

Über die Bildung von Acetaldehyd bei der anaeroben Atmung der Pappelblüten.

Von

S. Kostytschew, E. Hübbenet und A. Scheloumoff.

(Der Redaktion zugegangen am 10. Dezember 1912.)

Die Atmungsenergie der Pappelblüten ist sehr groß; dies läßt sich u. a. dadurch erkennen, daß die Temperatur der im Haufen liegenden frisch gesammelten Blüten sofort auf etwa 35° — 40° steigt. Die Menge der oxydierenden Agenzien und der aktivierten Sauerstoff enthaltenden Verbindungen muß also in Pappelblüten sehr beträchtlich sein.

Die vorliegenden Erfahrungen deuten darauf hin, daß die anaerobe Atmung derjenigen Pflanzen und Pflanzenteile, welche bei Sauerstoffzutritt eine starke oxydierende Tätigkeit entfalten, mit der typischen alkoholischen Gärung nicht identisch ist. So hat M. Hahn¹⁾ schon längst dargetan, daß die anaerobe Glykolyse im Preßsaft aus den Blütenständen von *Arum maculatum* ohne Alkoholbildung erfolgt. Palladin und Kostytschew²⁾ haben gefunden, daß bei der anaeroben Atmung der durch Erfrieren getöteten etiolierten Bohnenkeimlinge das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ der Gleichung der alkoholischen Gärung nicht entspricht. Sowohl Arumblüten, als Bohnenkeimlinge zeichnen sich bekanntlich durch eine stark ausgeprägte oxydierende Tätigkeit aus.

Die vorstehend erwähnten Untersuchungen wurden mit getöteten Pflanzen ausgeführt; aus derselben Arbeit von Palladin und Kostytschew ist aber ersichtlich, daß die anaerobe Atmung getöteter Objekte mit derjenigen der lebenden Pflanzen nicht immer identisch ist. Auf Grund dieser Ergebnisse war es von Interesse, das Wesen der anaeroben Atmung von lebenden Pappelblüten zu erforschen. In unseren Versuchen

¹⁾ M. Hahn, Chemische Berichte, Bd. 33, S. 3555 (1900).

²⁾ Palladin u. Kostytschew, Diese Zeitschr., Bd. 48, S. 214 (1906).

wurde das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ der frisch gesammelten Blüten von *Populus balsamifera* bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden beträchtliche Mengen von Blüten in geräumige Gefäße hineingetan und im Wasserstoffstrome belassen. Der Alkohol sowie andere flüchtige Produkte der Gärung wurden in Kühlern mit Schlangenrohr zurückgehalten: für die CO_2 -Bestimmungen verwendeten wir Geisslersche Apparate. Nach Beendigung der Wasserstoffdurchleitung wurde das Versuchsmaterial mit dem Inhalt des Kühlers vereinigt, mit destilliertem Wasser versetzt und für die Alkoholbestimmung verwendet. Nach wiederholten Destillationen wurde ein Enddestillat von etwa 50 ccm erhalten. Die quantitative Alkoholbestimmung wurde durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes ausgeführt. Da nun frische Pappelblüten immer eine geringe, aber dennoch nicht zu unterschätzende Alkoholmenge enthalten,¹⁾ so wurde immer der Alkoholgehalt der Kontrollportion bestimmt und bei Berechnung des Verhältnisses $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ berücksichtigt. Es ergab sich außerdem, daß sämtliche Destillate der bei Sauerstoffabschluß belassenen Blüten Acetaldehyd enthalten: letzterer wurde in Form von Bisulfitverbindung abgeschieden;²⁾ in einigen Fällen wurde die Bisulfitverbindung zerlegt und der Acetaldehyd durch Darstellung von p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen. In Kontrollportionen haben wir höchstens nur Spuren der Aldehydreaktionen wahrgenommen; das spezifische Gewicht der Destillate von Kontrollportionen veränderte sich nicht nach der Abscheidung von Aldehyd. Die Versuche ergaben folgende Resultate.

A. Männliche Blüten.

I.

3 Portionen zu je 365 g. Portion A wurde sofort für die Alkoholbestimmung verwendet, Portionen B und C wurden 17 Stunden im Wasserstoffstrome bei 21° — 23° belassen.

¹⁾ Bereits Berthelot wies nach (Comptes rendus Bd. 128, S. 1366), daß in vielen Samenpflanzen bei guter Aeration geringe Alkoholmengen vorhanden sind.

²⁾ Vgl. Kostytschew und Hübbernet, Diese Zeitschrift Bd. 79, S. 363 (1912).

Portion A. $C_2H_5OH = 0,087$ g.

Portion B. $CO_2 = 1,142$ g.

Das Destillat gab folgende Reaktionen:

Mit fuchsinschwefliger Säure rote Färbung.

Mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin blaue Färbung.

Diese Probe liefert nur mit Acetaldehyd positives Resultat.

Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entwickelt sich der charakteristische Geruch von Benzoesäureäthylester. Die quantitative Alkoholbestimmung ergab:

C_2H_5OH , berechnet vor der Abscheidung von Aldehyd 0,543 g.

C_2H_5OH , nach » » » » » 0,509

$$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 37.$$

Portion C. $CO_2 = 0,683$ g.

Das Destillat gab dieselben Reaktionen, wie bei B.

C_2H_5OH , berechnet vor der Abscheidung von Aldehyd 0,493 g.

C_2H_5OH , nach » » » » » 0,464

$$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 55.$$

II.

