht erwärmt worden war. Dann waren nur Spuren des rothen Farbstoffs vorhanden, fast der ganze Rückstand bestand aus den farblosen Nadeln.

Aus diesen Thatsachen geht soviel mit Sicherheit hervor, dass in den Zellen der Zuckerrübe (beziehungsweise der Runkelrübe) ein durch Bleiessig fällbares Chromogen enthalten ist, welches in Wasser zwar löslich ist, demselben aber durch Aether entzogen werden kann. Weil der Sauerstoff der atmosphärischen Luft diese Substanz zu einem rothen Farbstoff zu oxydiren vermag, will ich dieselbe als *Rhodogen* bezeichnen. Die directe chemische Untersuchung des Rhodogens wird wegen seiner ungemein leichten Oxydirbarkeit besonderen Schwierigkeiten unterliegen. Merkwürdig ist sein Verhältniss zu den gleichfalls im Aetherauszuge des Rübensaftes vorkommenden farblosen, luftbeständigen Krystallen; ob dieses Verhältniss einen genetischen Zusammenhang beider Körper andeutet, muss vorläufig dahingestellt bleiben, mir ist dies bis jetzt aber noch nicht wahrscheinlich.

Zunächst mögen noch einige Eigenschaften des durch Oxydation aus dem Rhodogen entstehenden Farbstoffs, welcher der Kürze halber *Betaroth* genannt sei, in's Auge gefasst

werden. Derselbe ist im eingetrockneten Zustande unlöslich in Wasser, löst sich dagegen schon in kaltem Alkohol mit kirschrother Farbe, welche auf Zusatz von Alkalien blau wird; Kalilauge löst der Farbstoff mit schmutzig-blauer Färbung. Lässt man die alkoholische Lösung länger an der Luft stehen, so geht die Farbe durch weitere Oxydation zunächst in ein schmutziges Violett, dann in schwärzliches Braun über, ganz entsprechend der Verfärbung des frischen Rübensaftes. Auch das eingetrocknete Betaroth scheint mit der Zeit an der Luft eine ähnliche Veränderung zu erfahren. Barytwasser liefert mit dem in wässrigem Alkohol gelösten Betaroth einen blauen Niederschlag. Als eine Schicht von rhodogenhaltigem Aether auf Wasser gegossen wurde, ging beim Verdunsten des Aethers in das Wasser ein dunkelbrauner Farbstoff über, welcher offenbar eine höhere Oxydationsstufe als das Betaroth darstellte. Schüttelt man rhodogenhaltigen Aether mit etwas verdünntem Bleiessig, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag einer bläulich-weissen Bleiverbindung, die sich zunächst auf der Trennungsschicht des Aethers und Bleiessigs ansammelt und alsbald anfängt, sich im Bleiessig mit violetter Farbe zu lösen, die Lösung vollendet sich schnell auf Zusatz von ein Paar Tropfen Essigsäure. Beim Schütteln des rhodogenhaltigen Aethers mit Barytwasser entsteht ebenfalls ein bläulicher Niederschlag an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten. Bromwasser erzeugt, offenbar durch Oxydation, in der farblosen ätherischen Lösung eine Violett-färbung. Mit geeigneten Reduktionsmitteln gelingt es, eine alkoholische Lösung von Betaroth zu entfärben; hydro-schwefligsaures Zink (in wässriger Lösung) z. B. erzeugt darin einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft wieder röthlich färbt. Endlich sei noch erwähnt, dass die aus dem zersetzten Bleiessigniederschlag gewonnene ätherische Rhodogenlösung beim Eindunsten und beim Uebergang in den rothen Farbstoff stechend riechende Dämpfe entwickelte.

Die Farbe wie die übrigen Eigenschaften des Betaroths erinnerte mich sogleich an den bekannten Farbstoff der Wurzeln von *Anchusa tinctoria*, das Alkannaroth. Dieser

letztere Farbstoff besitzt ein charakteristisches Absorptionsspectrum mit drei deutlich unterscheidbaren Maximis¹⁾. Das eine Absorptionsband liegt zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E; das zweite zwischen den Linien E und b; das dritte zwischen den Linien b und F. Ich verglich zwei alkoholische Lösungen von Alkannaroth und Betaroth von annähernd gleicher Concentration, und bestimmte zunächst mit meinem Spectralapparat die Lage der Absorptionsbänder im Alkannaroth folgendermassen:

Band I. Wellenlänge 0,573—0,552.

« II. Wellenlänge 0,526—0,514.

« III. Wellenlänge 0,500—0,487.

Das Betaroth zeigte ebenfalls drei Absorptionsbänder, welche mit den soeben beschriebenen des Alkannaroths identische Lage besitzen. Bei weiterer Oxydation des Betaroths verschwindet der zweite Absorptionsstreif (im Grün).

Hieraus scheint mir zu folgen, dass das Betaroth in chemischer Hinsicht dem Alkannaroth ausserordentlich nahe steht, und in beiden Farbstoffen jedenfalls die gleiche Atomgruppe vorhanden ist, welche das charakteristische Spectrum derselben hervorruft. Einen Unterschied finde ich nur insofern, als das Alkannaroth an der Luft sich weniger leicht verändert, als das Betaroth. Hinzugefügt mag noch sein, dass auch das Alkannaroth durch hydroschweflige Säure zu einem farblosen Chromogen reducirt werden kann, welches an der Luft alsbald sich wieder röthet.

Durch diese Untersuchungen ist der Beweis erbracht, dass in den farblosen Zellen der Zuckerrübe ein isolirbarer, überaus leicht oxydabler, farbloser Körper vorhanden ist, welcher für sich allein, d. h. ohne die Mitwirkung des lebenden Protoplasma, das atmosphärische Sauerstoffmolekül, wenn man will durch Reduktion, zu

¹⁾ Das Spectrum des Alkannafarbstoffs ist bereits durch von Lepe beschrieben worden. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, S. 763

sprengen und sich damit zu einer gefärbten Substanz zu oxydiren vermag.

Im höchsten Grade beachtenswerth ist nun die Thatsache, dass die Schnittflächen von Rüben tagelang an der Luft sich farblos erhalten. Welche Erklärung gibt es dafür, dass in den lebenden Zellen kein Betaroth gebildet wird? Es hat den Anschein, dass hier ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem Verhalten lebender und getödteter Zellen hervortritt. Schon oben wurde darauf hingedeutet, dass möglicher Weise in der lebenden Zelle der Sauerstoff zum Rhodogen keinen Zutritt findet, doch erscheint mir dies als eine weniger naheliegende Möglichkeit. Für ebenso wenig wahrscheinlich halte ich es, dass eben oxydirte Rhodogenmoleküle im lebenden Protoplasma sogleich wieder reducirt werden sollten und dadurch eine Ansammlung von Betaroth verhindert würde. Mir scheint die dritte Alternative die nächstliegende zu sein, nämlich die, dass im lebenden Protoplasma der Zelle das Rhodogen eine viel energischere Oxydation erfährt als an der Luft, dass dort als Produkt der Oxydation nicht ein Farbstoff, sondern unter totaler Zertrümmerung des Rhodogenmoleküls etwa Kohlensäure, vielleicht Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure gebildet werden, von denen das Kohlendioxyd ausgeathmet werden mag. Nach den Untersuchungen von Carnelutti und Nasini¹⁾ entstehen bei der Oxydation des Alkannins (durch Brom in alkalischer Lösung oder durch Salpetersäure) Oxalsäure und Bernsteinsäure²⁾.

Endlich hebe ich noch einmal den Umstand hervor, dass die Ausbeute an Rhodogen viel beträchtlicher ist, wenn man den Rübensaft zunächst bis zur Coagulation der Eiweissstoffe (auf etwa 80°) erwärmt, als wenn man ihn frisch mit Bleiessig fällt. Sollte durch das Erwärmen die Abspaltung von Rhodogenmolekülen aus einer anderen Verbindung be-

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1880, S. 1514.

²⁾ Daran, dass eine im Protoplasma enthaltene Substanz mit grösserer Affinität zum Sauerstoff die Oxydation des Rhodogens nicht zu Stande kommen lasse, ist bei der leichten Oxydirbarkeit desselben wohl nicht zu denken.

schleunigt sein, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in gemässigerem Tempo zersetzt? — — —

Die Isolirung des Chromogens der Kartoffelknollen ist mir nicht in befriedigender Weise gelungen; immerhin wurden aber bei der bezüglichen Untersuchung einige Beobachtungen gewonnen, deren Mittheilung nicht ohne Interesse sein dürfte.

Schon am Eingange ward erwähnt, dass frischer Kartoffelsaft von der Oberfläche aus unter Verfärbung sich oxydirt; nimmt man die oberste, dunkel-gefärbte Flüssigkeitsschicht mit der Pipette fort, so erneuert sich die dunkle Färbung schnell. Unter dem Abschluss einer Oelschicht hält sich der Saft länger farblos, schliesslich tritt aber auch hier eine Oxydationsschicht auf, indem offenbar Sauerstoff aus dem Oel in das Wasser hineindiffundirt. Redueirende Substanzen, wie schweflige und hydroschweflige Säure entfärben den an der Luft tintenartig gewordenen Saft zu einer nur noch schwach bläulich schimmernden Flüssigkeit.