Drei Portionen zu je 277 g. Portion A wurde sofort für die Alkoholbestimmung verwendet. Portionen B und C wurden 13 Stunden im Wasserstoffstrome belassen. Die Destillate der Versuchsportionen gaben dieselben Reaktionen, wie im vorstehenden Versuche. Temp. 21—23°.

Portion A. $C_2H_5OH = 0,143$ g.

Portion B. $CO_2 = 0,570$ g.

C_2H_5OH , berechnet vor der Abscheidung von Aldehyd 0,415 g.

C_2H_5OH , nach » » » » » 0,350

$$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 36.$$

Portion C. $CO_2 = 0,516$ g.

C_2H_5OH , berechnet vor der Abscheidung von Aldehyd 0,435 g.

C_2H_5OH , nach » » » » » 0,401

$$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 50.$$

Die Bisulfitverbindung der Portion B wurde mit Natriumcarbonat zerlegt, die Lösung abdestilliert und das Destillat mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Es bildete sich sofort der krystallinische Niederschlag von Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, welcher nach dem Umkrystallisieren aus 35%igem Alkohol den richtigen Schmelzpunkt $128,5^{\circ}$ zeigte. Für die Analyse war die Menge der Substanz unzureichend, die Identifizierung wurde jedoch durch Mischprobe ausgeführt. Nach Zusatz von reinem Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon ist der Schmelzpunkt der Mischung gleich $128,5^{\circ}$ geblieben.

B. Weibliche Blüten.

I.

Zwei Portionen zu je 417 g. Portion A wurde sofort für die Alkoholbestimmung verwendet, Portion B wurde 15 Stunden im Wasserstoffstrome belassen. Temp. $21-23^{\circ}$.

Portion A. $C_2H_5OH = 0,212$ g.

Portion B. $CO_2 = 0,951$ g.

Das Destillat gab dieselben Reaktionen, wie in Versuchen mit männlichen Blüten. Die quantitative Alkoholbestimmung ergab:

C_2H_5OH vor der Abscheidung von Aldehyd 0,854 g

» nach » » » » 0,715 g

$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 53.$

II.

Drei Portionen zu je 333 g. Portion A wurde sofort für die Alkoholbestimmung verwendet, Portionen B und C wurden 15 Stunden im Wasserstoffstrome belassen. Temp. $21,5^{\circ}-23^{\circ}$.

Portion A. $C_2H_5OH = 0,168$ g.

Portion B. $CO_2 = 1,024$ g.

C_2H_5OH vor der Abscheidung von Aldehyd 0,669 g

» nach » » » » 0,526 g

$CO_2 : C_2H_5OH = 100 : 35.$

Portion C. $CO_2 = 0,719$ g.

tative Bestimmungen der Bilanz der Zuckerspaltung beantwortet werden: diese Bestimmungen beabsichtigen wir im nächsten Frühjahr auszuführen; bisher liegt nur ein Rekognoszierungsversuch vor, der folgendes interessante Resultat lieferte. Der Zuckergehalt der Pappelblüten ist gering; nach der 20stündigen Anaerobiose wird der Zucker beinahe vollkommen verbraucht.

300 g Pappelblüten wurden mit kochendem Wasser extrahiert; der Extrakt und das Waschwasser wurden für die Zuckerbestimmung (nach Lehmann) verwendet. Gleichzeitig wurden 300 g Pappelblüten in ein geräumiges Gefäß hineingetan und 20 Stunden im Wasserstoffstrom belassen, dann ebenfalls für die Zuckerbestimmung verwendet. Der Zucker wurde als Traubenzucker berechnet.

Kontrollportion 1,380 g Zucker.

Versuchsportion 0,165 g »

Nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure ist die Menge der CuO reduzierenden Stoffe in beiden Portionen unverändert geblieben.

Wenn wir annehmen, daß der CO_2 -Überschuß nicht aus Zucker gebildet wird, so lassen sich die in unseren Versuchen wahrgenommenen Schwankungen von CO_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dadurch erklären, daß der geringe Zuckervorrat der Blüten nach mehr oder weniger kurzer Zeit vollkommen verbraucht wurde. Je länger die Anaerobiose bei Abwesenheit von Zucker dauerte, desto größer kann der CO_2 -Überschuß sein. Das Blühen der Pappel erfolgt bekanntlich vor der Entfaltung der Blätter: das Atmungsmaterial wird also den Blüten durch die Leitungsbahnen des Holzkörpers zugeführt und zum größten Teil sofort verbraucht; es ist also einleuchtend, daß der Zuckervorrat in den Blüten nicht groß sein kann. Deswegen bilden die Pappelblüten ein sehr günstiges Objekt für die Erforschung des »gemischten Typus« der anaeroben Atmung, wo zugleich alkoholische Gärung und anderweitige Spaltungsvorgänge eingeleitet werden.

Was nun die Bildungsweise von Acetaldehyd anbelangt, so ist auf Grund der Untersuchungen über die Bildung und

den Verbrauch von Acetaldehyd bei der alkoholischen Hefegärung¹⁾ die Annahme nicht ganz unwahrscheinlich, daß die Produktion von Acetaldehyd bei der anaeroben Atmung der Pappelblüten mit der Zuckerspaltung durch Zymase im Zusammenhange steht. Da Pappelblüten eine beträchtliche Menge von oxydierenden «Fermenten» und vom labil gebundenen Sauerstoff enthalten, so könnte hierdurch der aktive (an Reduktasen gebundene) Wasserstoff oxydiert und folglich die Reduktion von Acetaldehyd zu Äthylalkohol teilweise gehemmt werden.

¹⁾ S. Kostytschew. Diese Zeitschrift, Bd. 79, S. 130 (1912).
S. Kostytschew und E. Hübbernet, ebenda S. 359.