Fällt man frisch ausgepressten Kartoffelsaft mit Bleiessig aus, so wird das anfangs fast farblos vom Bleiessigniederschlage ablaufende Filtrat beim Stehen an der Luft bläulich tintenartig. Der Bleiessigniederschlag wurde in Wasser aufgeschlemmt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, das vom Schwefelblei ablaufende gelb-braune Filtrat (welches beim Stehen an der Luft schwärzlich wurde) mit Aether ausgeschüttelt. Der durch Abdestilliren und Eindunsten des Aethers erhaltene Rückstand war farblos, verfärbte sich aber nicht beim Stehen an der Luft; in Wasser aufgenommen, gab derselbe mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung.

Ein Zusatz von Säuren und Alkalien verändert die Beschaffenheit des Kartoffelsaftes derartig, dass die Schwärzung desselben an der Luft unterbleibt. Versetzt man eine Portion bereits röthlich gewordenen Saftes mit Natronlauge, so wird derselbe klar und nimmt eine dunkel-goldgelbe Färbung an, welche beim Stehen an der Luft sich nicht weiter verändert. Danach kann Pyrogallol das Chromogen des Kartoffel-

saftes nicht sein. Essigsäure und Salzsäure geben mit dem Saft einen weissen Niederschlag, von dem man ein klares, meist röthlich-gelbes Filtrat erhält. Wird Kartoffelsaft mit Essigsäure behandelt und die von dem entstehenden Niederschlage abfiltrirte klare Flüssigkeit mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, so erhält man einen reichlichen, weissen Niederschlag; wird dieser letztere abfiltrirt, das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure längere Zeit erwärmt, so bleibt es klar: aus diesem Versuche scheint die Abwesenheit gepaarter Aetherschwefelsäuren im Kartoffelsaft zu folgen.

Eine Portion Kartoffelsaft wurde ferner mit Salzsäure aufgeköcht, filtrirt, der Destillation unterworfen; im Destillate erzeugte Bromwasser keine Trübung: Abwesenheit von Phenol.

Eine fernere Portion von Saft wurde im Wasserbade bis zur Coagulation der Eiweissstoffe erwärmt, das klare, aber braune Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der farblose Aether abdestillirt und eingedunstet. Der sehr geringe Rückstand war völlig farblos und theilweise krystallinisch, ein Theil desselben löste sich in kaltem Wasser, diese Lösung gab mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung. Der im Wasser unlösliche Rückstand erwies sich als sublimirbar und entwickelte, namentlich beim Erwärmen, einen starken Geruch nach Vanille. Da nun Scheibler¹⁾ Vanillin im Rübenroh Zucker nachgewiesen hat — auch mir ist bei Verarbeitung des Rübensaftes mehrfach ein Vanillegeruch aufgefallen —, so liegt es nahe, dass die Kartoffel ebenso wie die Zuckerrübe Vanillin in geringer Menge enthält.

Endlich wurden verschiedene Quantitäten Kartoffelsaft mit Salzsäure aufgeköcht, filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Im Rückstande des Aethers bildeten sich grosse farblose Krystalle, bald Tafeln, bald Nadeln in einer röthlichen Mutterlauge; aus dieser letzteren schieden sich in mehreren Fällen noch eigenthümliche gelbliche Sphärokrystalle aus. Während die letzteren in kaltem Wasser sich unlöslich

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1880, S. 335.

erwiesen, lösten die grösseren Nadeln und Tafeln sich leicht darin auf. Diese wässrige Lösung reducirte in grosser Verdünnung alkalische Silberlösung wie Fehling'sche Lösung. Eine Spur von Eisenchlorid färbte sie tief smaragd-grün, dazu gefügtes Ammoniumcarbonat violett, im Ueberschuss braun-roth.

Diese wässrige Flüssigkeit war hellgelb gefärbt und besass saure Reaktion. Dieselbe wurde nunmehr mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, wobei sie sich braun färbte mit violetter Fluorescenz, und dann wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Der aus dem Aether erhaltene geringe Rückstand wurde mit kaltem Wasser behandelt, dasselbe färbte sich jetzt nicht auf Zusatz von Eisenchlorid. Ward dann die braune alkalische Flüssigkeit von Neuem mit Salzsäure angesäuert (wobei sie sogleich wieder hellgelb wurde) und mit Aether ausgeschüttelt, so gab der im Wasser aufgenommene Aetherrückstand mit Eisenchlorid wieder eine prachtvolle Grünfärbung.

Die hier zuletzt erwähnte, durch Salzsäure aus dem Kartoffelsaft freigemachte, interessante Substanz zeichnet sich also aus durch ihre leichte Löslichkeit in Aether und kaltem Wasser, durch ihr energisches Reduktionsvermögen, durch ihre prägnanten Farbenreaktionen gegen Eisenchlorid und Alkalien. Alle diese Eigenschaften theilt unsere Substanz mit dem Brenzcatechin, auch ist sie sublimirbar wie dieses. Dennoch kann der beschriebene, aus der Kartoffel erhaltene Körper kein Brenzcatechin sein. Durch E. Preusse¹⁾ ist der Nachweis geführt worden, dass Brenzcatechin aus alkalischer wässriger Lösung durch Aether sich ausschütteln lässt, und dieser Forscher zeigte zugleich, dass die von Gorup-Besanez²⁾ in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* aufgefundene und wegen ihrer sonstigen Reaktionen für Brenzcatechin erklärte Substanz aus alkalischer Lösung durch Aether nicht aufgenommen wird, daher nicht Brenzcatechin sein kann. Ebenso wenig konnte Preusse sowohl im

¹⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. II, S. 324.

²⁾ Neues Repertorium für Pharmacie, Bd. 21, 1872, S. 109.

Kino als in herbstlich verfärbten Blättern von *Aesculus* Brenzcatechin nachweisen, sodass die Bildung desselben in der Pflanze für mindestens sehr zweifelhaft gelten muss.

Vermuthlich ist die beschriebene, in ihren Reaktionen mit dem Brenzcatechin übereinstimmende Substanz der Kartoffeln identisch mit dem von Gorup-Besanez in den Blättern von *Ampelopsis* aufgefundenen Körper. Preusse ist geneigt, den letzteren für Protocatechusäure oder irgend eine Gerbsäure zu halten. Die bezügliche Substanz aus Kartoffeln kann aber schwerlich Protocatechusäure sein, da sie in 3 bis 5 mm langen, in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Prismen krystallisirt, während die Protocatechusäure in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Dass unser Körper eine Säure ist, dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, sein Verhalten gegen Natriumcarbonat und Aether spricht schon entschieden dafür. Unter den bekannten aromatischen Säuren entspricht ihren Reaktionen nach die Hydrokaffeesäure am meisten der fraglichen Substanz aus Kartoffeln. Hoffentlich gelingt es mir, mit der Zeit die für eine Analyse ausreichende Menge davon zu sammeln.

Aehnlich wie der Kartoffelsaft verfärbt sich auch der Saft aus den Knollen von *Dahlia variabilis* an der Luft. Wird derselbe frisch mit Salzsäure aufgeköcht, so erhält man ein goldgelbes Filtrat, das an Aether einen harzartigen gelben Syrup mit eingestreuten Krystallen abgibt, welche letztere in kaltem Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung färbt sich mit einigen Tropfen Eisenchlorid intensiv dunkelgrün, auf Zusatz einer Spur von Ammoniumcarbonat erst violett, dann schwärzlich, bei einem Ueberschuss des Alkali braunroth. Ebenso erweist sich die Lösung als stark reducirend. Es ist also offenbar in den Knollen von *Dahlia* die gleiche, leicht oxydirbare Substanz enthalten wie in den Kartoffeln.

Eine Portion abgepresstes Enchylema von *Aethalium septicum* wurde mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, der

Aether abdestillirt und verdunstet. Es restirt ein amorpher, gelber Rückstand, der mit kaltem Wasser ausgezogen wurde; die schwach gelblich gefärbte, wässerige Lösung gab mit ein Paar Tropfen von höchst verdünntem Eisenchlorid eine schwache, aber deutlich grüne Färbung, die sich auf Zusatz von Ammoniumcarbonat in helles Rothbraun verwandelte. Hiernach scheinen auch im *Aethalium septicum* Spuren der zuletzt erwähnten Verbindung vorzukommen.

Saft aus zerriebenen Wurzeln von *Daucus Carota* wurde ebenfalls nach Zusatz von Salzsäure aufgeköcht, filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess als Rückstand ein braungelbes, in Wasser unlösliches Harz mit eingestreuten Sphärokrystallen und farblosen Nadeln. Die letzteren erwiesen sich löslich in kaltem Wasser, ihre Lösung reducirte alkalische Silberlösung beim Erwärmen höchst intensiv unter Abscheidung eines Silberspiegels am Glase; mit Eisenchlorid versetzt, färbte sie sich aber nicht grün, sondern bräunlich, welche Färbung auf Zusatz von Ammoniumcarbonat in ein helles Gelb überging. Der aus Wasser krystallisirte, immer noch durch syrupöse Substanzen verunreinigte Körper sublimirte schon bei mässigem Erwärmen unter Entwicklung eines stechenden, zum Husten reizenden Geruchs. Da aber das an den Wänden des Glasrohres abgesetzte Sublimat nur rein weiss, nicht blau gefärbt war, so kann Hydrochinon hier nicht vorliegen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen liefern, worauf es mir zunächst allein ankam, das übereinstimmende Ergebniss, dass in den Geweben von Pflanzen sehr verschiedener Familien leicht oxydirbare Substanzen vorkommen, welche wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehören. Dass diesen Substanzen eine nicht unwesentliche Function im Stoffwechsel zufällt, dürfte kaum zweifelhaft sein. Der Quantität nach treten sie zwar gegen andere Bestandtheile zurück, und es wird sehr mühevoller und zeitraubenden Arbeiten bedürfen, um nur ihre chemische Constitution genau festzustellen, weil man hierfür gewaltige Massen wird in

Arbeit nehmen müssen. Allein gerade derartige, in geringer Menge vorhandene Substanzen fordern das Interesse des Physiologen heraus, weil sie vermuthlich zu jenen wichtigen Mittelgliedern der Stoffwechselprocesse gehören, welche als solche niemals zu grösserer Anhäufung gelangen, ohne deren Kenntniss und Feststellung aber von einem wirklichen Verstehen der Stoffwechselbewegungen nicht die Rede sein kann. Die in Bezug auf die erwähnten Körper nächstliegende Hypothese ist wohl diese, dass sie in physiologischer Hinsicht der regressiven Reihe angehören, vielleicht aus der Spaltung von Eiweisstoffen direkt oder durch Synthese von Spaltungsprodukten entstanden sind; ferner liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen ihnen und den Funktionen der Athmung zu muthmassen.

In Bezug auf diesen letzten Punkt mag noch eine kurze Bemerkung gestattet sein, indem ich mir vorbehalte, an anderer Stelle ausführlich darauf zurückzukommen. Wenn in der lebenden Zelle z. B. das Rhodogen eine Oxydation bis zu Kohlendioxyd und Wasser erfahren und ersteres im Athmungsprozess entweichen sollte — so würde man sich vorstellen können, dass die ganze Athmung der Zuckerrübe in dieser Oxydation des Rhodogens bestehe und andere, beim Athmungsprozess verschwindende Stoffe, wie Zucker, nur indirect zur Neubildung von Rhodogen verbraucht würden. Allein als die nächstliegende erscheint mir diese Annahme nicht. Ich glaube, es liegt noch keine Veranlassung vor, an der direkten Oxydation von Kohlehydraten durch aufgenommenen Sauerstoff zu zweifeln; nur ist eine solche Oxydation kaum vorstellbar ohne vorherige Activirung des Sauerstoffs. Indem nun das Rhodogen das O_2 -Molecül spaltet (reducirt) und mit den einen O_1 sich verbindet, kann es das andere O_1 disponibel machen zur Ausführung anderweitiger, energischer Oxydationen. Das Rhodogen vermöchte somit als Oxydationsmittel analog zu wirken, wie Hoppe-Seyler es für den atomistischen Wasserstoff nachgewiesen hat, und es gestattet die von diesem Forscher vertretene Theorie der physiologischen Oxydation eine Erweiterung, wenn man die

Fähigkeit, den Sauerstoff zu activiren, ausser dem nascirenden Wasserstoff auch gewissen, den molecularen Sauerstoff reducirenden Kohlenstoffverbindungen beilegt. Damit gelangt man zu einem Princip der Oxydation, welches der weitesten Anwendung fähig ist.

Beachtenswerth ist endlich noch der Umstand, dass die Knollen und Wurzeln von Beta, Daucus, Solanum, Dahlia verschiedene reducirende Substanzen enthalten, welche physiologisch einander vertreten dürften und auch chemisch in gewissen Eigenschaften einander nahe stehen. Es steht dies im Einklang mit der Thatsache, dass die verschiedenen Pflanzenspecies eine beinahe unbegrenzte Mannigfaltigkeit von chemisch unterscheidbaren Substanzen in den Prozessen ihres Stoffwechsels hervorbringen. Dennoch dürfen wir wohl annehmen, dass viele dieser Pflanzenstoffe eine physiologische Einheit repräsentiren, dass sie der Ausdruck analoger Stoffbewegungen sind, und die Aufgabe der Physiologie muss es sein, in der Vielheit dieser Stoffe die ihrer Entstehung zu Grunde liegende Einheit zu erkennen.